



DICTIONNAIRE  
DE CHIMIE  
PURE ET APPLIQUÉE

COMPRENANT :

LA CHIMIE ORGANIQUE ET INORGANIQUE  
LA CHIMIE APPLIQUÉE A L'INDUSTRIE, A L'AGRICULTURE ET AUX ARTS  
LA CHIMIE ANALYTIQUE, LA CHIMIE PHYSIQUE ET LA MINÉRALOGIE

PAR AD. WURTZ

Membre de l'Institut (Académie des sciences)

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

J. Bouis — E. Caventou — Ph. de Clermont — H. Debray — P.-P. Dehérain  
M. Delafontaine — Ch. Friedel — A. Gautier  
E. Grimaux — P. Hautefeuille — E. Kopp — Ch. Lauth — F. Le Blanc  
A. Naquet — G. Salet — P. Schutzenberger — L. Troost  
et Ed. Willm.

-----  
1<sup>er</sup> FASCICULE

FEUILLES 1 A 40  
-----

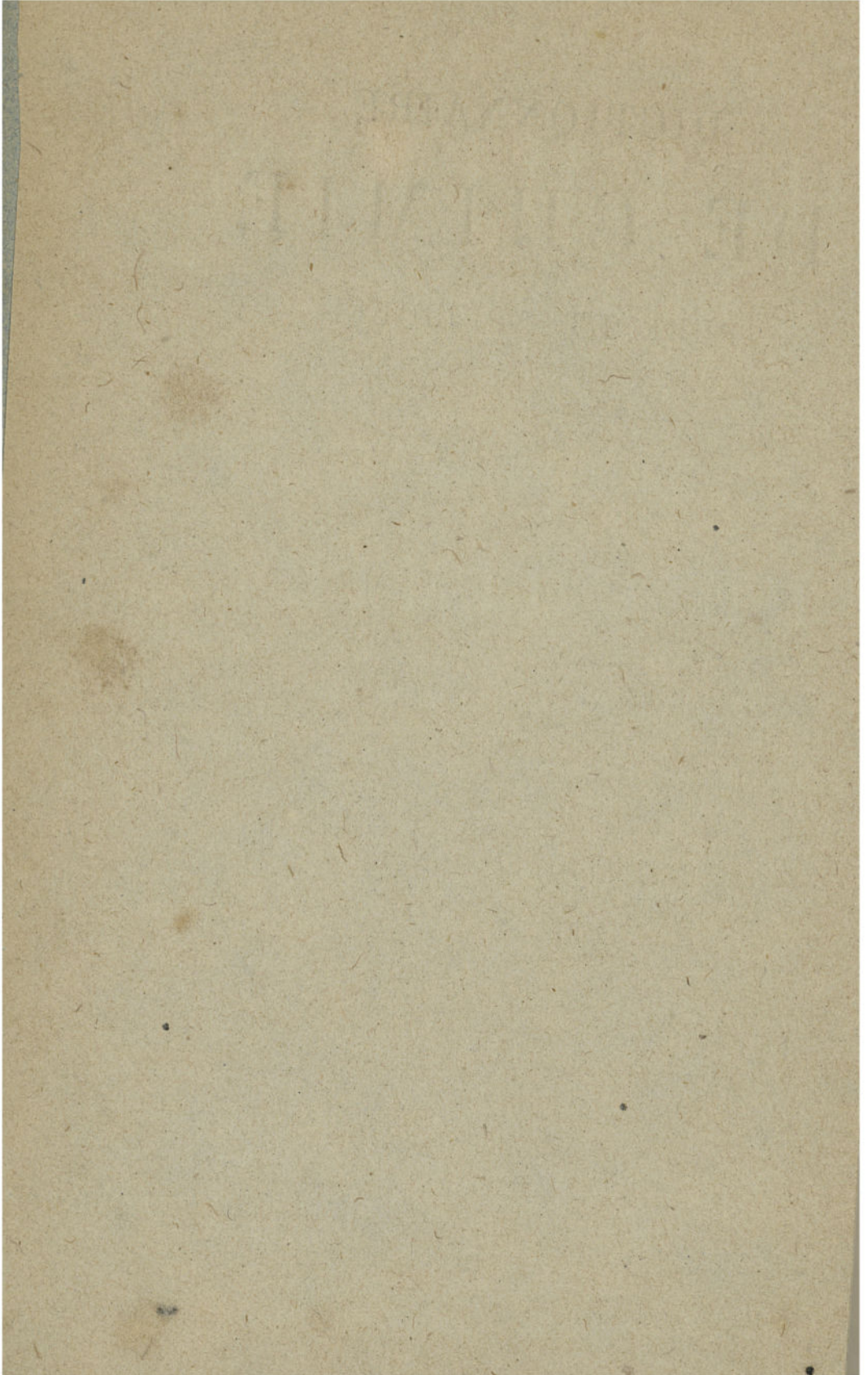
PARIS

LIBRAIRIE DE L. HACHETTE ET C<sup>ie</sup>

77, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 77

—  
1868  
-----  





DICIONNAIRE  
DE CHIMIE  
PURE ET APPLIQUÉE







# DICTIONNAIRE DE CHIMIE

PURE ET APPLIQUÉE

COMPRENANT :

LA CHIMIE ORGANIQUE ET INORGANIQUE  
LA CHIMIE APPLIQUÉE A L'INDUSTRIE, A L'AGRICULTURE ET AUX ARTS  
LA CHIMIE ANALYTIQUE, LA CHIMIE PHYSIQUE ET LA MINÉRALOGIE

PAR A. D. WURTZ

Membre de l'Institut (Académie des sciences)

AVEC LA COLLABORATION DE MM.

J. Bouis — E. Caventou — Ph. de Clermont — H. Debray — P.-P. Dehérain  
M. Delafontaine. — Ch. Friedel  
A. Gautier — E. Grimaux — P. Hautefeuille — E. Kopp — Ch. Lauth — F. Le Blanc  
A. Naquet — G. Salet — P. Schutzenberger — L. Troost  
et Ed. Willm.

PARIS

LIBRAIRIE DE L. HACHETTE ET C<sup>ie</sup>

77, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 77

—  
1868

Droits de propriété et de traduction réservés

*Exclu du p<sup>o</sup>*

BIBLIOTHÈQUE DE L'USTL
SGN 1777



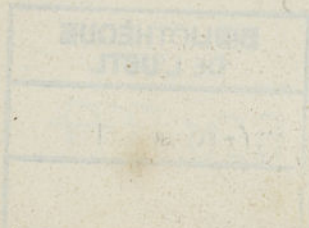
DE CHIMIE  
PARTICULIERE

PAR M. MURIN

PAR M. MURIN

PARIS

LIBRAIRIE DE M. HACHETTE ET C.





## AVERTISSEMENT DES ÉDITEURS

---

L'ouvrage que nous offrons aujourd'hui au public n'est pas, à proprement parler, un Dictionnaire, c'est-à-dire un vocabulaire contenant des mots et des définitions. C'est un recueil de monographies plus ou moins étendues, ayant trait aux divers objets dont s'occupe la chimie et faites par des auteurs spéciaux et compétents sous une direction unique.

La forme alphabétique, qui facilite si singulièrement les recherches, a permis de confier à chacun des collaborateurs un sujet défini qui lui est familier; tout article de plus de quinze lignes est signé.

On a cherché à donner à l'ouvrage, à défaut de l'unité de plan qu'un dictionnaire ne saurait présenter, une grande unité de rédaction. Ainsi les idées générales, aussi bien que le mode de notation et la valeur des symboles, sont uniques : M. WURTZ a exposé, aux articles ATOMIQUE (THÉORIE) et ATOMICITÉ, le système chimique adopté dans le Dictionnaire, et l'on trouvera, à l'article ATOMIQUES (POIDS), une liste des symboles des corps simples avec leurs valeurs relatives; ce sont celles dont on se sert généralement aujourd'hui.

On a rapporté les dérivés communs de deux substances à l'une ou à l'autre de celles-ci, suivant une règle qui s'est imposée comme la plus commode sinon comme la plus logique :

Avec chaque MÉTAL se trouvent traités les sels minéraux de ce métal et un seul sel carboné, le carbonate. Si le métal donne des acides métalliques (acides chromique, antimonieux, etc.), les sels de ces acides sont décrits avec le métal de l'acide;

Chaque ACIDE INORGANIQUE est accompagné de généralités sur ses sels;

Avec les BASES ORGANIQUES et les ALCOOLS (moins ceux qui appartiennent à la série grasse alcools méthylique, éthylique, etc.) : se trouvent leurs dérivés organiques et inorganiques ;

Avec les ALCOOLS de la série grasse, leurs éthers inorganiques seulement ;

Avec les ACIDES ORGANIQUES, leurs sels métalliques et leurs dérivés méthylique, éthylique, etc.

Du reste, des renvois établissent de nombreux rapprochements entre les articles. Lorsqu'un même sujet a été traité sous deux points de vue différents par deux collaborateurs, les deux articles ne sont pas confondus et le titre est répété.

Enfin l'on emploie, pour désigner les faces cristallines, la notation française, dont les principes sont exposés à l'article CRISTALLOGRAPHIE.

L. HACHETTE & C<sup>IE</sup>





## LISTE DES COLLABORATEURS

---

ADOLPHE WURTZ. . . . . **A. W.**

Jules BOUIS. . . . .	<b>J. B.</b>	P. HAUTEFEUILLE . . . . .	<b>P. H.</b>
Eugène CAVENTOU. . . . .	<b>E. C.</b>	Émile KOPP. . . . .	<b>E. K.</b>
Ph. de CLERMONT. . . . .	<b>Ph. de C.</b>	Charles LAUTH. . . . .	<b>Ch. L.</b>
Henry DEBRAY. . . . .	<b>H. D.</b>	Félix LE BLANC. . . . .	<b>Fx. L.</b>
P.-P. DEHÉRAIN. . . . .	<b>P.-P. D.</b>	Alfred NAQUET. . . . .	<b>A. N.</b>
M. DELAFONTAINE. . . . .	<b>M. D.</b>	Georges SALET. . . . .	<b>G. S.</b>
Charles FRIEDEL. . . . .	<b>C. F.</b>	P. SCHUTZENBERGER . . . . .	<b>P. S.</b>
Armand GAUTIER . . . . .	<b>A. G.</b>	Louis TROOST. . . . .	<b>L. T.</b>
Édouard GRIMAUX . . . . .	<b>E. G.</b>	Edmond WILLM. . . . .	<b>E. W.</b>

FRIEDEL et SALET. . . . . **F. et S.**

---

LISTE DES COLLABORATEURS

Table with 2 columns: Name and Address. The text is mirrored and difficult to read, but appears to list names and their corresponding locations.

NOM	ADRESSE
A. W.	...
P. D.	...
E. A.	...
G. J.	...
H. S.	...
A. K.	...
G. B.	...
P. S.	...
L. T.	...
F. W.	...



# DICTIONNAIRE DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

## A

### ABICHITE.

**ABICHITE.** — Voyez APHANÈSE.

**ABIÉTINE** (du mot *abies*, sapin). [Cailliot, *Journ. de Pharm.*, juillet 1830, t. XVI, p. 436.] — Cailliot désigne sous ce nom un corps cristallin, neutre, qu'il prépare en traitant par l'alcool absolu le résidu de la distillation de la térébenthine de Strasbourg ou du Canada, avec de l'eau. Par l'évaporation spontanée, il se dépose un mélange d'abiétine et d'acide abiétique; le mélange sec est traité par une solution bouillante de carbonate de potassium; on décante le liquide, et le résidu, délayé dans 30 fois son poids d'eau, abandonne à ce véhicule l'abiétate de potassium, tandis que l'abiétine reste insoluble.

Elle se présente en pyramides allongées, à base rectangulaire, inodores, insipides, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool surtout à chaud, dans l'éther, l'huile de naphte, l'acide acétique cristallisable; elle se dépose cristallisée de ces solutions. — Sous l'influence de la chaleur, elle fond en un liquide incolore, de consistance huileuse, et se prend par refroidissement en une masse blanche, opaque, non cristallisée. — Les alcalis caustiques ne l'attaquent pas.

CH. L.

**ABIÉTIQUE (ACIDE).** — On connaît sous ce nom plusieurs corps, l'un décrit par Baup [*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXXI, p. 108], qui l'extrait du *Pinus abies*: ce sont des tables carrées solubles dans 7,5 p. d'alcool de 88 cent. à 14°; un autre obtenu par Cailliot en décomposant l'abiétate de potassium par un acide; le précipité recueilli est purifié par l'ammoniaque bouillante [Cailliot, *loc. cit.* — Voyez ABIÉTINE]. C'est un corps cristallisé, soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses; ces solutions sont acides. A 55° cet acide devient mou et transparent: il forme avec les bases des sels qui se comportent comme les autres sels des acides résineux. — Le sel de baryum renferme pour 153,2 de baryte (une molécule), 382 d'acide abiétique.

Enfin, récemment, L. Maly a publié un travail complet sur l'acide abiétique et a fait connaître exactement sa nature. [*Journ. für prakt.*

### ABIÉTIQUE.

*Chem.*, t. XCVI, p. 145. — *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXXIX, p. 94, et t. CXXXII, p. 249. — *Répt. de Chim. pure*, 1862, p. 443. — *Bull. de la Soc. chim.*, 1864, t. I, p. 380, 1865, t. III, p. 297, et 1866, t. VI, p. 143.] On le prépare aisément en faisant digérer pendant quelque temps de la colophane concassée avec de l'alcool à 70° centésimaux, et épuisant le résidu avec de l'alcool à 90°: la solution alcoolique est précipitée par l'eau, et la masse résineuse que l'on obtient ainsi est abandonnée à elle-même jusqu'à ce qu'elle se soit transformée partiellement en cristaux: on purifie ceux-ci par des lavages à l'alcool froid et par une nouvelle cristallisation dans l'alcool.

L'acide abiétique a pour composition  $C^{14}H^{64}O^5$ ; la colophane est l'anhydride de cet acide: aussi l'emploi d'un alcool faible est-il indispensable dans sa préparation.

**Propriétés.** — L'acide abiétique cristallise facilement et souvent en cristaux assez beaux (lamelles pyramidales à 5 facettes), lorsqu'on le précipite incomplètement par l'eau, de ses solutions alcooliques. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'alcool méthylique. Il fond à 165°, sans perdre d'eau: à une température plus élevée il se colore en se décomposant.

C'est un acide bibasique: Maly a fait connaître la plupart de ses sels, qu'il prépare soit directement au moyen de l'acide en solution alcoolique et des carbonates métalliques, soit par double décomposition. Ce sont des corps amorphes, généralement floconneux, peu ou point solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool. — L'acide chlorhydrique gazeux, réagissant sur une solution alcoolique de cet acide, donne naissance à l'acide *sylvique* et à l'acide *sylvinique*. — L'acide sulfurique concentré dissout l'acide abiétique et forme avec lui, après un contact de 24 heures, un acide conjugué; les sels de ce nouvel acide sont incristallisables; le sel de baryum est insoluble dans l'alcool. — Le chlore sec transforme à froid l'acide abiétique en acide *dichlorabiétique*, fusible



à 124°. — La potasse caustique le transforme en propionate de potassium. — L'amalgame de sodium attaque, à chaud, sa solution alcoolique et produit un nouvel acide, qui ne diffère de l'acide abiétique que par deux molécules d'hydrogène en plus : c'est l'acide *hydrabiétique*  $C^{24}H^{68}O^5$  (voyez ce mot). — L'éther *abiétique* peut être obtenu par l'action de l'iodeur d'éthyle sur l'abiétate d'argent; insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, facilement soluble dans l'éther. — Un mélange de glycérine et d'une solution alcoolique d'acide abiétique abandonne, après quinze jours, des gouttelettes huileuses qui se prennent en cristaux et qui ont pour composition  $C^{53}H^{76}O^8$  (glycérine abiétique?). — Le perchlorure de phosphore réagit déjà à froid sur l'acide abiétique : si l'on distille le produit de la réaction, il passe d'abord de l'oxychlorure de phosphore, puis des hydrocarbures dont le point d'ébullition varie de 295° à 350°, qui renferment tous 44 atomes de carbone et 60, 58, 56... atomes d'hydrogène, et auxquels Maly a donné le nom d'*abiétés*.

Les travaux de Maly établissent que l'acide abiétique est différent des acides *pinique* et *pimarique*, ainsi que de l'acide *sylvique* de Siwert : ils prouvent, de plus, qu'il est identique avec l'acide *sylvique* de Unverdorben, Trommsdorff, Rose, etc. CH. L.

**ABRAZITE.** — Voyez GISMONDINE.

**ABSINTHE (ESSENCE D').** —  $C^{10}H^{16}O$ .

L'essence d'absinthe brute est un liquide d'un vert foncé, qu'on peut, suivant Gladstone, séparer en trois produits : un hydrocarbure analogue à l'essence de térébenthine, une huile bleue qui se rencontre dans plusieurs autres essences, enfin une huile oxygénée; on obtient cette dernière pure et incolore en rectifiant l'huile brute à plusieurs reprises sur de la chaux vive.

C'est une substance d'une odeur pénétrante, d'une saveur brûlante.

Sa densité = 0,973 à 24°. Densité de vapeur = 5,3.

Point d'ébullition : 205°.

Elle dévie à droite le plan de polarisation.

Les lessives alcalines ne l'attaquent pas; la chaux potassée l'altère profondément, par voie sèche : la masse noircit; une partie de l'essence distille inaltérée.

L'acide sulfurique la dissout à froid avec coloration; il ne se forme pas de corps conjugué.

L'acide nitrique la résinifie.

Distillée plusieurs fois sur l'acide phosphorique anhydre, et traitée à la fin par du potassium, l'essence perd les éléments de l'eau et donne naissance à un carbure d'hydrogène  $C^{10}H^{14}$ , dont l'odeur rappelle celle du camphogène. Il est possible que ces deux corps soient identiques.

[F. Leblanc. — *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XVI, p. 333. — Gladstone, *Journ. of the Chem. Soc.*, janv. 1864, 2<sup>e</sup> sér., t. II, p. 1, et *Bull. de la Soc. chim.*, 1864, t. II, p. 288.]

C'est en partie à l'essence d'absinthe que la liqueur connue sous le nom d'absinthe doit son parfum. L'action qu'exerce cette liqueur sur l'économie, a été l'objet de récentes discussions devant l'Académie. Suivant Marcé et Decaisne, l'absinthe est un poison énergique, agissant spécialement sur le système nerveux.

Suivant Deschamps et Pécholier, elle n'exerce sur l'économie d'autre action que celle qu'exercerait tout autre alcoolique.

**ABSINTHINE** (amer d'absinthe). — On prépare cette substance en épuisant les feuilles d'absinthe desséchée par de l'alcool à 85°, évaporant l'extrait à consistance de sirop et reprenant par l'éther; on traite par l'éther tant que ce solvant présente une saveur amère.

Après évaporation de l'éther, on lave le résidu avec une eau légèrement ammoniacale, qui enlève une certaine quantité de résine; on fait digérer l'absinthe non dissoute avec de l'acide chlorhydrique faible, on lave à l'eau; on reprend par l'alcool, on ajoute de l'acétate de plomb tant qu'il se forme un précipité; puis après filtration et séparation de l'excès de plomb au moyen de l'hydrogène sulfuré, on abandonne dans un lieu chaud la solution alcoolique préalablement étendue d'un peu d'eau. L'absinthe se dépose alors sous forme de gouttes résineuses, qui se transforment à la longue en une masse cristalline.

Légère odeur d'absinthe; saveur très-amère; peu soluble dans l'eau, un peu plus dans l'éther, très-soluble dans l'alcool; elle se dissout aussi dans l'acide acétique, l'ammoniacale, la potasse. Elle se charbonne par l'action de la chaleur, en répandant des vapeurs âcres. L'acide sulfurique concentré la dissout avec une couleur jaune rougeâtre, devenant promptement bleue; l'eau précipite alors une substance verte, sans amertume, soluble dans l'alcool avec une couleur jaune, et se déposant de la solution alcoolique avec une couleur bleue.

Luck donne à l'absinthe la formule



[Mein., *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. VIII, p. 61.

— Luck, *ibid.*, t. LXXVIII, p. 87.] — CH. L.

**ABSORPTION DES GAZ PAR LES LIQUIDES.** — Lorsqu'un gaz est en contact avec un liquide, il peut se combiner avec lui ou s'y dissoudre : dans les deux cas il y a *absorption*.

La quantité de gaz absorbé par dissolution simple varie avec la nature du liquide et du gaz, la pression de celui-ci et la température. On peut la calculer facilement à l'aide de ces deux dernières données expérimentales, et d'un coefficient variable avec la température, particulier à chaque gaz et à chaque liquide, qu'on appelle coefficient d'absorption et qui exprime le rapport du volume du gaz dissous (1) à celui du liquide.

Henry de Manchester a remarqué le premier (1803) que lorsqu'on augmente ou qu'on diminue la pression, les quantités *pondérables* de gaz dissous augmentent ou diminuent proportionnellement; ce qu'on peut exprimer d'une autre façon, en disant que le volume du gaz absorbé — évalué à la pression du gaz restant — est indépendant de cette pression. Il résulte de cette loi, qui est vérifiée dans tous les cas de dissolution *simple*, et pour tous les gaz qui suivent la loi de Mariotte, que le coefficient d'absorption est lui-même indépendant de la pression.

Lorsque plusieurs gaz sont en contact avec un même liquide, chaque gaz est absorbé comme s'il était seul, son volume étant évalué à la pression qui appartient à ce gaz dans le mélange. Cette *pression partielle* est à la pression totale comme le volume du gaz considéré est à celui du mélange dans les mêmes conditions (Dalton, 1805).

Les lois de Henry et de Dalton conduisent aux expressions suivantes :

*Cas d'un seul gaz.*  $\alpha$  coefficient d'absorption. P pression du gaz resté en contact avec le liquide (2).  $\Delta$  poids du litre de ce gaz.  $h$  volume du liquide.  $x$  volume du gaz dissous, ramené à la pression P et à la température de zéro.  $p$  poids de ce volume.

$$x = h\alpha, \quad p = h\alpha \frac{\Delta P}{760}.$$

*Cas de plusieurs gaz.*  $\alpha, \alpha', \alpha'', \dots$  coefficients d'absorption. P pression totale après l'absorption (2).  $n, n', n'', \dots$  proportion volumétrique de chaque

(1) Volume réduit à zéro.

(2) Corrigée de la tension du liquide.



gaz dans le mélange, après l'absorption.  $\Delta, \Delta', \Delta'', \dots$  poids du litre de ces gaz.  $x, x', x'', \dots$  volumes des gaz dissous, ramenés à la pression P et à la température de zéro.  $p, p', p'', \dots$  poids de ces volumes.

$$x = h\alpha n, \quad x' = h\alpha' n', \quad \dots \quad p = h\alpha n \frac{\Delta P}{760},$$

$$p' = h\alpha' n' \frac{\Delta' P}{760}, \dots$$

Voici les coefficients d'absorption des différents gaz dans l'eau et dans l'alcool, d'après les travaux de Bunsen et de Carius [*Méthodes Gazom.*, par R. Bunsen, trad. franç., 1858].

COEFFICIENTS D'ABSORPTION

Calculés pour 0, +10°, +15°, +20°, d'après les expériences de Bunsen.

Azote dans l'eau.....	}	0	0,020
		+ 10	0,016
		+ 15	0,015
Azote dans l'alcool.....	}	0	0,126
		+ 10	0,123
		+ 15	0,121
Hydrogène dans l'eau.....	}	0	0,0193
		+ 10	0,0193
		+ 15	0,0193
Hydrogène dans l'alcool.....	}	0	0,069
		+ 10	0,068
		+ 15	0,067
Éthyle dans l'eau.....	}	0	0,0315
		+ 10	0,0235
		+ 15	0,0215
Oxyde de carbone dans l'eau.....	}	0	0,033
		+ 10	0,026
		+ 15	0,024
Oxyde de carbone dans l'alcool.....	}	0	0,2044
		+ 10	0,2044
		+ 15	0,2044
Gaz des marais dans l'eau.....	}	0	0,0545
		+ 10	0,044
		+ 15	0,039
Gaz des marais dans l'alcool.....	}	0	0,5226
		+ 10	0,495
		+ 15	0,483
Méthyle dans l'eau.....	}	0	0,087
		+ 10	0,060
		+ 15	0,051
Éthylène dans l'eau.....	}	0	0,256
		+ 10	0,184
		+ 15	0,1615
Éthylène dans l'alcool.....	}	0	3,595
		+ 10	3,086
		+ 15	2,8825
Acide carbonique dans l'eau.....	}	0	1,797
		+ 10	1,185
		+ 15	1,002
Acide carbonique dans l'alcool.....	}	0	4,329
		+ 10	3,514
		+ 15	3,199
Oxygène dans l'eau [d'après l'analyse de l'air dissous dans l'eau].....	}	0	0,041
		+ 10	0,0325
		+ 15	0,030
Oxygène dans l'alcool [Carius].....	}	0	0,284
		+ 10	0,284
		+ 15	0,284

Protoxyde d'azote dans l'eau.....	}	0	1,305
		+ 10	0,920
		+ 15	0,778
Protoxyde d'azote dans l'alcool.....	}	0	4,178
		+ 10	3,541
		+ 15	3,268
Bioxyde d'azote dans l'alcool.....	}	0	3,025
		+ 20	0,316
		+ 10	0,286
Hydrogène sulfuré dans l'alcool [Schonfeld et Carius].....	}	+ 15	0,275
		+ 20	0,266
		0	17,9
Hydrogène sulfuré dans l'eau [Schonfeld et Carius].....	}	+ 10	12,0
		+ 15	9,5
		+ 20	7,4
Acide sulfureux dans l'alcool [Schonfeld et Carius].....	}	0	4,37
		+ 10	3,6
		+ 15	3,2
Acide sulfureux dans l'eau [Schonfeld et Carius].....	}	+ 20	2,9
		0	328
		+ 10	190
Ammoniaque dans l'eau [Carius].....	}	+ 15	144
		+ 20	114
		0	80
Air atmosphérique [en quantité illimitée].....	}	+ 10	57
		+ 15	47
		+ 20	39
Air atmosphérique [en quantité illimitée].....	}	0	1050
		+ 10	812
		+ 15	727
Air atmosphérique [en quantité illimitée].....	}	+ 20	654
		0	0,025
		+ 10	0,0195
Air atmosphérique [en quantité illimitée].....	}	+ 15	0,018
		+ 20	0,017

ANALYSE ABSORPTIOMÉTRIQUE. — On peut parfois déterminer la composition quantitative d'un mélange gazeux à l'aide de simples opérations absorptiométriques. Si l'on connaît, par exemple, les coefficients d'absorption de deux gaz en présence, il suffit de mesurer un certain volume du mélange, et de le mettre en contact avec une quantité de liquide insuffisante pour en absorber tout entier l'un des éléments; en lisant le résidu gazeux après l'absorption, on aura toutes les données nécessaires pour calculer la composition du mélange primitif.

Soit V le volume du gaz avant l'absorption, réduit à zéro et à la pression 1 (1);

Soit V' le volume du résidu réduit aussi à zéro et à la pression 1;

Soient  $\alpha$  et  $\alpha'$  les coefficients d'absorption et  $x$  et  $y$  les proportions en volume des deux gaz en présence;

Soit  $h$  le volume du liquide. Posons  $V' + \alpha h = A$

et  $V' + \alpha' h = B$ ; le rapport  $\frac{x}{y}$  sera donné par la formule

$$\frac{x}{y} = \frac{V - B}{A - V} \frac{A}{B} \quad (2).$$

(1) On l'obtient en multipliant le volume à  $t^\circ$  et à la pression P par  $P \frac{273}{273 + t}$

(2) En effet, soient  $x'$  et  $y'$  les volumes réduits de la partie non absorbée de chacun des deux gaz, V' est égal à  $x' + y'$ , et les pressions partielles des deux gaz sont  $\frac{x'}{V'}$ ,  $\frac{y'}{V'}$ , pour une pression totale = 1. La partie absorbée du premier gaz possède le volume  $\alpha h$  à la pression  $\frac{x'}{V'}$ , c'est-à-dire  $\frac{x'}{V'} \alpha h$  à la pression 1; le volume total du premier gaz, réduit à zéro et à la pression 1, est donc  $x = x' + \frac{x'}{V'} \alpha h$ ; égalité dont on tire  $\frac{x'}{V'} = \frac{x}{V' + \alpha h}$ .

On a de même  $\frac{y'}{V'} = \frac{y}{V' + \alpha' h}$  pour la pression partielle du second gaz; et comme ces deux pressions en s'ajoutant donnent la pression 1,  $1 = \frac{x}{V' + \alpha h} + \frac{y}{V' + \alpha' h}$ .



On remarque, à la seule inspection de cette formule, que l'absorption des mélanges gazeux n'a pas lieu selon une loi simple; ceux-ci en effet n'ont pas, à proprement parler, de coefficient d'absorption, puisque le volume relatif du liquide absorbant intervient pour modifier la quantité dont ce coefficient est l'expression; de là une des applications les plus importantes de l'analyse absorptiométrique. Supposons qu'on mette en contact avec une même quantité de liquide, et à la même température, des quantités très-diverses d'un gaz composé, et qu'on calcule à chaque opération le coefficient d'absorption comme pour un gaz unique. Si le gaz n'est pas un mélange, on trouvera des nombres identiques; dans le cas contraire, et à moins que les gaz mélangés n'aient, à la température donnée, le même coefficient, les nombres différeront avec la quantité de gaz employée. L'on peut ainsi trancher une question que l'analyse eudiométrique laisse souvent irrésolue, à savoir: si un gaz donné est un mélange ou une combinaison. Lorsque les gaz mélangés ont des coefficients connus, on peut calculer l'égalité  $\frac{V - B}{A - V} \cdot \frac{A}{B} = \frac{x}{y}$ . = const. à laquelle leur absorption doit satisfaire.

Les déterminations absorptiométriques se font dans les appareils spéciaux de Bunsen, de Carrius, etc., ou plus simplement et avec une approximation suffisante, dans un large tube barométrique retourné sur le mercure et dans lequel on introduit le gaz et le liquide. On recouvre la surface du bain de mercure d'une très-légère couche d'acide sulfurique pour empêcher toute rentrée d'air par capillarité, puis on abandonne l'appareil, dans une pièce où la température varie peu, pendant une journée ou deux; il ne reste plus qu'à lire le résidu gazeux à la façon ordinaire.

— Voyez ANALYSE EUDIOMÉTRIQUE.

G. S.

**ABSORPTION (SPECTRE D').** — Voir ANALYSE SPECTRALE.

**ACACINE.** — On donne quelquefois ce nom à la gomme arabique pure, provenant de certaines sortes d'acacia.

**ACADIOLITHE.** — Voyez CHABASIE.

**ACAJOU (gomme).** — C'est la gomme qui s'écoule du tronc de l'*Anacardium occidentale*. — Substance jaunâtre, à reflets irisés, souvent remplie de bulles d'air; elle s'attache aux dents quand on la mastique; très-difficilement soluble dans l'eau; la solution n'est précipitée ni par le borax ni par le sulfate de fer. D'après Trommsdorff, c'est un mélange de gomme ordinaire et de bassorine.

On a donné le même nom à la gomme du bois d'acajou, et enfin à une substance contenue dans les noix du *Phytolophas macrocarpa*.

**ACAJOU (RESINE D').** — Se trouve dans le péricarpe des noix d'acajou, d'où elle a été extraite par Stædeler; cette résine paraît être un mélange d'acide anacardique, de cardol et de quelques autres substances.

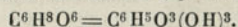
**ACAROÏDE (RÉSINE).** [Laugier, *Ann. de Chim.*, t. LXXIV, p. 265.] — C'est la gomme qui s'écoule du *Xanthorrhæa hastilis* (famille des Liliacées). — Résine jaune-rougâtre, très-friable, d'une odeur balsamique et d'un goût astringent; elle fond à une basse température, en répandant une odeur analogue à celle du baume de Tolu; chauffée sur une lame de platine, elle brûle avec une flamme fuligineuse; soumise à la distillation,

d'autre part on avait avant l'absorption  $1 = \frac{x}{V} + \frac{y}{V}$ ; en réunissant les deux équations, il vient

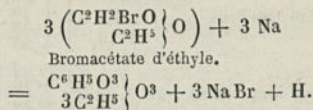
$$\frac{x}{y} = \frac{[(V' + a'h) - V]}{[V - (V' + a'h)]} \cdot \frac{(V' + ah)}{(V' + a'h)}$$

elle se décompose en donnant naissance à de la benzine, du cinnamène, du phénol, de l'acide benzoïque et de l'acide cinnamique. — Insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et les alcalis avec une couleur brune; la solution alcaline renferme du cinnamate et du benzoate. — L'acide nitrique l'attaque déjà à froid, et la transforme en acide picrique; selon Stenhouse, ce moyen de préparer l'acide picrique est très-avantageux. [Stenhouse, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LVII, p. 84.] CH. L.

**ACÉCONITIQUE (ACIDE).** [Ad. Baeyer, *Journ. für prakt. Chem.*, t. XCIII, p. 223 (1864). — *Bull. de la Soc. chim.*, 1865, t. IV, p. 193.]

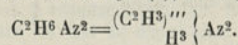


Lorsqu'on fait agir à chaud le sodium sur l'éther bromacétique, il se forme une masse visqueuse, brune, qui noircit à l'air et se décompose; en la distillant dans le vide, il passe vers 200° un liquide composé des éthers de l'acide acéconitique, et de l'acide citracétique. En saponifiant ce mélange par l'eau de baryte, et traitant les sels par l'eau, on sépare l'acéconitate de baryum, fort peu soluble, du citracétate qui se dissout aisément. M. Baeyer représente la formation de l'acide acéconitique par l'équation

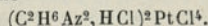


L'acide acéconitique cristallise en mamelons; il est soluble dans l'éther; soumis à l'action de la chaleur, il fond et brûle en laissant un résidu charbonneux; chauffé dans un tube, il donne un sublimé cristallin; il est tribasique; il donne un précipité grenu avec l'azotate d'argent, et des précipités blancs avec l'azotate mercurieux et avec l'acétate de plomb. Cet acide présente la même composition que l'acide carballylique, obtenu à l'aide du tricyanure d'allyle par M. Simpson, et par l'action de l'hydrogène naissant sur l'acide acéconitique. (Dessaignes, Kekulé.) Peut-être l'acide acéconitique et l'acide carballylique sont-ils identiques. E. G.

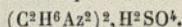
**ACÉDIAMINE.** [Strecker, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, nouv. série, t. XXVII, p. 321 (1858), *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LII, p. 507.]



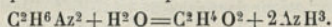
On ne connaît que deux sels de cette amine: M. Strecker a obtenu le chlorhydrate, en chauffant l'acétamide dans un courant de gaz chlorhydrique sec; il reste dans la cornue un mélange de sel ammoniac et de chlorhydrate d'acédiamine. — Le chloroplatinate d'acédiamine est représenté par la formule



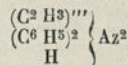
Le sulfate d'acédiamine forme à l'état de purcté des paillettes nacrées qui renferment



Lorsqu'on veut déplacer cette amine de ses sels par une base plus forte, elle se dédouble en ammoniacque et acide acétique:



M. W. Hofmann appelle l'acédiamine *éthényldiamine*. Il a obtenu le dérivé diphénylé

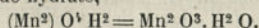


en chauffant de l'aniline, de l'acide acétique et du perchlorure de phosphore. [Compt. rend.,



t. LXII, p. 729; *Bull. de la Soc. chim.*, 1866, t. VI, p. 163-165.] E. G.

**ACERDESE.** Min. [Syn. *Manganite*.] — Oxyde manganique hydraté,



L'acérde se présente à l'état cristallisé, fibreux ou massif. Elle est d'un gris foncé, presque noir et possède quelquefois un aspect très-brillant. *Formes habituelles* : Prismes cannelés à 4 ou à 8 faces appartenant au type orthorhombique et terminés par la base, par un biseau [a<sup>2</sup>] ou par des pyramides surbaissées (fig. 1). *Car.* : L'acérde dégage de l'eau dans le tube fermé; chauffée avec l'acide chlorhydrique, elle met du chlore en liberté; elle ne fond pas au chalumeau; donne avec la soude une masse verte qui bleuit par le refroidissement, et avec le borax, à la flamme d'oxydation, un verre violet-améthyste. Dureté 4. Fragile. Poussière brune. Densité 4,2 — 4,4.

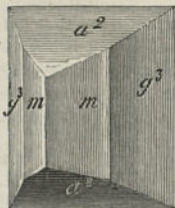


Fig. 1.

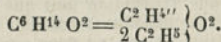
Clivages g<sup>1</sup> très-facile, m facile. *Différences* : Le dégagement d'eau et la couleur de la poussière la distinguent de la *pyrolusite*. — Voyez MANGANÈSE. F. et S.

$$m : m = 99^{\circ} 40,$$

$$a^2 : a^2 = 114^{\circ} 19.$$

Clivages g<sup>1</sup> très-facile, m facile. *Différences* : Le dégagement d'eau et la couleur de la poussière la distinguent de la *pyrolusite*. — Voyez MANGANÈSE. F. et S.

#### ACÉTAL,



Produit d'oxydation de l'alcool.

Découvert par Døbereiner [*Journ. de Pharm.*, 1833, t. XIX, p. 513], étudié par Liebig [*Traité de Chim. org. de Liebig*, Paris, 1840, t. I, p. 380], Stas [*Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XIX, p. 146], Wurtz [*Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XLVIII, p. 370], Lieben [*Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LII, p. 313], Wurtz et Frapolli [*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LVI, p. 139], Beilstein [*Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXII, p. 260 et *Bull. de la Soc. chim.*, 25 février 1859 et 25 mai 1859].

On le prépare soit avec l'alcool, soit avec l'aldéhyde.

*Préparation au moyen de l'alcool.* — 1. On dispose dans un ballon de 50 litres des fragments de pierre ponce (lavée et calcinée) humectée d'alcool à 95°; on pose sur cette ponce des capsules plates renfermant du noir de platine; puis on couvre le col du ballon d'une plaque de verre dressée, et on abandonne le tout à lui-même jusqu'à ce que l'alcool soit transformé en acide acétique. A ce moment, on fait arriver au fond du ballon 1 à 2 litres d'alcool à 60°. Après quinze à vingt jours, et si l'on donne de temps en temps accès à l'air, ce liquide est devenu sirupeux; on l'extract alors du ballon et on le remplace par une égale quantité d'alcool. On répète cette opération jusqu'à ce qu'on en ait obtenu quelques litres.

On neutralise le tout par du carbonate de potassium et on le sèche sur du chlorure de calcium ou de l'acétate de potassium. On le soumet alors à la distillation, en ne recueillant que le premier quart du liquide; on ajoute au produit distillé du chlorure de calcium qui en sépare un liquide doué d'une très-forte odeur; on l'enlève avec une pipette; en ajoutant avec précaution de l'eau au mélange salin, on en sépare une nouvelle portion.

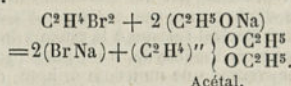
Le liquide ainsi obtenu est un mélange d'aldéhyde, d'éther acétique, d'alcool et d'acétal. On le sursature de chlorure de calcium; après décantation, on le distille avec soin tant que le liquide

qui passe réduit le nitrate d'argent. Le résidu est traité pendant quelques jours par une solution très-concentrée de potasse caustique qui décompose l'éther acétique. On lave à l'eau, puis on sèche sur du chlorure de calcium et on rectifie en recueillant ce qui passe au-dessus de 100°. (Stas.)

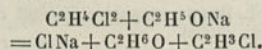
2. On peut aussi préparer l'acétal au moyen du *chlore*. On fait passer ce gaz dans de l'alcool à 80 centièmes et refroidi à 10°, jusqu'à ce que l'eau y détermine un trouble. On distille le premier quart, neutralise, redistille un quart du liquide; puis par un traitement au chlorure de calcium et à la potasse, analogue à celui qui a été indiqué plus haut, on obtient le produit pur. (Stas.)

3. On oxyde l'alcool avec le *peroxyde de manganèse* et l'acide sulfurique dans les proportions indiquées par Liebig pour la préparation de l'aldéhyde. On recueille à part les portions bouillant de 60 à 90°. En ajoutant à ce liquide une solution concentrée de Cl<sup>2</sup>Ca, on sépare une huile légère qui, rectifiée, puis traitée de nouveau par Cl<sup>2</sup>Ca, ne renferme plus que peu d'aldéhyde et d'éther acétique. Par un traitement à la potasse caustique à 100°, on détruit ces deux produits et l'on n'a plus qu'à rectifier pour obtenir l'acétal pur. (Wurtz.)

*Préparation de l'acétal au moyen de l'aldéhyde.* — 1. Lorsqu'on ajoute du bromure d'éthylidène C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>Br<sup>2</sup> à de l'éthylate de sodium sec et enfermé dans un ballon refroidi à — 12°, une vive réaction se manifeste. Du produit de cette réaction, on peut, par distillation, séparer de l'acétal :

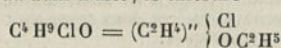


Si l'on remplace le bromure par le chlorure d'éthylidène, il se forme de l'éthylène chloré et des traces d'acétal :

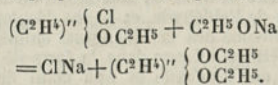


(Wurtz et Frapolli.)

2. Lorsqu'on chauffe en vase clos, pendant quatre heures, au bain-marie, le chlorure

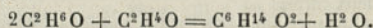


(obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sur un mélange d'alcool absolu et d'aldéhyde), avec de l'éthylate de sodium et qu'on distille, on obtient un produit qui, traité par Cl<sup>2</sup>Ca, puis par Na<sup>2</sup>, présente les propriétés et la composition de l'acétal :



(Wurtz et Frapolli.)

3. En chauffant de l'aldéhyde avec de l'alcool, dans des tubes fermés, Geuther a obtenu de l'acétal :



*Propriétés.* — Liquide éthéré, incolore, d'une mobilité moindre que celle de l'éther, d'une odeur suave particulière; saveur fraîche, avec arrière-goût de noisette.

$$\text{D à } 22^{\circ}, 4 = 0,821, \text{D}^{\circ} = 4,0817.$$

Point d'ébullition : 104°.

Peu soluble dans l'eau, surtout à chaud; à 25°, l'eau en dissout environ la dix-huitième partie de son volume; les sels très-solubles comme Cl<sup>2</sup>Ca le séparent de cette solution. Très-soluble dans l'éther et dans l'alcool.



Il se conserve sans altération dans l'air sec ou humide; mais sous des influences oxydantes, noir de platine, acide nitrique faible, acide chromique, il donne de l'aldéhyde ou de l'acide acétique.

Il ne réduit pas l'acétate d'argent ammoniacal.

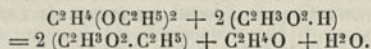
Les alcalis, hors du contact de l'air, sont sans action sur lui. L'acide sulfurique le dissout, puis le décompose en le noircissant.

Le chlore donne avec lui divers dérivés de substitution. (Voir plus loin.)

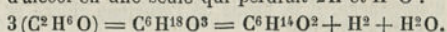
L'acide chlorhydrique concentré le dissout; au bout de quelques jours, le mélange noircit et renferme alors de l'éther chlorhydrique.

Le perchlorure de phosphore réagit énergiquement sur lui en produisant de l'éther chlorhydrique. Beilstein croit avoir observé dans la même réaction la formation du chlorure  $C^4H^3ClO$ ; et en prenant deux molécules de perchlorure pour une d'acétal, la formation d'un autre chlorure  $C^4H^3Cl^2$ .

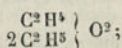
Lorsqu'on chauffe l'acétal au bain d'huile, dans des tubes scellés, avec de l'acide acétique cristallisable (Wurtz) ou de l'acide acétique anhydre (Beilstein), il se forme de l'éther acétique et de l'aldéhyde. Wurtz a observé qu'il se forme pour une molécule d'acétal, plus d'une molécule d'éther acétique; on a, en effet :



**Constitution.** — La composition et l'équivalent de l'acétal ont été déterminés par Stas. Quant à sa constitution, ce chimiste établit que l'acétal pourrait être représenté par une combinaison de deux molécules d'éther avec une molécule d'aldéhyde : mais, voyant l'acétal résister à la plupart des agents modificateurs de l'aldéhyde, il est plutôt porté à le considérer comme une molécule unique, dérivant directement de la condensation de trois molécules d'alcool en une seule qui perdrait  $2H$  et  $H^2O$  :



Plus tard, Wurtz considéra l'acétal comme la diéthylène du glycol



mais la découverte qu'il fit ultérieurement de ce composé prouva que ces deux corps sont isomériques et non identiques.

Les travaux de Wurtz et Frapoli établissent les relations qui existent entre l'aldéhyde et l'acétal, et prouvent que ce corps est une combinaison d'aldéhyde avec l'éther ordinaire. Cette manière d'envisager la constitution de l'acétal rend parfaitement compte de son mode de formation au moyen de l'aldéhyde, et de ses décompositions sous l'influence des divers agents chimiques. Le groupe  $C^2H^4$  qui figure dans la formule est donc le radical de l'aldéhyde et non celui de l'oxyde d'éthylène, — c'est l'éthylidène.

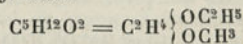
**MÉTHYL-ACÉTAL ET DIMÉTHYL-ACÉTAL.** — Wurtz [*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XLVIII, p. 373] indique le procédé suivant pour la préparation de ces deux corps.

On mélange dans une cornue spacieuse 300 parties d'acide sulfurique, 300 parties d'eau, 200 parties de peroxyde de manganèse et on y ajoute un mélange de 110 parties d'alcool et de 90 parties d'esprit de bois. La première réaction passée, on distille jusqu'à ce qu'on ait recueilli une quantité de liquide égale à celle du mélange spiritueux employé; puis on rectifie en séparant les portions distillant au-dessus et au-dessous de  $68^\circ$ ; on arrête la distillation à  $85^\circ$ .

On purifie chacun des deux produits de la manière que nous avons indiquée pour l'acétal lui-même ( $Cl^2Ca$ , puis  $KHO$ ), et on les rectifie en

recueillant ce qui passe vers  $65^\circ$  d'une part et vers  $85^\circ$  de l'autre.

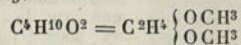
Le méthyl-acétal



est un liquide très-mobile, incolore, d'une odeur analogue à celle de l'acétal  $D=0,8535$ . —  $D^r=3,475$ . Il bout vers  $85^\circ$ . — Il est inflammable et brûle avec une flamme éclairante. — Soluble dans l'alcool en toutes proportions, et dans 15 parties d'eau. L'eau le précipite de sa solution alcoolique.

Il est indécomposable par la potasse caustique.

Le diméthyl-acétal

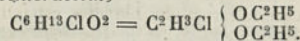


est un liquide mobile, incolore, d'une odeur éthérée rappelant celle des composés méthyliques.

$D=0,8555$ . Il bout vers  $65^\circ$  et brûle avec une flamme blanche, bordée de bleu et assez éclairante.

**DÉRIVÉS CHLORÉS DE L'ACÉTAL.** [Lieben, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LII, p. 313.] — Lieben a obtenu trois dérivés chlorés de l'acétal, en faisant réagir le chlore sur l'alcool; dans ces conditions, il se forme d'abord de l'acétal et par substitution le mono, le bi et le trichloracétal.

Monochloracétal,



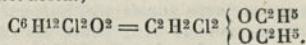
Lieben le prépare en faisant passer un courant de chlore dans de l'alcool à  $44$  degrés centésimaux, et maintenant le mélange en ébullition; on cohobe et l'on continue l'opération tant que le chlore est absorbé; puis on distille. On obtient ainsi de l'aldéhyde et divers éthers; on fractionne pour séparer l'aldéhyde; puis, après un traitement alcalin qui décompose ces éthers, on rectifie et on recueille finalement un produit bouillant à  $150^\circ$  et qui constitue le monochloracétal.

On obtient aussi ce produit dans la préparation du bichloracétal en recueillant les portions bouillant vers  $150^\circ$ , les chauffant pendant plusieurs jours à  $100^\circ$  avec de la potasse caustique aqueuse et rectifiant.

C'est un liquide incolore, doué d'une odeur éthérée et aromatique.  $D=1,0195$ .  $D^r=5,38$ . Point d'ébullition :  $155^\circ$ .

Neutre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, inattaquable par la potasse caustique, inattaquable par le nitrate d'argent.

Bichloracétal,

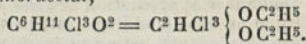


On le prépare en faisant passer un courant de chlore dans de l'alcool à  $80^\circ$  centésimaux, et ajoutant au produit de la réaction, de l'eau qui précipite une huile lourde; cette huile, desséchée avec  $Cl^2Ca$ , est soumise à la distillation. Les portions les moins volatiles, et bouillant entre  $170$  et  $185^\circ$ , renferment le bichloracétal; celles qui distillent vers  $150^\circ$  renferment du monochloracétal.

Le bichloracétal est un liquide incolore, doué de la même odeur que le monochloracétal. —  $D=1,1383$  à  $13^\circ$ .  $D^r=6,45$ . Point d'ébullition :  $180^\circ$ .

Corps neutre insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool d'où l'eau le reprécipite. Il est inattaquable par la potasse. Chauffé avec du nitrate d'argent, il donne lieu à un abondant précipité de chlorure d'argent.

Trichloracétal,

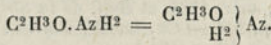


Ce corps paraît avoir été obtenu par l'action du chlore sur l'alcool très-concentré. — Point d'ébullition :  $186^\circ$ . (Dumas, Lieben.)

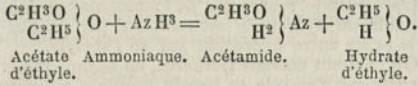
Ch. L.



ACÉTAMIDE. — Syn. Azoture d'acétyle,

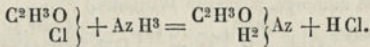


On obtient l'acétamide en chauffant en vases clos à 130° de l'ammoniaque aqueuse avec de l'acétate d'éthyle (éther acétique) :



[Dumas, Malaguti et Leblanc (1847), *Compt. rend. de l'Acad.*, XX, 5, 657.] Après avoir chassé par la distillation l'excès d'ammoniaque, l'eau et l'alcool, on recueille au-dessus de 200° l'acétamide qui passe sous forme d'une huile incolore et qui se concrète par le refroidissement.

Il se produit aussi de l'acétamide lorsqu'on chauffe en tubes scellés le chlorure d'acétyle, saturé de gaz ammoniac :



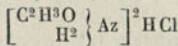
Chlorure d'acétyle.

L'acétamide se forme aussi dans la distillation de l'acétate d'ammonium, dont elle diffère par une molécule d'eau, qu'elle renferme en moins.

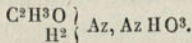
L'acétamide est solide, blanche, cristalline; elle fond à 78° et bout à 221°; elle est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; sa saveur est fraîche et sucrée. La potasse bouillante la dédouble en acétate et en ammoniaque. Distillée avec de l'anhydride phosphorique, l'acétamide perd H<sup>2</sup>O, et se convertit en acétonitrile ou cyanure de méthyle C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>Az.

Elle donne avec les acides des combinaisons définies. [Strecker (1858), *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LII, p. 506.]

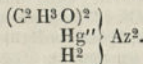
Le chlorhydrate d'acétamide



s'obtient par l'action d'un courant de gaz chlorhydrique dans une solution éthérée d'acétamide; il est soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther, et cristallise en aiguilles lancéolées. Lorsqu'on ajoute du chloroxyde de phosphore à de l'acétamide fondue, il se forme une combinaison que l'alcool décompose en éther phosphorique et en chlorhydrate d'acétamide; dissoute dans l'acide azotique froid et concentré, elle s'y combine et donne l'azotate d'acétamide :

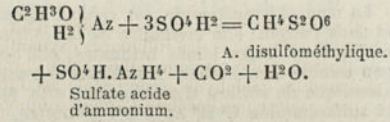


Elle se combine à l'oxyde de mercure et à l'oxyde d'argent. La combinaison mercurique est :

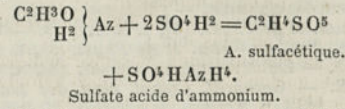


Si on la distille dans un courant d'acide chlorhydrique sec, il passe à la distillation du chlorure d'acétyle, de l'anhydride acétique, du chlorhydrate d'acétamide, un mélange d'acétamide et de diacétamide, et il reste dans la cornue un mélange de sel ammoniac et du chlorhydrate d'une nouvelle base, l'acédiamine, C<sup>2</sup>H<sup>6</sup>Az<sup>2</sup>. (Voyez ce mot.)

L'acétamide chauffée avec l'acide sulfurique fumant se décompose. [Buckton et W. Hofmann (1857), *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XLVI, p. 366.] Il se dégage de l'acide carbonique, et le résidu traité par l'eau, puis par le carbonate de baryum, fournit une magnifique cristallisation de disulfométhylate de baryum :

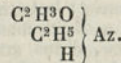


On obtient en même temps de l'acide sulfacétique :

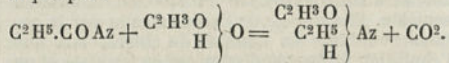


La même réaction a lieu avec l'acétonitrile. [Dumas, Malaguti et Leblanc (1847), *Compt. rend. de l'Acad.*, t. XXV, p. 657.]

ÉTHYL-ACÉTAMIDE. — L'éther acétique se dissout facilement dans l'éthylamine aqueuse : la solution concentrée au bain-marie, puis dans le vide sec, laisse un résidu sirupeux, incristallisable. C'est l'éthyl-acétamide :



Elle s'obtient aussi lorsqu'on mélange volumes égaux d'éther cyanique (cyanate d'éthyle) et d'acide acétique monohydraté; la réaction a lieu à la température ordinaire, il se dégage du gaz carbonique pur :



Cyanate d'éthyle. Acide acétique. Éthyl-acétamide. Gaz carbonique.

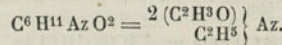
En soumettant ce mélange à la distillation, on recueille l'éthyl-acétamide vers 200°. [Wurtz, 1850, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> sér., t. XXX, p. 491; 1854, même recueil, t. XLII, p. 53.]

Ce corps purifié bout à 205°. Densité à + 4° = 0,942; il est soluble dans l'eau, l'alcool; la potasse le sépare sous forme d'une huile de sa solution aqueuse.

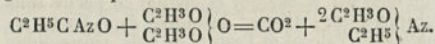
La potasse bouillante le dédouble en acétate et en éthylamine.

L'acide phosphorique anhydre le charbonne.

ÉTHYL-DIACÉTAMIDE. — [Wurtz (1854), *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XLIII, p. 54.]



Le cyanate d'éthyle et l'anhydride acétique réagissent en tubes scellés à la température de 180 à 200°; il se forme de l'éthyl-diacétamide et du gaz carbonique

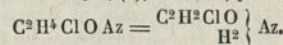


Cyanate d'éthyle. Anhydride acétique.

L'éthyl-diacétamide étant rectifiée bout à 192°, et constitue un liquide incolore, neutre, que la potasse dédouble en acétate et éthylamine.

ACÉTAMIDES CHLORÉES. — Aux dérivés chlorés de l'acide acétique correspondent des amides.

MONOCHLORACÉTAMIDE. — [E. Willm (1857), *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XLIX, p. 99.]

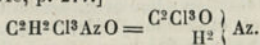


La monochloracétamide a été obtenue par M. E. Willm, en faisant réagir l'ammoniaque sur le monochloracétate d'éthyle (éther monochloracétique). Le même corps prend naissance lorsqu'on dirige un courant de gaz ammoniac sec à la surface du chlorure d'acétyle monochloré : — les équations qui en rendent compte sont analogues à celles qui représentent la formation de l'acétamide.



La monochloracétamide est soluble dans l'eau et dans l'alcool; elle cristallise de la solution alcoolique en larges lames brillantes; elle est fort peu soluble dans l'éther. Traitée par une solution alcoolique de sulfure d'ammonium, elle fournit la sulfacétamide  $C^2H^3Az^2SO^2$ . [Schultze, *Zeitschrift für Chem.*, nouv. sér., t. I, p. 73. — *Bull. de la Soc. chim.*, 1866, t. I, p. 130.]

TRICHLORACÉTAMIDE. — [Malaguti (1845), *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XVI, p. 5. — Cloëz (1846), *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XVII, p. 305. — Cahours, même recueil, (3), t. XIX, p. 352. — Gerhardt, *Compt. rend. des trav. de Chim.*, 1848, p. 277.]



Elle résulte de l'action de l'ammoniaque sèche sur le chlorure de trichloracétyle  $C^2Cl^3O$ . Cl.

L'ammoniaque, en réagissant sur le formiate de méthyle perchloré, sur le formiate, l'acétate, le carbonate, l'oxalate, le succinate de méthyle perchlorés, donne également la trichloracétamide.

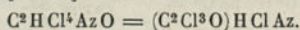
Elle se présente sous la forme de paillettes cristallisées, nacrées, d'une grande blancheur. Par évaporation lente de la solution étherée, elle cristallise en prismes droits à base rectangulaire. — Son odeur est assez agréable, sa saveur sucrée; elle est peu soluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'alcool et l'éther; elle fond à 135°, brunit à 200° et distille entre 238° et 240° sans altération sensible. Elle dégage de l'ammoniaque par la potasse bouillante en donnant du chloracétate que l'ébullition prolongée décompose en formiate et en chlorure.

L'ammoniaque liquide la dissout, en donnant des cristaux volumineux de chloracétate d'ammoniaque.

L'acide phosphorique anhydre enlève à la trichloracétamide une molécule d'eau; il se produit du cyanure de trichlorométhyle (chloracétonitrile)  $C^2Cl^3Az$ .

En humectant d'eau la trichloracétamide et l'exposant dans un flacon à l'action du chlore, on voit au bout de deux ou trois jours les parois du verre se couvrir de longs prismes aciculaires de tétrachloracétamide.

TÉTRACHLORACÉTAMIDE ou acide chloracétamique. — [Cloëz (1846), *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XVII, p. 309.]



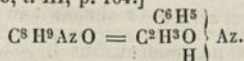
Obtenu par le procédé que nous venons d'indiquer, elle constitue de longues aiguilles prismatiques incolores, inodores, d'une saveur désagréable. Elle fond par la chaleur et distille en partie sans décomposition; elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'esprit de bois, très-soluble dans l'éther. Elle donne des combinaisons cristallisées quand on la dissout à froid dans l'ammoniaque et dans la potasse; par l'ébullition avec cette dernière substance, elle se décompose en ammoniaque et en carbonate et chlorure de potassium.

BIBROMACÉTAMIDE. —  $C^2HBr^2O.H^2Az$ . [Cloëz, *Compt. rend.*, t. LIII, p. 1120.] Prismes incolores, fusibles 154°, résultant de l'action de l'ammoniaque sur l'acétate de méthyle pentabromé.

BIODACÉTAMIDE. — [Perkin et Duppa (1860), *Comptes rendus de l'Académie*, t. L, p. 1155.]  $C^2H^2O.H^2Az$ . Quand on mêle l'éther biodacétique avec une solution concentrée d'ammoniaque, il se forme de la biodacétamide, en cristaux d'un jaune pâle, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. E. G.

ACÉTAMIQUE (ACIDE). — Voyez GLYCOCOLLE. ACÉTANILIDE. [Gerhardt, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XXXVII, p. 328. — Ulrich, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, 1859, t. CIX, p. 272, et *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LVI, p. 238. — Greville

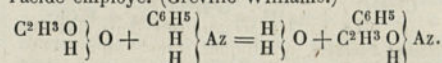
Williams, *Journ. of the Chem. Soc.*, nouv. série, t. II, p. 106, mars 1864, et *Bull. de la Soc. chim.*, 1864, t. II, p. 207. — Ch. Lauth, *Bull. de la Soc. chim.*, 1865, t. III, p. 164.]



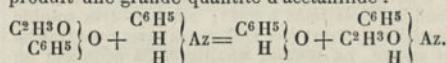
L'acétanilide représente de l'ammoniaque dans laquelle un hydrogène est remplacé par du phényle et un autre hydrogène par de l'acétyle.

On l'obtient suivant Gerhardt, en faisant réagir le chlorure d'acétyle ou l'acide acétique anhydre sur la phénylamine; la réaction est très-vive; par refroidissement, le mélange se prend en une masse cristalline que l'on purifie par une ou deux cristallisations dans l'eau bouillante.

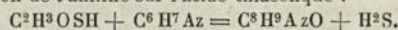
On la prépare facilement en faisant bouillir, pendant une heure, équivalents égaux de phénylamine et d'acide acétique cristallisable: en soumettant le produit de la réaction à la distillation, on obtient en acétanilide sublimée le poids de l'acide employé. (Greville Williams.)



En chauffant ensemble, pendant quelques heures, équivalents égaux d'acétate de phényle et de phénylamine, et faisant refluxer les vapeurs, il se produit une grande quantité d'acétanilide:



On purifie le produit par distillation ou par un lavage alcalin et recristallisation. (Ch. Lauth.) Suivant Ulrich, l'acétanilide se produit par l'action de l'aniline sur l'acide thiacétique:

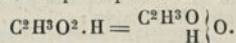


L'acétanilide s'obtient quelquefois comme produit accessoire de la fabrication de l'aniline.

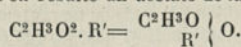
Propriétés. — L'acétanilide est un corps blanc, cristallisé en lames magnifiques,  $D = 1,099$  à 10°,  $5$ .  $D_v = 4,847$ . Fusible à 101° (Greville Williams), à 112° (Gerhardt); volatile sans décomposition à 295°; peu soluble dans l'eau froide; assez soluble dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, la benzine et les huiles essentielles.

La potasse bouillante l'attaque à peine; la potasse en fusion en dégage de la phénylamine. CH. L.

ACÉTATES. — L'acide acétique est un acide monobasique; il renferme 1 atome d'hydrogène capable d'être remplacé par un métal:

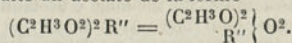


Un métal monoatomique se substituant à cet hydrogène, il en résulte un acétate de la forme



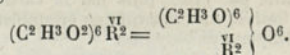
La formule  $C^2H^3O^2.R'$  montre que les acétates à métaux monoatomiques renferment 1 atome d'un tel métal uni à un groupe Oxacétyle ( $C^2H^3O^2 = C^2H^3O^2 - H$ ).

Un métal diatomique se substituant à 2 atomes d'hydrogène dans 2 molécules d'acide acétique, il en résulte un acétate de la forme



La formule  $(C^2H^3O^2)^2.R''$  montre que le métal diatomique  $R''$  joint les deux restes monoatomiques oxacétyles,  $C^2H^3O^2$ .

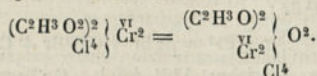
Un couple métallique hexatomique  $R^2$ , se substituant à 6 atomes d'hydrogène dans 6 molécules d'acide acétique, il en résulte un acétate de la forme



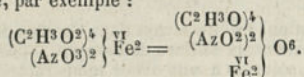


La formule  $(C^2H^3O^2)^2 \overset{VI}{R^2}$  montre que le couple métallique  $\overset{VI}{R^2}$  joint les six restes monoatomiques oxacétyles.

Mais il peut arriver : 1° qu'une ou plusieurs des atomicités qui résident dans  $\overset{VI}{R^2}$  soient saturées par le chlore ou le brome; de là la formation de chlorhydrines ou de bromhydrines acéto-métalliques de la forme suivante :



2° que le radical  $\overset{VI}{R^2}$ , se substituant à l'hydrogène de plusieurs acides, joigne les restes de ces acides de manière à former des sels à plusieurs acides, comme, par exemple :



Nous divisons les acétates en deux classes :

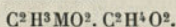
1° Les acétates métalliques, dans lesquels l'hydrogène basique de l'acide acétique est remplacé par un métal ou un couple métallique.

2° Les éthers acétiques ou acétates organiques, dans lesquels cet hydrogène est remplacé par un radical alcoolique.

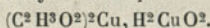
#### ACÉTATES MÉTALLIQUES.

L'acide acétique peut produire des sels neutres, des sels acides, des sels basiques. Les acétates neutres sont ceux dans lesquels tout l'hydrogène basique est remplacé par un métal.

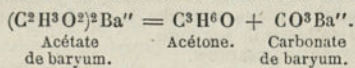
Les acétates acides peuvent être considérés comme des acétates neutres renfermant de l'acide acétique de cristallisation :



Les acétates basiques peuvent être considérés comme des acétates neutres combinés avec des hydrates ou des oxydes. Exemple :

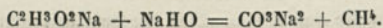


**Propriétés générales.** — Les acétates sont généralement solubles dans l'eau et l'alcool; quelques-uns d'entre eux sont déliquescents. Ceux de mercure, d'argent, de molybdène et de tungstène, seuls, sont peu solubles. — On les prépare directement par l'action de l'acide acétique concentré sur les oxydes ou les carbonates. Dans le cas de la baryte et de la chaux, la solution ne s'effectue bien qu'en présence d'une assez grande quantité d'eau. — Tous les acétates sont décomposés par une chaleur rouge. — Quand le carbonate du métal auquel est combiné l'acide acétique est stable et que l'acétate se décompose assez facilement, il se forme de l'acétone et le métal se carbonate :



Dans cette réaction, il se forme aussi de la méthylacétone, de l'éthylacétone, de la dumasine [Fittig, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LXI, p. 238, et *Rép. de Chim. pure*, 1859, t. I, p. 380]. Quand le métal est facilement réductible, il distille de l'acide acétique et il se produit de l'oxyde ou du métal.

Quand l'acétate, comme par exemple l'acétate de sodium, ne se décompose qu'à une température élevée, il se forme du gaz des marais [Persoz et Dumas, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (2), t. LXXIII, p. 93]; la réaction réussit surtout en présence d'un excès d'alcali.

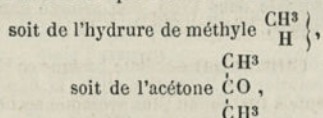


Acétate  
de sodium.

Gaz  
des marais.

Il se forme aussi, dans ces conditions, de l'éthylène  $C^2H^4$ , du propylène  $C^3H^6$ , du butylène  $C^4H^8$ , de l'amylène  $C^5H^{10}$  [Berthelot, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LIII, p. 161].

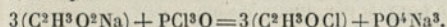
Dans toutes ces réactions le radical acétyle fonctionne comme du méthyl-carbonyle  $C^2H^3O = CH^3-CO$ . On s'explique aisément que sous l'influence d'une haute température le méthyl-carbonyle se scinde et que l'on obtienne ainsi



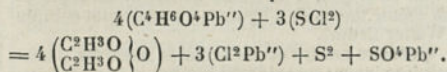
soit d'autres dérivés de la série méthylique.

Les acétates traités par l'acide sulfurique sont décomposés et mettent en liberté l'acide acétique, facile à reconnaître à son odeur piquante. Chauffés avec un mélange d'acide sulfurique et d'alcool, ils donnent naissance à de l'éther acétique. Chauffés vers 200° avec un alcali en poudre et de l'acide arsénieux, ils répandent l'odeur caractéristique du cacodyle. — Ils donnent avec le chlorure ferrique une coloration rouge foncé, que ne donne pas l'acide acétique libre. — L'azotate d'argent donne dans les solutions pas trop étendues des acétates un précipité d'acétate d'argent peu soluble à froid, soluble à chaud. — L'azotate mercureux donne dans les solutions des acétates un précipité blanc, cristallisé, décomposable par la chaleur, avec production de mercure métallique.

L'oxychlorure de phosphore attaque les acétates en donnant du chlorure d'acétyle et un phosphate tribasique :

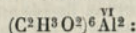


Le chlorure de soufre réagit sur les acétates, et produit de l'acide acétique anhydre, du soufre, du chlorure et du sulfate métallique :



[Heintz, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LI, p. 487. — Schlagdenhaufen, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LVI, p. 299.]

**ACÉTATES D'ALUMINIUM.** — L'ACÉTATE NEUTRE D'ALUMINIUM a pour composition



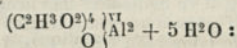
on ne l'a obtenu qu'en solution. On le prépare soit en décomposant à froid une solution concentrée de sulfate d'aluminium par une solution concentrée d'acétate de plomb, soit en dissolvant l'hydrate d'aluminium dans de l'acide acétique concentré. Dans l'industrie des toiles peintes, on le prépare par double décomposition avec l'alun et l'acétate de plomb.

C'est un liquide incristallisable, déliquescent, d'une saveur styptique. — Quand on chauffe une solution concentrée de ce sel, additionnée de sulfate de potassium ou de sodium, elle se prend en une masse gélatineuse qui se redissout par le refroidissement. L'acétate pur ne présente pas ce caractère (Guy-Lussac). — Le sulfate de plomb se dissout très-sensiblement dans l'acétate d'aluminium; une certaine quantité de sulfate de sodium empêche cette solubilité [Lensen, *Rép. Chim. appl.*, 1862, p. 242].

**ACÉTATES BASIQUES.** — 1. Quand on abandonne à elle-même une solution d'acétate d'aluminium à 8 ou 9°, il se dépose au bout de quelques jours une croûte blanche, porcelainée, dont l'épaisseur

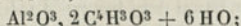


augmente peu à peu. C'est un acétate basique renfermant



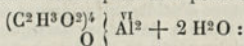
en équiv. :  $(\text{Al}^2\text{O}^3, 2\overline{\text{Ac}} + 5\text{HO})$

[Walter Crum, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XLI, p. 186; d'après Ch. Tissier [*Rép. de Chim. pure*, 1858-1859, p. 165], il est représenté par la formule (en équiv.) :



il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans les acides faibles, très-soluble dans les alcalis caustiques.

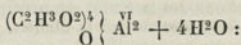
2. On obtient un autre acétate basique en chauffant la solution de l'acétate neutre : la décomposition, lente à 40°, se fait plus promptement à 80°, et presque instantanément à 100°; il ne reste en dissolution que des traces d'alumine. Le sel ainsi obtenu est cristallin, très-peu soluble dans l'eau et les acides étendus : il se dissout très-facilement dans les alcalis caustiques. Il a pour composition



en équiv. :  $(\text{Al}^2\text{O}^3, 2\overline{\text{Ac}} + 2\text{HO})$ .

(Walter Crum.)

3. En évaporant l'acétate neutre, à 37°, dans des vases plats, et remuant fréquemment la masse, on obtient un résidu cristallin, présentant l'aspect de la gomme, quand on le mouille. C'est un autre sel basique, le biacétate d'aluminium de Walter Crum :

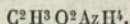


en équiv. :  $(\text{Al}^2\text{O}^3, 2\overline{\text{Ac}} + 4\text{HO})$ .

Ce sel est soluble dans l'eau; mais il se transforme facilement en un acétate basique insoluble: le froid ou l'ébullition produisent ce changement; l'alumine se précipite alors, entraînant avec elle les 2/3 de l'acide acétique. — Quand on chauffe sa solution très-étendue, pendant 48 heures, à 100° et en vase clos, il se forme de l'acide acétique et en même temps de l'hydrate d'aluminium soluble (Walter Crum).

L'acétate neutre et les acétates basiques d'aluminium jouent un rôle très-important dans la teinture et l'impression des tissus.

ACÉTATE D'AMMONIUM [Kraut, Kündig, *Jahresbericht*, 1863, p. 313].

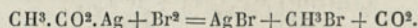


On l'obtient en saturant l'acide acétique cristallisable de gaz ammoniac : c'est un sel blanc, inodore, très-soluble dans l'eau et l'alcool. Lorsqu'on le chauffe, il se dégage d'abord de l'ammoniaque, puis de l'acide acétique, enfin de l'acétamide; il fond à 89°; exposé au-dessus de l'acide sulfurique il perd 9% de son poids et se transforme alors en sel acide. La solution de l'acétate d'ammonium est employée en pharmacie sous le nom d'Esprit de Minderer.

Le BIACÉTATE se prépare en traitant l'ammoniaque par un excès d'acide acétique, ou en évaporant la solution du sel neutre, ou enfin en distillant équivalents égaux de sel ammoniac et d'acétate de sodium : dans les deux derniers cas, la moitié de l'ammoniaque s'élimine, et le sel acide se forme. — Dans ces conditions, très-souvent il ne cristallise pas, mais il suffit de projeter dans le liquide un cristal du sel neutre ou acide, pour que le tout se prenne en masse. Ce sont des aiguilles délicates, fusibles à 76°, et pouvant se sublimer à 121°.

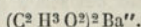
ACÉTATE D'ANTIMOINE. — L'acide acétique ne dissout que très-peu d'oxyde d'antimoine ; par évaporation on obtient une pellicule jaunâtre.

ACÉTATE D'ARGENT. — On le prépare facilement par double décomposition avec l'acétate de sodium et le nitrate d'argent : par une nouvelle cristallisation dans une grande quantité d'eau on l'obtient sous forme de lames nacrées flexibles, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau chaude, noircissant à la lumière. L'acétate d'argent est décomposé par la vapeur de brome, avec formation de bromure d'argent, d'acide carbonique et d'un gaz bromé renfermant probablement  $\text{CH}^3\text{Br}$  :



[Borodine, *Jahresber.*, 1861, 439]. — On l'emploie fréquemment comme agent de double décomposition.

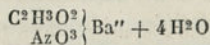
ACÉTATE DE BARYUM.



On l'obtient en dissolvant dans l'acide acétique le carbonate ou le sulfure de baryum. — En évaporant la solution à une douce température, il se dépose des cristaux renfermant 1 molécule d'eau : quand la cristallisation se fait à 0°, les cristaux renferment 3 H<sup>2</sup>O : ceux-ci sont isomorphes avec l'acétate de plomb. — Les cristaux s'effleurissent à l'air : ils ont une réaction alcaline. Solubles dans 1, 2 p. d'eau froide et 1, 1 d'eau bouillante. — dans 100 p. d'alcool froid et 67 p. d'alcool bouillant. Insolubles dans l'alcool absolu. — Soumis à l'action de la chaleur, ce sel donne de l'acétone et du carbonate de baryum.

On l'emploie depuis peu de temps dans la fabrication de l'acide acétique, en remplacement de l'acétate de calcium [Dingler's *polytechn. Journ.*, t. CLXXXII, p. 174, et *Bull. de la Soc. chim.*, 1866, t. VI, p. 493].

ACÉTONITRATE DE BARYUM. — E. Lucius prépare ce composé, très-remarquable au point de vue du rôle qu'y joue le baryum comme élément diatomique, en dissolvant un excès de nitrate de baryum dans une solution chaude et concentrée d'acétate de baryum. Par refroidissement, il se dépose d'abord du nitrate de baryum, puis des cristaux longs de plusieurs centimètres, de la nouvelle combinaison, qui a pour composition

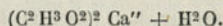


[Lucius, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CIII, p. 113, et *Jahresber.*, 1857, p. 340].

H. Schiff a tenté la préparation de l'acétochlorhydrate de baryum; mais l'acétate et le chlorure de baryum n'ont pas formé de combinaison : aussi, si l'on distille de l'acide acétique sur du chlorure de baryum, le produit distillé ne renferme pas de chlore [Ann. de Chim. et de Phys., (3), t. LXVI, p. 135].

ACÉTATE DE BISMUTH. — On l'obtient sous forme d'aiguilles en mêlant deux solutions chaudes de nitrate de bismuth et d'acétate de potassium. — L'acide acétique empêche la précipitation du nitrate de bismuth par l'eau.

ACÉTATE DE CALCIUM.



On prépare ce sel, industriellement, pour les besoins de la fabrication de l'acide acétique. L'acide pyrologique brut est saturé par de la chaux et le pyrologite de calcium ainsi obtenu est soumis à une calcination modérée, qui détruit la majeure partie des impuretés renfermées dans l'acide : on dissout dans l'eau, et la solution clarifiée au moyen du sang, ou mieux de l'albumine, est soumise à l'évaporation.

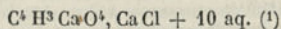
Pour l'obtenir cristallisé, il faut ajouter à 1 volume d'une solution d'acétate de calcium renfer-



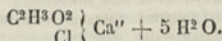
mant 27 % de sel sec, 5 à 10 volumes d'alcool à 88 % : le mélange dépose des cristaux après 24 heures. [Vogel, *J. Pharm.*, (3), XXXVIII, 75.]

Aiguilles prismatiques brillantes, peu solubles dans l'alcool, très-solubles dans l'eau : elles s'effleurissent dans l'air sec.

Ce sel forme avec le chlorure de calcium une combinaison bien cristallisée, décrite par Fritzsche [Ann. de Poggend., t. XXVIII, p. 123], qui lui a donné pour formule

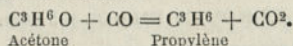


C'est, en réalité, une acétochlorhydrine de calcium



Elle perd son eau à 100°.

Quand on distille l'acétate de calcium avec de l'oxalate de potassium, il se dégage du propylène, l'acétone mis en liberté étant réduit par l'oxyde de carbone de l'oxalate :



[Dusart, *Ann. de Chim. et de Phys.* (3) t. XLV, p. 339.] — Par la distillation d'un mélange d'acétate et d'œnanthylate de calcium, il se forme du méthyl-œnanthol. (Stædel.) — Un mélange d'acétate de calcium sec et de cyanure de mercure donne, à la distillation, de l'acétone, de l'acétonitrile et du cyanoforme (Voir ce mot). [Nachbaur, *Répert. de Chim. pure*, 1858-1859, p. 517.] L'acétate de calcium dissout le sulfate de plomb : 12 p. 2 d'acétate peuvent dissoudre, jusqu'à 1 p. de sulfate de plomb [Stædel, *Zeitschr. für anal. Chem.*, t. II, p. 180; *Jahresber.*, 1863, p. 245].

ACÉTATE DE CADMIUM. — Prismes très-solubles dans l'eau (Stromeyer) : sel incristallisable (John et Meissner).

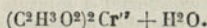
#### ACÉTATES DE CÉRIUM.

ACÉTATE CÉREUX. — On le prépare avec l'acétate de baryum et le sulfate céreux ou avec l'acide acétique et l'oxyde. Petites aiguilles peu solubles dans l'alcool, plus solubles dans l'eau froide que dans l'eau chaude [Lange, *Journ. f. Prakt. Chem.* t. LXXXII, p. 129, 1861, et *Répert. de Chim. pure*, t. III, 1861, p. 473].

ACÉTATE CÉROSO-CÉRIQUE. — Le sulfate céroso-cérique décomposé par l'acétate de baryum donne une liqueur jaune qui ne peut être évaporée sans réduction de l'oxyde [Lange, *loc. cit.*].

#### ACÉTATES DE CHROME.

##### 1. ACÉTATE CHROMEUX,



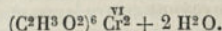
On le prépare en ajoutant à une dissolution de protochlorure de chrome, une dissolution assez étendue d'acétate de sodium [Peligot, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XII, p. 541]. H. Lœwel le prépare en versant dans une dissolution d'acétate de sodium les liqueurs bleues qu'il obtient par l'action du zinc sur les solutions de l'alun de chrome ou du sesquichlorure de chrome [Ann. de Chim. et de Phys., (3), t. XL, p. 52]. — Petits cristaux rouges, grenus, brillants : leur préparation exige une foule de précautions destinées à les préserver de tout contact avec l'air, qui les transforme promptement en acétate chromique : cette transformation est si énergique qu'en présence de l'air humide, elle donne lieu à une véritable combustion. Il ne peut être conservé que dans des flacons pleins d'azote ou d'acide carbonique. — Il est peu soluble dans l'alcool et l'eau froide : l'eau chaude le dissout mieux, la solution

(1) C = 6, H = 1, O = 3.

rouge prend promptement au contact de l'air la couleur caractéristique des sels chromiques.

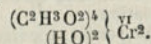
2. ACÉTATES CHROMIQUES. [H. Schiff, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LXVI, p. 140.]

ACÉTATE NEUTRE. — L'acide acétique forme avec l'hydrate chromique une solution verte qui, par évaporation, donne une masse cristalline ressemblant au vert-de-gris. Séché à 80°, ce corps renferme



Il est insoluble dans l'alcool. Sa solution aqueuse, verte par réflexion, rouge par transparence, n'est décomposée ni par l'ébullition, ni par l'eau de chaux ; mais l'ammoniaque en précipite de l'hydrate de chrome soluble dans un excès de réactif.

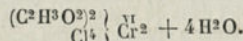
ACÉTATES BASIQUES. — Chauffée avec un excès d'hydrate de chrome, pendant plusieurs jours, la solution de l'acétate neutre prend une teinte plus foncée, perd sa réaction acide et donne, par évaporation, une poudre verte, soluble dans l'eau, et qui renferme



Ordway [Rapport annuel de Kopp et Will, 1858, p. 113] paraît avoir obtenu un acétate tribasique rouge ; Schiff n'a pu l'obtenir même après une digestion de dix jours au bain-marie, de l'acétate neutre avec un excès d'hydrate de chrome.

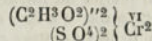
H. Schiff [Ann. de Chim. et de Phys., (3), t. LXVI, p. 147] et Schützenberger [Bull. de la Soc. chim., 1865, t. IV, p. 86] ont fait connaître récemment les composés suivants :

##### 1. ACÉTOTÉTRACHLORIDE DE CHROME,



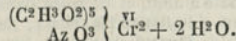
On l'obtient en dissolvant le tétrachlorure basique de chrome dans l'acide acétique concentré : c'est un sel altérable, dégagant de l'acide acétique au-dessus de 100°. — Le nitrate d'argent ne le précipite que très-lentement à froid. Quant à l'acide acétique, il n'est pas masqué dans ce sel, car on obtient facilement de l'éther acétique en le chauffant avec de l'acide sulfurique et de l'alcool. (Schiff.)

##### 2. DIACÉTOSULFATE DE CHROME,



obtenu par la solution du disulfate basique de chrome dans l'acide acétique. — Sel cristallin, exempt d'eau à 100°, et perdant de l'acide acétique au-dessus de cette température. (Schiff.)

##### 3. PENTACÉTONITRATE,



— Schützenberger l'obtient en mélangeant deux solutions faites, l'une avec de l'hydrate de chrome dans un léger excès d'acide acétique, l'autre avec la même quantité d'hydrate de chrome dans la proportion strictement nécessaire d'acide azotique. Après concentration, le mélange est abandonné à lui-même : il dépose bientôt une abondante cristallisation d'un sel vert foncé qu'on purifie par redissolution dans l'eau ou l'acide acétique cristallisable. Ce sel forme de volumineux feuillets verts foncés : chauffés à 300°, ils dégagent des vapeurs nitreuses ; en même temps le chrome se transforme en acide chromique.

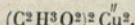
ACÉTATES DE COBALT. — On obtient l'acétate neutre en solution par l'action de l'acide acétique sur le carbonate de cobalt ; cette solution évaporée donne une masse déliquescence rouge, et qui par la chaleur devient bleue. On s'en sert comme d'encre sympathique. — Le sesquioxyle  $Co^2 O^3$  et l'oxyde salin  $Co^3 O^4$  se dissolvent dans l'acide acétique en donnant des dissolutions bru-



nes : la solution de sesquioxyde supporte l'ébullition sans se décomposer.

## ACÉTATES DE CUIVRE.

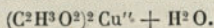
## 1. ACÉTATE CUIVREUX OU DE CUPROSUM,



Il se produit par l'action de la chaleur sur l'acétate de cupricum (voir plus bas). C'est un corps blanc, cristallisé en belles aiguilles que l'eau décompose en oxyde de cuivre jaune et en acétate de cuivre normal.

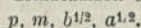
## 2. ACÉTATES CUIVRIQUES OU DE CUPRICUM.

## A. ACÉTATE NEUTRE OU DIACÉTATE DE CUIVRE,



(*Verdet cristallisé, cristaux de Vénus.*) — On le prépare directement en dissolvant l'oxyde de cuivre ou le vert-de-gris dans l'acide acétique, ou bien par double décomposition en mêlant des solutions chaudes de sulfate de cuivre et d'acétate de sodium ou de plomb. — L'acétate cuivrique se dépose par refroidissement en cristaux qu'on purifie par une nouvelle cristallisation.

Les cristaux du verdet appartiennent au type clinorhombique. Combinaison ordinaire,

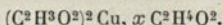


On rencontre quelquefois des hémitropies. Angles  $p : m = 105^{\circ}30'$ ;  $m : m = 72^{\circ}$ ;  $p : a^{1/2} = 119^{\circ}4'$ .

Clivages selon  $p$  et  $m$ . Ce sont de beaux cristaux d'un vert bleuâtre foncé, d'une saveur métallique très-désagréable. — Ils renferment 1 molécule d'eau de cristallisation; mais, dans de certaines conditions, en exposant au froid ( $+8^{\circ}$ ) une solution de verdet dans de l'eau contenant de l'acide acétique, Wœhler a obtenu de gros prismes droits rhomboïdaux, bleus comme le sulfate de cuivre et qui renfermaient 5 molécules d'eau; à  $30$  ou  $35^{\circ}$ , ces cristaux se transforment en verdet ordinaire [Wœhler, *Ann. de Poggend.*, t. XXXVII, p. 160]. Le verdet est soluble dans 5 fois son poids d'eau bouillante, et en petite quantité dans l'alcool; la solution aqueuse étendue se décompose par l'ébullition en dégageant de l'acide acétique et en laissant déposer un sous-sel tribasique.

Les cristaux de verdet ne perdent pas d'eau à  $100^{\circ}$ ; leur déshydratation n'a lieu que vers  $140^{\circ}$ ; entre  $140^{\circ}$  et  $240^{\circ}$ , il ne se dégage plus rien; mais entre  $240^{\circ}$  et  $260^{\circ}$  il se développe de l'acide acétique cristallisable. A  $270^{\circ}$  apparaissent des vapeurs blanches d'acétate cuivrique; en même temps il se produit de l'acétone, de l'acide carbonique et des gaz combustibles. — La décomposition du verdet est complète à  $330^{\circ}$ , il ne reste dans la cornue que du cuivre métallique [B. Roux, *Revue scientifique*, t. XXIV]. — Quand on chauffe brusquement, à l'air, les cristaux de verdet, ils s'enflamment et brûlent avec une flamme verte.

Si l'on dissout à chaud dans l'acide acétique cristallisable le verdet, préalablement chauffé à  $160^{\circ}$ , il se dépose par refroidissement des cristaux verdâtres, très-instables, et qui perdent de l'acide acétique à l'air; c'est probablement un composé analogue à



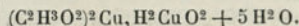
La dissolution du verdet bouillie avec du sucre laisse déposer de l'oxyde cuivrique sous la forme d'une poudre rouge cristalline. — Lorsqu'on fait passer un courant d'acide sulfureux dans une dissolution d'acétate cuivrique, la liqueur se colore en vert émeraude et contient alors du sulfite de cuivre. [Péan de Saint-Gilles, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XLII, p. 24. — Parkmann, *Jahresber.*, 1861, p. 312.]

Le verdet est employé en médecine, surtout pour l'usage externe; on s'en sert beaucoup dans l'industrie de la teinture et de l'impression.

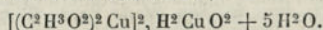
B. ACÉTATES BASIQUES. — Plusieurs de ces sels sont renfermés dans le *vert-de-gris* ou *verdet de Montpellier*. On obtient ce produit en abandonnant à l'air des lames de cuivre empilées avec du marc de raisin; l'alcool, s'oxydant à l'air, se transforme en acide acétique sous l'influence duquel le cuivre lui-même s'oxyde et se combine à l'acide formé. Au bout de quelques semaines le métal se recouvre de croûtes bleuâtres de vert-de-gris, qu'on détache et qu'on façonne en boules avec une petite quantité de vinasse. — A Grenoble, on prépare le même vert-de-gris en arrosant le cuivre avec du vinaigre chaud et, en Suède, en empilant les lames de cuivre avec des morceaux de drap imprégnés de vinaigre; quand le tout est devenu vert, on l'abandonne encore pendant un certain temps à l'air, en ayant soin de l'arroser d'eau fréquemment.

Le vert-de-gris est un mélange de trois sous-acétates :

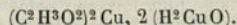
## 1. L'ACÉTATE BIBASIQUE OU MONOACÉTATE CUIVRIQUE,



## 2. L'ACÉTATE SESQUIBASIQUE,



## 3. L'ACÉTATE TRIBASIQUE OU DIACÉTATE TRICUIVRIQUE,



Voici les analyses de plusieurs verts-de-gris, faites par Phillips [*Annal. of Philosoph.*, XX, 161] et qui, on le voit, rapprochent beaucoup ces corps du monoacétate cuivrique.

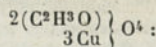
	Calcul.	Vert-de-gris français.	Vert-de-gris anglais cristall.	Vert-de-gris anglais comprim.
Acide acétique supposé anhydre....	27,5	29,3	28,30	29,62
Oxyde de cuivre....	43,2	43,5	43,25	41,25
Eau.....	29,3	25,2	28,45	25,51
Impuretés.....	»	2,0	»	0,62
	100,0	100,0	100,00	100,00

L'acétate bibasique constitue en grande partie le vert-de-gris de nuance bleue : ce sont des paillettes ou des aiguilles, qui, chauffées à  $60^{\circ}$ , perdent 23,45 % d'eau et se transforment en un beau mélange vert composé de sel neutre et de sel tribasique.

L'acétate sesquibasique se trouve, suivant Berzelius [*Ann. de Poggend.*, t. II, p. 233], dans les sortes vertes du *vert-de-gris* du commerce. On le prépare en lessivant ces verts-de-gris avec de l'eau tiède, et en abandonnant la solution à l'évaporation spontanée. On l'obtient aussi en versant de l'ammoniaque par petites portions dans une dissolution concentrée et bouillante d'acétate neutre, jusqu'à ce que le précipité qu'elle forme se dissolve : le nouveau sel se dépose en masse par le refroidissement de la liqueur. — Ce sont de petites paillettes bleuâtres, qui dégagent 10,8 % d'eau à  $100^{\circ}$ , et dont la solution se décompose par l'ébullition, en déposant de l'oxyde de cuivre noir.

L'acétate tribasique se trouve également dans le vert-de-gris. On le prépare directement soit en faisant bouillir la solution de l'acétate neutre ou la chauffant avec de l'alcool, soit en mettant l'hydrate de cuivre en digestion avec une solution d'acétate neutre. Dans le premier cas, on l'obtient sous la forme d'un précipité gris bleuâtre; dans le second, sous la forme d'une poudre verte.

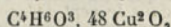
L'acétate tribasique perd 9 % d'eau à  $160^{\circ}$  : il se transforme alors en



à une température plus élevée, il dégage de



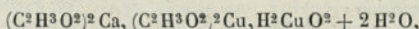
l'acide acétique. — L'eau bouillante le décompose en le brunissant : la substance brune, à laquelle Berzelius a donné pour composition



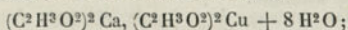
est probablement un mélange d'acétate tribasique et d'oxyde de cuivre.

*Usage des acétates de cuivre.* — Les différents acétates de cuivre que nous venons de décrire sont employés dans la peinture à l'huile : ils servent aussi dans la teinture et l'impression, où ils jouent le rôle de mordants et plus fréquemment d'oxydants. — On les emploie enfin en médecine, où ils servent comme escharotiques. Ils sont tous très-vénéneux : leur fabrication ne paraît pourtant pas donner lieu à des inconvénients sérieux. (Pécholier et C. Saint-Pierre.)

**C. COMBINAISONS D'ACÉTATE DE CUIVRE ET D'ACÉTATE DE CHAUX.** — On trouve souvent dans le vert des cristaux bleus dont les caractères optiques diffèrent de ceux de l'acétate neutre : selon Ure, ils constituent une combinaison d'acétate bibasique de cuivre et d'acétate de chaux : ils renferment



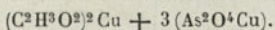
leur constitution est analogue à celle de l'acétate sesquibasique. — Suivant Eitting [Ann. der Chem. u. Pharm., t. I, p. 296.], en chauffant une molécule d'acétate neutre avec une molécule d'hydrate de calcium dans huit fois son poids d'eau, on obtient un précipité qui, redissous dans l'acide acétique, donne par évaporation à 30°, de gros cristaux bleus, très-solubles dans l'eau, et se décomposant déjà vers 75° en dégageant de l'acide acétique. Ces cristaux renferment



on voit qu'ils se rapprochent, par leur constitution, de l'acétate neutre.

**D. COMBINAISON D'ACÉTATE DE CUIVRE ET D'ARSÉNITE DE CUIVRE** (vert de Schweinfurt) [Ehrmann, Ann. der Chem. u. Pharm., t. XII, p. 92]. — On produit cette belle couleur en ajoutant à une solution bouillante de 4 p. d'acide arsénieux dans 50 p. d'eau, une bouillie claire faite avec 5 p. de vert délayé dans de l'eau tiède : le précipité qui se forme ainsi est vert jaunâtre et ne renferme que de l'arsénite de cuivre ; mais si l'on prolonge l'ébullition en ayant soin d'ajouter au mélange de l'acide acétique, il devient peu à peu cristallin et prend une belle teinte verte.

L'arsénite de cuivre est alors transformé en sel double auquel Ehrmann assigne la composition

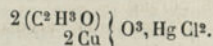


Le vert de Schweinfurt est insoluble dans l'eau ; soumis à une longue ébullition, il se décompose en brunissant ; les alcalis aqueux l'attaquent aisément ; ils en séparent de l'hydrate de cupricum qui, bouilli avec le mélange, se transforme d'abord en oxyde noir, puis est réduit et passe à l'état d'oxyde de cuprosim. La liqueur renferme alors de l'arséniate alcalin. — Les acides minéraux énergiques ou l'acide acétique concentré le décomposent complètement, en enlevant tout le cuivre et mettent de l'acide arsénieux en liberté.

Le vert de Schweinfurt est fréquemment employé dans l'industrie à cause de sa belle couleur. Les papiers peints, les étoffes légères, les fleurs artificielles, etc., en consomment de grandes quantités, et comme ce vert est un poison énergique, son emploi a souvent donné lieu à de graves accidents.

**E. COMBINAISON D'ACÉTATE DE CUIVRE ET DE BICHLORURE DE MERCURE.** — Le mélange de solutions, saturées à froid, d'acétate de cuivre bibasique et de sublimé corrosif dépose peu à peu des cris-

taux bleus, peu solubles dans l'eau froide et décomposables par l'eau bouillante en une poudre vert clair insoluble et en bichlorure de mercure. Ces cristaux renferment



[Wöhler et Hüttheroth, Ann. der Chem. u. Pharm., t. LIII, p. 142.]

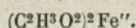
**ACÉTATES D'ÉTAIN.** — On obtient l'ACÉTATE DE STANNOSUM en dissolvant dans l'acide acétique le protoxyde d'étain ou l'étain métallique ; dans ce dernier cas, il se dégage de l'hydrogène ; la solution évaporée donne un sirop qui dépose des cristaux quand on l'additionne d'alcool.

L'ACÉTATE STANNIQUE est préparé par la dissolution de l'oxyde stannique dans l'acide acétique. C'est une masse gommeuse, incristallisable.

Le bichlorure d'étain donne avec l'acide acétique monohydraté un composé cristallisé.

**ACÉTATES DE FER.**

1. ACÉTATE FERREUX (ACÉTATE DE FERROSUM),



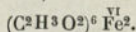
On le prépare en dissolvant du fer métallique ou du sulfure de fer dans de l'acide acétique concentré et chaud, ou en décomposant le sulfate ferreux par l'acétate de plomb ou l'acétate de calcium. Pour 1615 p. de sulfate ferreux, il faut 2575 p. d'acétate de plomb ou 999 p. d'acétate de calcium. Par le refroidissement de la liqueur, on obtient des aiguilles soyeuses, incolores, très-solubles et qui constituent l'acétate de ferrosim. Ce sel attire l'oxygène de l'air avec avidité et se transforme alors en acétate de ferricum ; la facilité avec laquelle il s'oxyde le fait employer avec succès comme agent réducteur, spécialement dans les réductions des corps nitrés.

On s'en sert en quantités considérables comme mordant dans la teinture et l'impression. Le *pyrolignite de fer* est un mélange d'acétate ferreux et d'acétate ferrique dans lequel, sous l'influence des matières empyreumatiques qui accompagnent l'acide pyroligneux, l'acétate ferreux se conserve assez longtemps inaltéré. On prépare ce pyrolignite de fer en mettant en digestion pendant quelques semaines l'acide pyroligneux avec des rognures de tôle ou de la vieille ferraille ; on accélère la dissolution du fer en soutirant le liquide de temps à autre ; on obtient finalement une liqueur d'une densité de 1,120, et qui constitue le pyrolignite de fer.

Les acétates ferreux et ferriques sont précipités par l'hydrogène sulfuré.

2. ACÉTATES FERRIQUES (ACÉTATES DE FERRICUM).

A. ACÉTATE NEUTRE,



Ce sel peut être préparé à l'état de pureté lorsqu'on décompose l'acétate de plomb par le sulfate ferrique maintenu en léger excès : du jour au lendemain, l'excès de sulfate que renferme la liqueur se précipite à l'état de sel basique, et la liqueur ne doit plus renfermer ni acide sulfurique, ni plomb. — On le prépare plus aisément, mais aussi plus lentement, en dissolvant dans l'acide acétique l'hydrate ou le carbonate de ferricum : après une digestion de quelques jours, on obtient de l'acétate ferrique assez concentré. — L'acétate ferrique neutre se produit également quand on laisse une solution d'acétate ferreux exposée à l'air : il se dépose en même temps du diacétate triferrique.

C'est un sel rouge foncé, incristallisable, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool.

La solution, d'un rouge vineux, présente des phénomènes remarquables, lorsqu'elle est soumise à l'action de la chaleur. — Chauffée jusqu'à un



degré voisin de l'ébullition, elle devient tout à coup beaucoup plus foncée, dégage de l'acide acétique et renferme alors un sous-acétate; une petite quantité d'un sulfate soluble ou d'acide sulfurique, ajoutée à la liqueur, en précipite tout le fer à l'état de sous-sulfate ferrique jaune. Ce sous-acétate persiste même en présence d'un excès d'acide acétique, pendant assez longtemps. Ce n'est qu'après plusieurs jours qu'il est transformé en acétate neutre. — Chauffée à l'ébullition, la solution perd rapidement tout son acide acétique et laisse déposer tout le fer à l'état d'hydrate: ce dépôt se fait instantanément à l'ébullition, en présence d'une très-petite quantité d'un sel étranger. (Le nitrate de baryum, les acétates, nitrates, chlorures de ferricum, de plomb, de cuivre, de chrome et d'aluminium empêchent cette précipitation, peut-être à cause de la formation de sels doubles.) — Quand on chauffe la solution de l'acétate ferrique, aux environs de 100°, dans un vase fermé, pendant quelques heures, on voit sa couleur passer peu à peu au rouge, et il arrive un moment où, la transformation étant complète, la liqueur ne précipite plus le ferrocyanure de potassium. — Elle présente alors les caractères suivants: elle est d'une couleur rouge brique, trouble et opaque par réflexion, quoique parfaitement limpide en réalité: sa saveur n'est plus du tout astringente. Une trace d'acide sulfurique ou d'un sel alcalin, l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique concentrés en précipitent immédiatement l'hydrate ferrique, modifié, c'est-à-dire dans cet état particulier où il est devenu presque insoluble dans les acides concentrés, et soluble dans l'eau pure, l'acide acétique et les acides nitriques et chlorhydriques étendus. — (Voir hydrate de fer.) — [Péan de Saint-Gilles [Ann. de Chim. et de Phys., (3), t. XLVI, p. 53.]

Scheurer-Kestner [Ann. de Chim. et de Phys., (3), t. LXIII, p. 422, et t. LXVIII, p. 472] a découvert récemment une nouvelle classe de sels de fer, dont nous donnons ici la description et qui ont puissamment contribué à affirmer l'hexatomie du ferricum. Celui-ci étant formé par l'union de 2 atomes de fer tétratomique ( $\text{Fe} = 56$ ), le couple

$\text{Fe}^{\text{IV}} - \text{Fe}^{\text{IV}}$  devient hexatomique.  $\text{Fe}^{\text{VI}}$  peut donc se substituer à 6 atomes d'hydrogène dans 6 molécules d'un ou plusieurs acides monobasiques:

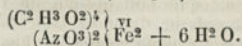
## NOTATION TYPIQUE.

6 [C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> .H]	(C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> ) <sub>6</sub> .Fe <sup>VI</sup>	(C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O) <sub>6</sub> <sup>VI</sup> } O <sup>6</sup> .
6 molécules d'acide acétique.	Acétate ferrique.	
4 [C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> .H]	(C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> ) <sub>4</sub>	(C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O) <sub>4</sub> <sup>VI</sup> } O <sup>6</sup> .
2 [AzO <sup>3</sup> .H]	(AzO <sup>3</sup> ) <sub>2</sub> .Fe <sup>VI</sup>	
4 molécules d'acide acétique.	Tétracéto-diazotate ferrique.	
2 molécules d'acide azotique.		
3 [C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> .H]	(C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>2</sup> ) <sub>3</sub>	(C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O) <sub>3</sub> <sup>VI</sup> } O <sup>4</sup> .
2 [Cl.H]	Cl <sup>2</sup>	
1 [HO.H]	HO } Fe <sup>VI</sup>	
3 molécules d'acide acétique.	Dichlorotriacétate ferrique.	
2 molécules d'acide chlorhydrique.		
1 molécule d'eau		

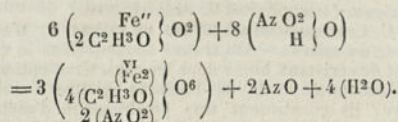
La théorie dualistique considère ces sels comme des sels doubles.

Ces sels sont en général très-instables: l'ébullition avec l'eau en précipite de l'oxyde de fer, en même temps que les acides sont mis en liberté.

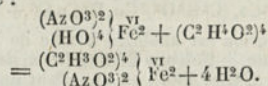
## Tétracéto-diazotate ferrique,



α. On prépare une solution d'acétate ferreux (D=1,250); après lui avoir ajouté un excès d'acide acétique, on la chauffe à 80°, puis on y verse goutte à goutte de l'acide nitrique ordinaire, non fumant: une vive réaction a lieu et, quand l'opération a été bien conduite, on obtient par refroidissement de belles aiguilles, qu'on peut purifier par redissolution dans l'eau bouillante:



β. On dissout dans l'acide acétique le diazotate ferrique:



La réaction est lente: elle est terminée quand le mélange ne précipite plus par l'acide nitrique; on sait que les azotates ferriques basiques sont insolubles dans l'acide azotique.

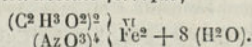
γ. On dissout 1 molécule d'hydrate ferrique dans 4 molécules d'acide acétique et 2 molécules d'acide azotique.

δ. On mélange 1 molécule d'azotate ferrique avec 2 molécules d'acétate ferrique.

ε. On traite le dichloro-tétracétate ferrique (voir plus loin) par l'azotate d'argent: il se forme du chlorure d'argent et du tétracéto-diazotate ferrique.

Ce sel est très-bien cristallisé, en prismes rhomboïdaux droits, d'un rouge de sang. Son odeur rappelle à la fois l'acide acétique et la vapeur nitreuse. — Il est très-soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool: insoluble dans l'éther, dont on peut en conséquence se servir pour laver les cristaux. — Il est décomposable par la plus faible élévation de température. — Traité par l'acide azotique, il donne du tétracéto-azotate ferrique.

## Diacéto-tétrazotate ferrique,



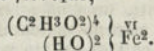
α. On fait une solution (D = 1,250) de tétrazotate ferrique, on y ajoute un excès d'acide acétique concentré et on fait cristalliser dans le vide: on lave avec de l'éther alcoolisé.

β. On dissout 1 molécule d'hydrate ferrique dans 2 molécules d'acide acétique et 4 molécules d'acide nitrique.

γ. On mélange 1 molécule d'acétate ferrique neutre avec 2 molécules d'azotate ferrique. — Petits prismes rhomboïdaux obliques, souvent accolés en croix.

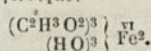
## B. ACÉTATES BASIQUES.

## 1. Tétracétate ferrique,

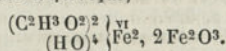


On l'obtient en dissolvant à 50°, dans 10 p. d'acide acétique à 30 p. %, l'hydrate ferrique provenant d'une partie de fer, et évaporant cette solution à 70°. C'est une masse amorphe, soluble dans l'alcool et dans l'eau. [Oudemans, *Jahresber.*, 1858, p. 282.]



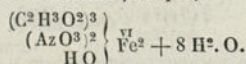
2. *Triacétate ferrique*,

Ce sel est très-probablement renfermé dans la solution rouge que l'on obtient en traitant par l'oxyde d'argent le dichloro-triacétate ferrique (voir plus bas); évaporée dans le vide, cette solution devient sirupeuse, mais elle ne cristallise pas; elle se décompose promptement à la température ordinaire en formant une gelée ocreuse. (Scheurer.)

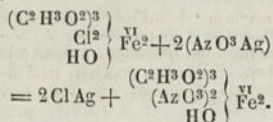
3. *Diacétate triferrique*,

C'est le dépôt ocreux qui se forme quand on laisse une solution d'acétate de ferricum exposée à l'air.

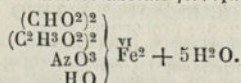
Ces trois acétates basiques sont les seuls dont on connaisse la composition; les autres sels qui se forment par la décomposition de l'acétate neutre sous l'influence de la chaleur, ou dans d'autres circonstances, n'ont pas été analysés. — Mais plusieurs des corps décrits par Scheurer-Kestner présentent la composition de sels basiques de ferricum.

4. *Triacéto-diazotate ferrique*,

On le prépare directement en mettant en présence les quantités équivalentes d'hydrate et des deux acides. — On l'obtient aussi en traitant par l'azotate d'argent le dichloro-triacétate ferrique (voir plus bas).



Cristaux rhomboïdaux, ou plaques cristallines, foncées, presque noires, solubles dans l'alcool.

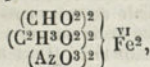
5. *Diformio-diacéto-azotate ferrique*,

Ce composé peut être obtenu par l'action directe des trois acides, en proportions convenables, sur l'hydrate ferrique; mais il est plus avantageux de faire réagir lentement et au bain-marie l'acide nitrique ( $D = 1,38$ ) sur un mélange d'acétate et de formiate ferreux. — Lorsque l'oxydation est terminée, on obtient un liquide rouge, très-altérable, mais qui cristallise quand on l'évapore sur l'acide sulfurique; les cristaux ne commencent à se montrer que lorsque le liquide est devenu sirupeux; à ce moment on peut favoriser la cristallisation en chauffant vers  $50^\circ$ , ou en refroidissant brusquement.

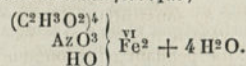
Ce corps est très-soluble dans l'eau et l'alcool; il est insoluble dans l'éther.

Il est extrêmement altérable; l'ébullition en précipite de l'oxyde de fer; si l'on pousse trop loin l'évaporation, même dans le vide, le sel se décompose.

Si, dans la préparation de ce corps, on pèse la quantité d'acide nitrique nécessaire à l'oxydation, on constate que cette quantité est double de celle qu'exige la formule ci-dessus; il est donc probable qu'il commence par se former le sel suivant:

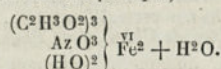


et que ce sel neutre se transforme en sel basique par la perte de  $\text{AzO}^2$ . Scheurer a constaté, en effet, qu'il se dégage des vapeurs rutilantes pendant l'évaporation du mélange.

6. *Tétracéto-azotate ferrique*,

On l'obtient par l'action de l'acide azotique sur le tétracéto-diazotate ferrique. — On le prépare plus facilement en laissant digérer pendant plusieurs jours, à  $40^\circ$  environ, un mélange de 1 molécule d'hydrate ferrique, 4 molécules d'acide acétique, 1 molécule d'acide azotique, et évaporant dans le vide. — 1 molécule d'acétate ferrique neutre, 1 molécule de diazotate ferrique et 1 molécule d'acide acétique donnent le même résultat.

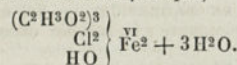
Ce sont des cristaux rhomboïdaux droits, rouge-brun, durs, brillants, moins déliquescents que les autres composés de Scheurer; très-solubles dans l'eau et l'alcool, décomposables par une faible élévation de température.

7. *Triacéto-azotate ferrique*,

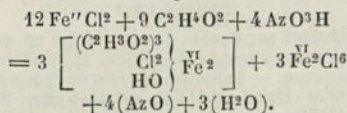
On le prépare en laissant digérer à  $32^\circ$  environ un mélange en proportions convenables d'hydrate ferrique, d'acide acétique et d'acide azotique. — On l'obtient encore en agitant fréquemment un mélange formé de deux molécules d'acide acétique et d'une molécule de diazotate ferrique; il se produit, dans ce cas, un mélange de triacéto-azotate et de tétrazotate ferrique.

Ce sont des prismes rhomboïdaux obliques, aplatis, d'un rouge foncé, très-solubles dans l'alcool et l'eau, insolubles dans l'éther.

## ACÉTO-CHLORHYDRINES DE FERRICUM.

1. *Dichloro-triacétate ferrique*,

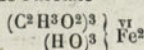
On obtient ce corps en traitant avec précaution par de l'acide nitrique une dissolution chauffée à  $80^\circ$ , de chlorure ferreux dans l'acide acétique: la liqueur concentrée abandonne par refroidissement de petits cristaux rhomboïdaux (obliques?): les eaux mères décantées fournissent après quelques jours une nouvelle quantité du même corps, en cristaux volumineux; il se forme en même temps du chlorure ferrique:



Le même sel se forme quand on laisse digérer à une température de  $40^\circ$ , pendant deux à trois jours, un mélange de 1 molécule d'hydrate ferrique, 2 molécules d'acide acétique et 1 molécule d'acide chlorhydrique.

Ce sont des cristaux très-durs, noirs par réflexion, rouges par transparence, très-solubles dans l'alcool et l'eau. — Traités par l'oxyde d'argent, ils donnent le triacétate ferrique.

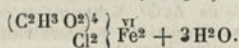
Scheurer, qui a fait connaître ce corps, l'envisagea d'abord comme le dichlorure de triacétate ferrique. — Hugo Schiff [*Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LXVI, p. 136] fit voir plus tard qu'il devait être considéré comme une acétochlorhydrine. Il dérive de l'acétate



dans lequel 2HO sont remplacés par 2Cl.

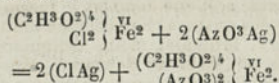


## 2. Dichloro-tétracétate ferrique,

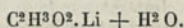


On l'obtient en dissolvant 1 molécule d'hydrate ferrique dans un mélange formé de 2 molécules d'acide chlorhydrique et de 4 d'acide acétique, ou en oxydant, par l'acide nitrique, le chlorure ferreux dissous dans de l'acide acétique très-concentré.

Ce sont des cristaux d'un rouge jaune, solubles dans l'alcool et dans l'eau, facilement décomposables en acide acétique et en dichloro-triacétate ferrique. — Traité par l'azotate d'argent, ce sel est décomposé au bout de 12 heures, à la température de 50° : il se forme alors du tétracéto-diazoate de ferrium :



ACÉTATE DE LITHIUM. [Rammelsberg, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LXVI, p. 79. — Pleischl, *Zeitschr. f. Phys. u. verw. Wissensch.*, t. IV, p. 408. — Troost, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LI, p. 143.]



On le prépare en saturant l'acide acétique par du carbonate de lithium : par évaporation, on obtient une liqueur sirupeuse, au sein de laquelle il se forme bientôt des prismes droits rhomboïdaux d'acétate de lithium. (Pleischl.)

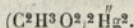
Sel déliquescent, soluble dans moins d'un tiers de son poids d'eau à 15° : dans 4,64 p. d'alcool à 14° (D=0,81). — Sous l'influence de la chaleur, il fond dans son eau de cristallisation, puis perd son eau, subit la fusion ignée et se décompose finalement en donnant naissance à du carbonate de lithium et à du charbon. (Troost.)

ACÉTATE DE MAGNÉSIIUM. — Sel amer, gommeux, déliquescent, très-soluble dans l'alcool et dans l'eau.

ACÉTATE DE MANGANÈSE. — On le prépare par dissolution du carbonate de manganèse dans l'acide acétique bouillant : par refroidissement il se dépose tantôt sous forme de tables rhombes, tantôt sous forme de prismes réunis par groupes. — Sel rose pâle, soluble dans 3 p. d'eau.

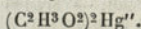
— ACÉTATES DE MERCURE.

1. ACÉTATE MERCUREUX OU DE MERCUROSUM (*terre foliée mercurielle*),



On l'obtient par double décomposition en mêlant des solutions d'acétate de sodium et de nitrate de mercuriosum. — Paillettes nacrées ou lames micacées d'un blanc argenté, solubles dans 333 p. d'eau froide, insolubles dans l'alcool, décomposables par l'eau bouillante en mercure métallique et en acétate mercurique. — Quand on chauffe le sel sec, il se décompose promptement en dégageant de l'acide acétique et de l'acide carbonique : le mercure métallique est régénéré. — On l'emploie en médecine comme antisyphilitique.

2. ACÉTATE MERCURIQUE OU DE MERCURICUM,

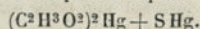


On le prépare en dissolvant l'oxyde rouge de mercure dans l'acide acétique. — Lames nacrées brillantes, demi-transparentes. Solubles dans 4 p. d'eau à 10° et dans 1 p. à 100°. — L'alcool et l'éther en séparent de l'oxyde de mercure.

Lorsqu'on ajoute de l'hydrogène sulfuré à une solution d'acétate de mercure, il se forme un précipité qui disparaît par l'agitation : si la solution d'acétate de mercure est suffisamment concentrée, la combinaison qui s'est formée se dépose bien-

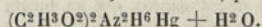
tôt à l'état cristallisé. On l'obtient facilement en ajoutant à une solution chaude et concentrée d'acétate de mercure, du sulfure de mercure récemment précipité, tant que le précipité formé se dissout, étendant la solution d'un égal volume d'alcool à 90°, et abandonnant à l'air pendant quelques jours.

Il se dépose ainsi des tables brillantes, formées par la combinaison du sulfure et de l'acétate de mercure : elles ont pour composition



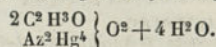
(Voyez SULFURE DE MERCURE.) [R. Palm, *Jahresber.*, 1862, p. 220.]

3. ACÉTATE DE MERCURAMMONIUM. [Hirzel, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LXXXVI, p. 262.]



(En équiv. :  $\text{C}^4\text{H}^6\text{Az}^4\text{H}^4\text{O}^4.\text{HgO}$ .)

Lorsqu'on agit une solution d'acétate d'ammoniaque avec de l'oxyde de mercuricium récemment précipité, on obtient des cristaux qui, purifiés par redissolution dans l'eau, présentent la composition ci-dessus. Ce sont des tables rhombes solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, facilement décomposables. — Chauffés à 100°, ils se transforment en une poudre jaune qui renferme

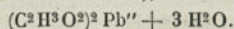


(Acétate de tétramercurammonium.)

ACÉTATE DE NICKEL. — Cristaux vert pomme, légèrement efflorescents, solubles dans 6 p. d'eau froide, insolubles dans l'alcool.

ACÉTATES DE PLOMB. [Berzelius, *Ann. de Chim.*, t. XCIV, p. 298; Payen, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LXV, p. 239, et t. LXVI, p. 37; Schindler, *Archiv. de Brandes*, t. XXI, p. 129; Wittstein, *Rep. de Buchner*, t. LXXXIV, p. 170; Brooke, *Ann. of Philos.*, t. XXII, p. 374; H. Kopp, *Einleit. in die Krystall.*, p. 340; Carius, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LXVIII, p. 207; Capecioni, *Mon. scient. Quesneville*, t. I, p. 314.]

ACÉTATE NEUTRE OU DIACÉTATE DE PLOMB (*sel de Saturne, sucre de Saturne*),



Ce sel est préparé industriellement en dissolvant la litharge dans l'acide acétique, ou en exposant à l'air un mélange d'acide acétique et de plomb : le métal dans ces conditions s'oxyde promptement aux dépens de l'air, et l'oxyde ainsi formé se dissout dans l'acide acétique : les liqueurs évaporées jusqu'à ce qu'elles aient atteint une densité de 2,2, déposent des cristaux d'acétate de plomb. On le prépare aussi en traitant le sulfate de plomb (100 p.) par une solution concentrée d'acétate de baryum (84 p.), ou d'acétate de calcium (52 p.) : la réaction est complète à froid, elle est instantanée à chaud. [Kraft, *Rep. de Chim. appl.*, I, 324.] — L'acétate de plomb cristallise en prismes clinorhombiques. Combinaison ordinaire (Brooke et H. Kopp), *m, p, h* ; quelquefois *p* domine, de manière à donner aux cristaux la forme de tables. Inclinaison des faces, *m* : *m* = 128° ; *p* : *m* = 98°30' ; *p* : *h* = 109°32'. Clivages parallèles à *p* et à *h*'. — Ces cristaux sont transparents, légèrement efflorescents : ils ont une saveur sucrée et en même temps astringente : ils laissent un arrière-goût métallique et désagréable. D=2,496, Baignet [*J. Pharm.*, (3), XL, 161,337]. — Solubles dans 1 1/2 p. d'eau froide et 8 p. d'alcool. — La solution rougit le papier de tournesol. Elle est très-légèrement décomposée par l'acide carbonique de l'air avec formation de carbonate de plomb. L'acide acétique, mis en liberté, s'oppose à une décomposition bien avancée ; mais le sel sec effleuré est quelquefois assez profondément



altéré. — Sous l'influence de la chaleur, l'acétate de plomb fond dans son eau de cristallisation, vers 75°; au-dessus de 100°, il perd de l'eau et un peu d'acide : il se transforme alors en une masse blanche et poreuse d'acétate sesquibasique. Vers 280°, il fond de nouveau; à une température un peu supérieure il est complètement décomposé : il se dégage de l'acide carbonique et de l'acétone; comme résidu on obtient du plomb extrêmement divisé.

L'ammoniaque ne précipite pas l'acétate de plomb : cependant, si l'on en ajoute un excès, il se dépose de l'acétate sexbasique; si l'on fait bouillir ce précipité avec un excès d'ammoniaque, il se forme de l'oxyde cristallisé.

La solution aqueuse d'acétate de plomb dissout la litharge en produisant des acétates basiques : cette dissolution est presque instantanée, lorsqu'on opère à 100°, dans une capsule d'argent (Rochleder).

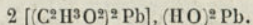
L'acétate neutre est employé dans l'industrie de la toile peinte pour fixer l'acide chromique (jaune de chrome), et pour la préparation de l'acétate d'aluminium.

Capecioni s'en sert pour donner au suif une consistance plus ferme.

En médecine, on l'utilise comme astringent et résolatif.

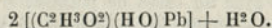
#### ACÉTATES BASIQUES.

##### 1. Tétracétate triplombique (Acétate sesquibasique),

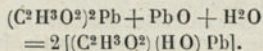


*Préparation.* — On chauffe le diacétate dans une capsule jusqu'à ce que la masse fondue soit devenue solide, poreuse. On reprend par l'eau bouillante et l'on évapore à cristallisation. — On obtient ainsi des lames nacrées solubles dans l'eau et l'alcool.

##### 2. Monoacétate plombique (Acétate bibasique),

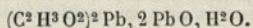


*Préparation.* — On fait bouillir du diacétate de plomb (une molécule) avec de l'oxyde de plomb (une molécule) :



Le sel cristallise par refroidissement (Schindler).

##### 3. Diacétate triplombique (Acétate tribasique),



*Préparation.* — 1° On fait digérer 7 p. de massicot dans une solution aqueuse de 6 p. de diacétate cristallisé.

2° Dans 100 volumes d'eau bouillante et préalablement bouillie pendant 30 minutes, on verse 100 volumes d'une solution aqueuse de diacétate de plomb, saturée à 30°; puis on ajoute dans le liquide 100 volumes d'un mélange de 80 volumes d'eau pure à 60° avec 20 volumes d'ammoniaque exempte de carbonate. Le flacon étant immédiatement clos, on voit peu à peu se former une abondante cristallisation de diacétate tribasique [Payen, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. VIII, p. 302].

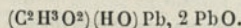
Ce sel se présente sous la forme de longues aiguilles soyeuses, brillantes, d'un blanc satiné, insolubles dans l'alcool, très-solubles dans l'eau, à laquelle elles communiquent une réaction alcaline. — Quand on ajoute à 100 volumes d'une solution aqueuse froide de diacétate tribasique saturée à 15°, 50 volumes d'eau, et ensuite, en agitant, un mélange de 20 volumes d'eau et 30 volumes d'ammoniaque, on voit se former au bout de quelques heures une belle cristallisation d'hydrate de plomb  $Pb^3H^2O^4$ .

En opérant dans des conditions analogues, mais à la température de 130°, on obtient de l'oxyde de plomb anhydre, cristallisé en lamelles translucides et brillantes (Payen).

L'acétate tribasique est le plus stable des sous-acétates de plomb. — Il joue un grand rôle dans la fabrication du blanc de céruse (procédé de Clichy) : c'est lui en effet dont la solution, décomposée par l'acide carbonique, donne naissance au carbonate de plomb; il se forme en même temps du diacétate.

Dans le procédé hollandais, la formation du carbonate de plomb est due également, selon Pelouze, à la production du diacétate triplombique qui se forme à la surface des plaques de plomb et qui est ultérieurement décomposé par l'acide carbonique.

##### 4. Monoacétate triplombique (Acétate sexbasique),



*Préparation.* — On met la solution des sels précédents en digestion avec de l'oxyde de plomb.

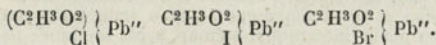
Le monoacétate triplombique est une poudre blanche, peu soluble dans l'eau chaude, d'où elle se dépose en aiguilles brillantes (Berzelius).

Le produit connu sous le nom d'*extrait de Saturne* est constitué en majeure partie par une dissolution de monoacétate triplombique; on la prépare en faisant bouillir dans une bassine de cuivre (où l'on introduit, par précaution, une lame de plomb) 9 parties d'eau avec 3 parties de diacétate de plomb et 1 partie de litharge.

L'eau de Goulard est préparée en versant dans 1 litre d'eau de rivière 8 à 30 grammes d'extrait de Saturne. — On se sert de ces préparations pour l'usage externe comme astringent et résolatif.

On se sert souvent, en chimie, des dissolutions de sous-acétates de plomb pour précipiter des matières colorantes, des tannins, des gommés, etc. Guignet a observé que la solution d'acétate basique de plomb donne dans une liqueur renfermant un azotate soluble, ne fût-ce que 1 %, un précipité caillé-botté d'*azotate bibasique de plomb* très-peu soluble dans l'eau froide, mais soluble à chaud, et cristallisant par refroidissement : il est également soluble dans un excès d'acétate basique [*Bull. de la Soc. chim.*, 1863, p. 114].

ACÉTOCHLORHYDRINES, ACÉTOIODHYDRINES, ACÉTOBROMHYDRINES PLOMBIQUES,



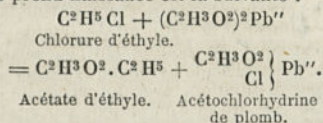
Ces corps très-intéressants ont été décrits par Carrius [*Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LXVIII, p. 207. — *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXXV, p. 87, 1863], qui indique pour leur préparation les deux procédés suivants :

1. On ajoute de l'acide acétique à un mélange intime de chlorure de plomb récemment précipité et de diacétate de plomb anhydre, de manière à former, avec le tout, une bouillie épaisse. La masse s'échauffe et se transforme promptement en un corps solide non cristallin qu'il suffit d'exprimer entre des feuilles de papier pour le débarrasser d'acide acétique. Un tel mélange chauffé en vase clos à 135° donne la combinaison cristallisée.

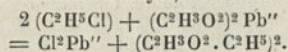
2. On fait réagir sur le diacétate de plomb les chlorures, bromures, iodures de radicaux alcooliques, éthyle, éthylène, etc. Pour obtenir les composés chlorés ou bromés bien cristallisés, il faut opérer en vase clos à 180° (pour les composés iodés à 140° seulement) et en présence d'acide acétique (1 molécule d'acide pour 1 molécule de diacétate de plomb).



La réaction par laquelle l'acétochlorhydrine de plomb prend naissance est la suivante :

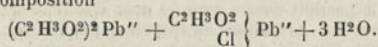


Il est évident qu'il ne faudrait pas prendre 2 molécules de chlorure d'éthyle, car on aurait



**Propriétés.** — Ces composés sont généralement bien cristallisés, dans le type clinorhombique. Ils sont solubles en faible quantité dans l'acide acétique. L'alcool et l'eau les décomposent lentement en diacétate et en chlorure, bromure, iodure de plomb.

**COMBINAISON D'ACÉTOCHLORHYDRINE ET DE DIACÉTATE DE PLOMB.** — Quand on chauffe une dissolution de 3 molécules de diacétate de plomb avec une molécule de chlorure de plomb récemment précipité, celui-ci se dissout et l'on obtient, par évaporation, de beaux cristaux qui présentent la composition

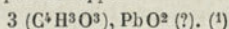


Diacétate de plomb. Acétochlorhydrine de plomb.

Ce sont des prismes, longs souvent d'un centimètre, solubles sans décomposition dans l'eau et qui, traités par l'acide acétique, lui abandonnent du diacétate de plomb, en même temps que l'acétochlorhydrine est mise en liberté.

Ce même corps paraît avoir été obtenu, à l'état impur, par Poggiale, en traitant à chaud le chlorure de plomb par le monoacétate tribasique de plomb et ajoutant ensuite un léger excès d'acide acétique.

**COMBINAISON D'ACIDE ACÉTIQUE ET DE MINIMUM.** [Fischer, *Journ. f. Chem. u. Phys. von Schweigger*, LIII, 124.] — En chauffant à 40° un excès de minimum avec de l'acide acétique cristallisable, on obtient une dissolution qui dépose, par refroidissement, de beaux prismes rhomboïdaux obliques. Ces cristaux sont très-altérables; si l'on essaye de les sécher, ils se décomposent en acide acétique et en bioxyde de plomb. Leur solution même se décompose au contact de l'air ou par l'addition de l'eau. Les cristaux chauffés à 160° entrent en fusion et se décomposent presque immédiatement en plomb métallique, acétone, acide acétique; ils répandent en même temps l'odeur de la fève de Tonka. D'après Jaquelain [*Compt. rend. des trav. de Chim.*, 1851, p. 1], ces cristaux sont représentés par les rapports



#### ACÉTATES DE POTASSIUM.

**MONOACÉTATE DE POTASSIUM.** (ACÉTATE NEUTRE. *Arcanum tartari, Tartarus regeneratus, Terra foliata, Blättererde, Geblättererde, Weinsteinerde.*)

Il existe en abondance dans la sève des végétaux : c'est lui qui dans la calcination du bois donne naissance à la majeure partie du carbonate de potassium qu'on retrouve dans les cendres. — On le prépare, en dissolvant dans l'acide acétique le carbonate de potassium; quand, dans cette préparation, on emploie le vinaigre brut, il faut avoir soin de n'ajouter le carbonate que par petites portions, et de maintenir la liqueur toujours acide : on évitera ainsi la formation de matières colorantes que l'action alcaline du carbonate développerait promptement (Fremy père).

L'acétate de potassium est blanc, cristallisé en

(1) C = 6, O = 8, Pb = 103,5.

aiguilles ou en paillettes blanches et grasses au toucher. — Il est très-soluble dans l'eau, et déliquescent :

1 p. de sel se dissout dans	0,531 p. d'eau à 2°	} Osann.
— — — — —	0,437 — 13° 9	
— — — — —	0,321 — 28° 5	
— — — — —	0,203 — 62°	

Une solution, saturée à l'ébullition, contient 1 partie de sel pour 0,125 p. d'eau; cette solution bout à 169° (Berzelius).

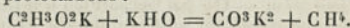
Il est soluble dans l'alcool, mais moins que dans l'eau : il se dissout, en effet, dans 2 p. d'alcool absolu bouillant et dans 3 p. d'alcool ordinaire (Destouches).

La solution bouillante dépose par refroidissement l'acétate en beaux cristaux. Sa dissolution alcoolique est précipitée par l'éther. — Elle est décomposée par l'acide carbonique avec formation de carbonate de potassium et d'une notable quantité d'éther acétique.

L'acétate de potassium est soluble dans l'acide acétique qui le transforme en acétate acide de potassium (voir plus loin), et dans l'acide acétique anhydre avec lequel il forme une combinaison spéciale.

La solution aqueuse de l'acétate de potassium évaporée à siccité se transforme en une masse lamellaire (*terre foliée du tartre* des anciens), qui fond à une température plus élevée (290° environ) et se prend par refroidissement en cristaux feuilletés, tellement déliquescents qu'ils se recouvrent presque à l'instant même de petites gouttelettes d'eau : à cet état, l'acétate de potassium est employé fréquemment dans les recherches chimiques, comme déshydratant, et comme puissant agent de double décomposition. — Au rouge, il est détruit, en donnant de l'acétone, des gaz inflammables, des produits empyreumatiques et en laissant du carbonate mêlé de charbon.

Chauffé avec un excès de potasse, il se transforme en carbonate de potassium et en hydrogène protocarboné :



[Persoz et Dumas, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXXIII, p. 93.]

Distillé avec de l'acide arsénieux, il produit de l'oxyde de diméthylarsine (liqueur fumante de Cadet). Cette réaction est si sensible qu'elle sert généralement à constater la présence de l'acide acétique : la plus petite quantité d'acétate de potassium chauffée avec un excès d'acide arsénieux donne naissance à des vapeurs blanches, douées d'une odeur alliée très-prononcée. — Lorsqu'on soumet à l'électrolyse une solution concentrée d'acétate de potassium, on obtient des produits gazeux formés en majeure partie de méthyle, d'acide carbonique et d'hydrogène [Kolbe, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LXIX, p. 257].

C'est le procédé qui a servi à Kolbe pour obtenir le méthyle libre.

Lorsqu'on électrolyse un mélange d'acétate et d'enanthyrate de potassium, il se forme, en très-petite quantité à la vérité, du méthyle-caproyle [Wurtz, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XLIV, p. 296].

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans une solution d'acétate de potassium, la liqueur acquiert des propriétés décolorantes énergiques, qu'elle perd par le séjour à l'air.

Pendant le passage du chlore, il se dégage de l'acide carbonique.

L'acétate de potassium distillé avec de l'acide butyrique ou valérique se transforme en acétate acide de potassium.

Il est employé en médecine comme fondant et diurétique; on l'a employé avec succès dans le traitement de la gonorrhée.



ACÉTATE ACIDE DE POTASSIUM,  
 $C^2H^3O^2K$ ,  $C^2H^3O^2H$ .

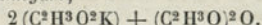
Thomson l'obtint en évaporant, dans le vide, un mélange d'une molécule d'acétate de potassium et d'une molécule d'acide acétique.

Melsens l'étudia avec soin et constata que, pour le produire, il suffit d'évaporer une solution d'acétate avec un excès d'acide acétique; par refroidissement, on obtient une masse cristalline de diacétate [*Journ. de Pharm.*, (3), t. VI, p. 415, et *Compt. rend. de l'Acad.*, t. XIX, p. 611]. On peut également le préparer en chauffant le monoacétate avec de l'acide butyrique ou valérique.

Ce sont tantôt des lamelles nacrées, tantôt de longs prismes aplatis, très-flexibles, déliquescents, solubles dans l'alcool. On peut les chauffer dans le vide à  $120^\circ$  sans qu'ils perdent de leur poids ou qu'ils soient altérés.

Le sel, soumis à l'action de la chaleur, fond vers  $148^\circ$  en dégageant un peu d'acide acétique; à  $200^\circ$ , il entre en ébullition en se décomposant et en produisant de l'acide acétique cristallisable. La température monte progressivement jusqu'à  $300^\circ$ ; à ce moment, la cornue ne renferme plus que du monoacétate de potassium. On utilise ces propriétés du diacétate de potassium, dans la préparation de l'acide acétique monohydraté. En distillant, en effet, de l'acétate neutre avec de l'acide acétique très-étendu, le sel fixe une molécule d'acide, et quand la concentration est arrivée à un point suffisant, le sel acide est décomposé et produit de l'acide cristallisable. Dans cette distillation, il faut maintenir la température au-dessous de  $300^\circ$  pour éviter la formation de produits empyreumatiques. L'acétate acide de potassium est décomposé sous l'influence d'un courant de vapeur d'eau.

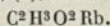
*Combinaison d'acétate de potassium et d'acide acétique anhydre,*



Ce corps a été découvert par Gerhardt, qui lui donna le nom de *biacétate de potasse anhydre* [*Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XXXVII, p. 317]. Si le diacétate de potassium est de l'acétate neutre + 1 molécule d'acide acétique monohydraté de cristallisation, le corps de Gerhardt peut être considéré comme l'acétate neutre +  $1/2$  molécule d'acide acétique anhydre, de cristallisation.

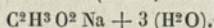
Il se forme dans l'action du potassium sur l'acide acétique anhydre, ou par la dissolution du monoacétate dans l'acide acétique anhydre bouillant; il se dépose par refroidissement des aiguilles incolores, très-déliquescentes, moins cependant que le monoacétate. Le sel sec chauffé dégage de l'acide acétique anhydre, et laisse comme résidu du monoacétate pur.

ACÉTATE DE RUBIDIUM. [Grandeau, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LXVII, p. 234.]

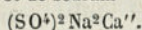


Paillettes nacrées, grasses au toucher, que l'on obtient en soumettant à une lente évaporation la dissolution du carbonate de rubidium dans l'acide acétique concentré. Il est soluble dans l'alcool et dans l'eau.

ACÉTATE DE SODIUM (*terre foliée minérale*),



On peut le préparer directement en saturant l'acide acétique par du carbonate de sodium. Industriellement, on le préparait jusqu'à ces dernières années par double décomposition avec le pyrolignite de calcium et le sulfate de sodium, mais ce procédé n'est pas avantageux à cause des pertes qui résultent de la formation facile du sulfate de calcium et de sodium



On le prépare généralement aujourd'hui en distillant le pyrolignite de calcium purifié, avec de l'acide sulfurique et saturant le liquide distillé par du carbonate de sodium. On peut aussi saturer directement l'acide pyroligneux préalablement purifié par distillation, avec du carbonate de sodium; on évapore et l'on obtient par cristallisation de l'acétate impur, brun, que l'on soumet, dans des vases peu profonds en tôle, à la température du rouge sombre. Les matières goudroneuses sont ainsi détruites; il ne reste plus qu'à reprendre par l'eau pour obtenir un sel complètement blanc.

Ce sont de gros prismes clinorhombiques. Combinaison ordinaire: [Kopp, *Einleit. in die Crystal.*, p. 310. — Brooke, *Annals of Philosophy*, t. XXII, p. 39]  $p, m, h^1, d^{1/2}$ , plus rarement avec  $h^1, b^{1/2}, b^{1/4}, a^{1/2}$ ;  $m : m$  par-dessus  $g^1 = 95^\circ 30'$ ;  $p : m = 75^\circ 35'$ ;  $b^{1/2} : d^{1/2} = 117^\circ 32'$ . Clivage parallèle à  $p$  et à  $m$ .

Ce sel possède une saveur amère et piquante sans être désagréable. Il est soluble dans 3,9 parties d'eau à  $6^\circ$ , dans 2,4 parties à  $37^\circ$  et dans 1,7 à  $48^\circ$  (Ozann). D'après Gerardin, 100 parties d'alcool à 0,9904 dissolvent 38 parties de sel cristallisé, à  $18^\circ$ ; cette solubilité diminue avec la concentration de l'alcool qui, à 0,832, n'en dissout plus que 2,1 p. La solution aqueuse saturée à l'ébullition renferme 0,48 p. d'eau pour 1 de sel et bout à  $124^\circ 4$  (Berzelius). Quand on expose le sel cristallisé à l'air sec, il perd peu à peu ses 3 molécules d'eau qu'il reprend facilement dans l'air humide. Si on le fond, il perd également ses 3 molécules d'eau, mais il est alors devenu déliquescent et il peut attirer jusqu'à 7 molécules d'eau; il forme alors un liquide assez mobile, solution sursaturée qui cristallise avec un vif dégagement de chaleur quand on l'ébranle avec un corps dur, ou quand on y projette une parcelle d'acétate de sodium desséché ou cristallisé; un fragment d'acétate fondu ou d'autres sels ne produirait pas le même effet [Reischauer, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXV, p. 116, juillet 1860, et *Répert. de Chim. pure*, 1861, p. 66].

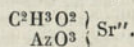
L'acétate de sodium subit la fusion ignée vers  $319^\circ$ . Lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur un mélange à poids équivalents d'acétate de sodium et d'acétate de potassium (dont le point de fusion est à  $202^\circ$ ), il fond à  $224^\circ$  [Schaffgotsch, *Poggend. Ann.*, t. CII, p. 293].

Le chlorure de soufre brun attaque l'acétate de sodium fondu, et produit de l'acide acétique anhydre, du sulfate et du chlorure de sodium (Heintz).

L'acétate de sodium est employé en médecine à la dose de 2 à 8 grammes comme fondant et diurétique; à plus haute dose il est purgatif.

ACÉTATE DE STRONTIUM. — Prismes clinorhombiques. Inclinaison des faces:  $m : m = 124^\circ 54'$ ;  $p : h^1 = 96^\circ 10'$ . Clivage peu marqué parallèlement à  $h^1$ . Ces cristaux sont ceux que l'on obtient en soumettant la solution d'acétate de strontium au froid; ils renferment 26 % d'eau, soit environ 5 molécules d'eau (5 molécules d'eau = 26,8). — Quand le sel cristallisé à  $15^\circ$ , il renferme 4,23 % d'eau (Mitscherlich). Ce rapport nous paraît peu probable, 1 molécule d'eau exigeant 6,8 %.

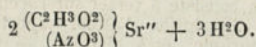
ACÉTONITRATE DE STRONTIUM,



[*Journ. für prakt. Chem.*, t. LXXIV, p. 431, et *Répert. de Chim. pure*, 1858-59, p. 125.] On l'obtient en laissant évaporer une solution qui renferme 1 molécule d'acétate et 1 molécule de nitrate de strontium: quand la solution est un peu acide, le sel se dépose en belles tables, inaltérables à l'air. — Chauffé à  $100^\circ$ , il perd toute son eau de cristallisation;

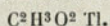


chauffé davantage, il détone en produisant une belle flamme pourpre. — D'après de Hauer, qui l'a découvert, ce sel, très-intéressant au point de vue du rôle qu'y joue le strontium comme élément diatomique, renfermerait 3 molécules d'eau de cristallisation; sa composition est représentée par la formule



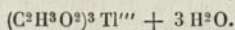
ACÉTATES DE THALLIUM. [Kuhlmann fils, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LXXVII, p. 433. — E. Willm, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (4), t. V, p. 76.]

ACÉTATE DE PROXYDE DE THALLIUM,



Il s'obtient par la dissolution du carbonate dans l'acide acétique: sel déliquescents, conservant toujours l'odeur de l'acide acétique; très-soluble à chaud dans l'alcool, qui le dépose par refroidissement, en beaux mamelons soyeux (Kuhlmann fils).

ACÉTATE DE PEROXYDE DE THALLIUM,

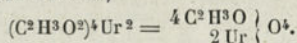


On le prépare en dissolvant à l'ébullition du peroxyde de thallium dans l'acide acétique. Par évaporation spontanée, on obtient de belles tables appartenant au système du prisme rhomboïdal oblique. — Ce sel est décomposé par l'eau en acide acétique et peroxyde de thallium. Il se décompose de même quand on le laisse exposé à l'air, et d'autant plus vite que la température est plus élevée; à 100° elle est très-rapide et complète (Ed. Willm.)

ACÉTATE DE THORIUM. — Petits cristaux aciculaires, très-peu solubles dans l'acide acétique étendu; insolubles dans l'eau [Chydenius, *Jour. für prakt. Chem.*, t. LXXXIX, p. 464, 1863 et *Bull. de la Soc. chim.*, 1864, t. I, p. 133].

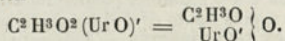
ACÉTATE D'URANIUM. [Rammelsberg, *Ann. de Poggend.*, t. LVIII, p. 34; Peligot, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. V, p. 13; Wertheim, *id.*, (3), t. XI, p. 49; Weselsky, *Journ. für prakt. Chem.*, t. LXXV, p. 55, 1858 et *Répert. de Chim. pure*, 1858-59, p. 177].

ACÉTATE URANEUX,

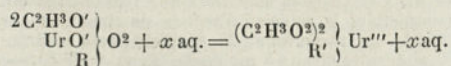


On le prépare en laissant évaporer spontanément une solution d'hydrate uraneux dans l'acide acétique; ce sont de fines aiguilles, d'un vert foncé, groupées en mamelons.

ACÉTATES URANIQUES. — Le sel neutre a pour composition



Il forme avec les autres acétates des composés répondant à la formule générale :



Pour l'obtenir on calcine légèrement les cristaux de nitrate d'uranium, jusqu'à commencement de réduction; on traite le résidu par l'acide acétique; la solution abandonne de très-beaux cristaux d'acétate pur: le nitrate non décomposé étant beaucoup plus soluble reste dans les eaux mères. Si la cristallisation a lieu à la température ordinaire, le sel renferme 2H<sup>2</sup>O; si elle a lieu au-dessous de 15°, il renferme 3H<sup>2</sup>O. — Dans le premier cas, ce sont des prismes rhomboïdaux obliques, jaunes et transparents, décomposables par l'eau bouillante. — Dans le second, ce sont des octaèdres à base carrée, dont le sommet tronqué est remplacé par

une face bien nette; ces cristaux perdent H<sup>2</sup>O à 100°, mais le reste de l'eau ne s'en va qu'à 275°, en même temps le sel devient rouge.

Pincus a proposé l'emploi de l'acétate d'uranium pour le dosage de l'acide phosphorique [*Répert. de Chim. pure*, 1859, p. 300].

Combinaisons doubles. — On peut les préparer par trois procédés :

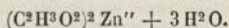
1° Quand le carbonate du métal qu'on veut combiner à l'acétate d'uranium est soluble, on ajoute la solution à la solution chaude de l'acétate, jusqu'à ce qu'il commence à se former un précipité d'urate; on ajoute de l'acide acétique qui dissout ce précipité et on abandonne à l'évaporation.

2° Quand le carbonate est insoluble, on en ajoute à la solution bouillante de l'azotate d'uranium jusqu'à ce que tout l'oxyde uranique soit précipité: on dissout ce précipité dans l'acide acétique et on fait cristalliser.

3° On mélange deux molécules des acétates simples et on fait cristalliser à plusieurs reprises dans une liqueur acidulée par l'acide acétique.

Ces sels sont généralement bien cristallisés, jaunes, solubles dans l'eau. L'acétate d'uranium et de sodium possède la propriété de faire tourner le plan de polarisation [Marbach, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XLIV, p. 45].

ACÉTATE DE ZINC,



On le prépare en dissolvant dans l'acide acétique le zinc métallique, l'oxyde ou le carbonate de zinc.

— Par évaporation on obtient des lames nacrées, onctueuses au toucher. — Type clinorhombique. Combinaison ordinaire: [Brooke, *loc. cit.*] *p*, *m*, *h*<sup>1</sup>, *b*<sup>1/2</sup>, *a*<sup>1/2</sup>. Les cristaux ont la forme de tables par suite de la prédominance de la face *p*. Inclinaison des faces: *m*: *a* au-dessus de *g*<sup>1</sup> = 112°36'; *p*: *m* = 112°28'; *p*: *h*<sup>1</sup> = 133°30'; *p*: *b*<sup>1/2</sup> = 75°35'. Clivage parallèle à *p*.

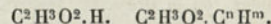
Cristaux très-solubles, fusibles à 100° dans leur eau de cristallisation et subissant à 195° la fusion ignée: il se sublime à cette température de l'acétate de zinc anhydre. En augmentant la température, il distille de l'acétone, puis la décomposition est complète et il ne reste plus dans la cornue que de l'oxyde de zinc mêlé de charbon et de zinc métallique. — Selon Laroque [*Recueil des trav. de la Soc. d'Émul. p. l. sc. pharm.*, janvier 1847, p. 54], il se forme, à un certain moment, un acétate basique de zinc.

ACÉTATE D'YTRIA. [Berlin, *Gmelin's Handbuch*, 4<sup>e</sup> édition, t. II, p. 273, et Popp, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXXXI, p. 179.] — Prismes roses, rhomboïdaux, terminés par des sommets trièdres. Inaltérables à l'air, solubles dans 9 p. d'eau froide, insolubles dans l'alcool concentré. Ils perdent leur eau de cristallisation (H<sup>2</sup>O) à 100° et deviennent opaques.

#### ÉTHERS ACÉTIQUES.

Nous ne décrirons ici que les éthers dérivés des principaux alcools monoatomiques de la série grasse: les autres éthers seront décrits avec leurs alcools respectifs.

Ceux dont on trouvera ci-dessous la description dérivent de l'acide acétique par la substitution d'un radical d'alcool monoatomique à l'hydrogène basique de l'acide acétique:

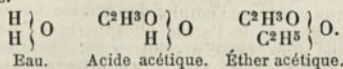


Acide acétique. Acétate alcoolique.

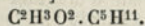
Dans la théorie des types on les envisage comme dérivant d'une molécule d'eau dans laquelle un hydrogène est remplacé par un acétyle, et l'autre hydrogène par un radical alcoolique monoato-



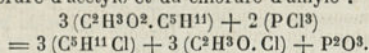
mique : ils représentent donc des acétates alcooliques.



ACÉTATE D'AMYLE. [Cahours, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (2), t. LXXV, p. 197. — Hofmann, *id.*, (3), t. XXXIV, p. 325.]

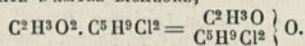


On le prépare en distillant un mélange de 1 p. d'acide sulfurique, 1 p. d'alcool amylique et 2 p. d'acétate de potassium : le produit distillé est lavé à l'eau, séché sur du chlorure de calcium et rectifié sur du massicot (Cahours). On le prépare plus pur en chauffant en vase clos, à 120°, de l'iode d'amylic avec de l'acétate d'argent (Wurtz). Pour lui enlever des traces d'alcool amylique, qu'il retient assez opiniâtrement, Berthelot recommande de le laver avec de l'acide acétique étendu de son poids d'eau : on enlève ainsi l'alcool amylique, sans dissoudre d'éther en quantité appréciable. — Liquide incolore, limpide, d'une odeur très-agréable de poire jargonelle, quand on l'étend d'alcool. —  $D = 0,8762$  (Mendelejef), suivant d'autres 0,8837. Point d'ébullition : 125° (Cahours), 138,5 (H. Kopp).  $D^r = 4,458$ . Insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, décomposable par la potasse alcoolique en acétate de potassium et alcool amylique. Chauffé au bain d'huile, en vase clos, avec du protochlorure de phosphore, il donne de l'acide phosphoreux, du chlorure d'acétyle et du chlorure d'amylic :



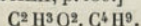
[Schlagdenhaufen. *Journ. de Pharm. et de Chim.*, décembre 1856.] Lorsqu'on chauffe l'acétate d'amylic à 240° pendant 4 heures avec de l'alcool absolu, il se forme beaucoup d'acétate d'éthyle, sans trace d'acide libre (Friedel et Crafts, *Bull. de la Soc. chim.*, 1864, t. II, p. 100). On le fabrique sur une certaine échelle pour les besoins de la parfumerie, qui le consomme étendu de 6 fois son volume d'alcool, et le désigne sous le nom d'essence de poires.

ACÉTATE D'AMYLE BICHLORÉ,



On le prépare en faisant passer un courant de chlore sec dans l'acétate d'amylic chauffé au bain-marie. — C'est une huile incolore, mobile, d'une odeur agréable, plus lourde que l'eau, dans laquelle elle est insoluble; soluble dans l'alcool et l'éther; décomposée par la distillation. — On obtient des produits de substitution plus avancés quand on l'expose au soleil dans des flacons remplis de chlore.

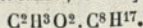
ACÉTATE DE BUTYLE. — [Wurtz, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XLII, p. 159.]



On chauffe pendant quelques heures au bain-marie quantités équivalentes d'acétate d'argent et d'iode de butyle, enfermées dans un matras d'essayeur : on réussit également avec le chlorure de butyle et l'acétate de potassium, ou enfin en distillant au bain d'huile un mélange de sulfobutylate et d'acétate de potassium. — Liquide, incolore, étheré, d'une odeur très-agréable.  $D$  à 16° = 0,8845. —  $D^r = 4,073$ . — Point d'ébullition : 114°.

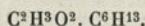
Il est décomposé par une longue ébullition avec la potasse caustique en acétate de potassium et alcool butylique.

ACÉTATE DE CAPRYLE. — [Bouis, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XLIV, t. 135.]



Bouis le prépare par la distillation d'un mélange d'alcool caprylique et d'acide acétique, ou par l'action d'un courant d'acide chlorhydrique sur ce même mélange, ou par l'ébullition d'une solution alcoolique d'iode de capryle avec de l'acétate d'argent cristallisé : le meilleur procédé de préparation consiste à verser sur l'acétate de sodium une dissolution d'alcool caprylique dans l'acide sulfurique, et à distiller. — Pelouze et Cahours l'ont préparé récemment avec le chlorure de capryle et l'acétate de potassium [*Ann. de Chim. et de Phys.*, (4), t. I, p. 55]. — Liquide plus léger que l'eau, d'une odeur de fruit très-agréable; insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, et dans l'acide sulfurique, d'où il est reprécipité par l'eau. Point d'ébullition : 193°. Décomposé par la potasse bouillante avec formation d'acétate et d'alcool.

ACÉTATE DE CAPROYLE OU D'HEXYLE,



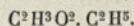
Obtenu par l'action de l'iode de caproyle sur l'acétate d'argent ou de potassium [Pelouze et Cahours, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (4), t. I, p. 38]; ou par la distillation d'un mélange d'alcool hexylique, d'acide sulfurique et un excès d'acide acétique [Wanklyn et Erlenmeyer, *Zeitschr. Chem. Pharm.*, 1864, p. 101, et *Jahresber.*, 1864, p. 509].

Liquide, incolore,  $D = 0,8778$  à 0° et 0,8310 à 50°, bouillant à 145° (158, Wanklyn); décomposé par la potasse alcoolique en acétate et en alcool.

ACÉTATE DE CÉTYLE. — [E. Dollfus, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXXXI, p. 283, sept. 1864 et *Bull. de la Soc. chim.*, 1865, t. III, p. 432]. — On le prépare en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans une solution acétique chaude d'alcool cétylique. On précipite par l'eau, et on lave avec une liqueur alcaline.

Liquide, incolore, oléagineux, d'une odeur acétique. — En l'exposant à une basse température, Becker l'a obtenu en cristaux prismatiques, fusibles à 18°5 [*Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CII, p. 541]. —  $D = 0,858$  à 20°. Point d'ébullition : 220° sous une pression de 202<sup>mm</sup> de mercure. — A 14°, il se prend en une masse cristalline, fusible à 18°.

ACÉTATE D'ÉTHYLE (Éther acétique). — [Lauraguais, *Journ. des Savants*, 1759, p. 324; Dumas et Boullay, *Journ. de Pharm.*, t. XIV, p. 113; Liebig, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. V, p. 34; t. XXX, p. 144; Berthelot, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LXVI, p. 6; Frankland et Duppa, *Comp. rend.*, 1865, t. IX, p. 853, et *Bull. de la Soc. chim.*, 1865, t. IV, p. 209.]



Découvert en 1759 par Lauraguais, qui l'obtint en chauffant un mélange d'alcool et d'acide acétique. — Il existe en quantités notables dans le vinaigre de vin et même dans certains vins.

Préparation. — On fait un mélange d'acide sulfurique et d'alcool, et on le verse sur un acétate bien desséché; on chauffe avec précaution en commençant, puis on pousse le feu jusqu'à ce qu'il ne distille plus rien. — Les proportions les plus convenables sont :

3 p. acétate de potassium, 3 p. alcool absolu, 2 p. acide sulfurique, ou bien 16 p. acétate de plomb, 4 1/2 p. alcool, 6 p. acide sulfurique, ou bien encore 10 p. acétate de sodium, 6 p. alcool, 15 p. acide sulfurique.

Le produit distillé est lavé, desséché sur du chlorure de calcium et rectifié.

On obtient également de l'éther acétique en chauffant, en vase clos, à 200°, un mélange d'iode d'éthyle et d'acétate de potassium [Schlagdenhaufen, *Compt. rend. de l'Acad.*, t. XLVIII, p. 576], ou bien encore en distillant un mélange de

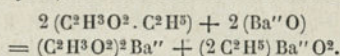


40 p. oxyde d'éthyle, 25 p. acide acétique, 70 p. acide sulfurique : on produit ainsi 4 p. d'acétate d'éthyle [Duflos, *Gmelin's Handb. d. Chem.*, t. IV, p. 778 (1848)]; Berthelot [*Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XLI, p. 436]. — Pour obtenir l'acétate d'éthyle complètement pur, Engelhardt [*Journ. de Pharm.*, (3), t. XXXIX, p. 159], et plus tard Berthelot [*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXV, p. 398], ont proposé de laver le produit brut avec une solution alcaline faible, puis, après rectification, de l'agiter à plusieurs reprises avec une dissolution saturée de sel marin : on dessèche sur du carbonate de potassium pulvérulent (et non pas sur du chlorure de calcium, qui, soluble dans l'éther, donne des soubresauts quand on rectifie) et on distille à point fixe.

L'acétate d'éthyle est un liquide incolore, d'une odeur éthérée suave.  $D = 0,9146$  à  $0^\circ$  (Kopp),  $0,8981$  (Mendelejef),  $0,932$  à  $20^\circ$  (Gossmann).  $D' = 3,067$ . — Point d'ébullition :  $74^\circ$ ;  $72,78$  (Geuther). — Chaleur spécifique =  $0,48344$ . — Chaleur latente =  $105,796$  unités [Favre et Silbermann, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXXVII, p. 469].

Il brûle avec une flamme blanc jaunâtre.

Il est soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther, soluble dans 11 à 12 p. d'eau, d'où il est précipité par le chlorure de calcium. Il forme avec ce sel une combinaison, qui se détruit à  $100^\circ$ . — Il est inaltérable dans l'air sec : l'air humide le transforme à la longue en alcool et en acide acétique ; l'eau à  $240^\circ$ , surtout en présence d'un acide libre, détermine la même décomposition [Berthelot et de Fleurieu, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XLI, p. 443]. — Les alcalis favorisent ce doublement. — Quand ils sont employés à l'état anhydre, il se forme de l'acétate et un alcoolate :

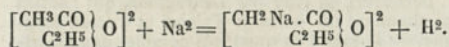


[Berthelot et de Fleurieu, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LXVII, p. 80.]

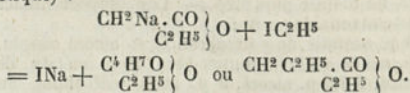
L'acide sulfurique concentré le transforme à chaud en oxyde d'éthyle et en acide acétique. — L'acide chlorhydrique ou bromhydrique en chlorure ou bromure d'éthyle et en acide acétique. — Le protochlorure de phosphore chauffé avec l'éther acétique à  $170^\circ$  produit du chlorure d'acétyle, du chlorure d'éthyle et de l'acide phosphoreux anhydre.

On peut chauffer l'éther acétique avec une solution alcoolique de sulfhydrate de potassium HKS jusqu'à  $200^\circ$ , sans qu'il y ait formation de mercaptan [Wanklyn, *Chem. Soc. Journ.* (2), t. II, p. 418, et *Jahresber.*, 1864, p. 463].

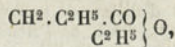
L'éther acétique traité par le sodium donne naissance à de l'éther sodacétique :



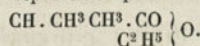
[Geuther, *Arch. pharm.* (2), t. CXVI, p. 97; *Jahresber.*, 1863, p. 323; Frankland et Duppa, *loc. cit.*] L'éther sodacétique mis en contact avec l'iodeure d'éthyle produit de l'éther butyrique (éther étha-cétique) :



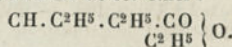
En faisant réagir sur une molécule d'éther acétique, une molécule (2 atomes) de sodium, on obtient de l'éther disodacétique qui, traité par l'iodeure de méthyle, donne un isomère de l'éther butyrique, éther diméthacétique :



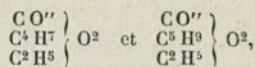
et qu'on peut représenter par



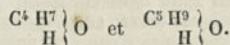
L'éther disodacétique, traité par l'iodeure d'éthyle, donne l'éther caproïque (éther diéthacétique) ou un isomère de cet éther :



Traité par le sodium en présence de l'iodeure de méthyle, l'éther acétique produit deux corps éthérés

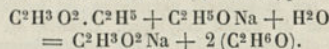


lesquels sous l'influence de la baryte forment du carbonate de baryum, de l'alcool et deux nouveaux produits

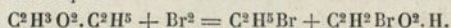


On obtient des résultats analogues avec l'iodeure d'éthyle et le sodium (Frankland et Duppa).

L'acétate d'éthyle forme avec l'éthylate de sodium une combinaison décomposable par l'eau, avec production d'alcool et d'acétate de sodium. [Beilstein, *Bull. de la Soc. chim.*, 8 fév. 1859, et *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXII, p. 121.]



Quand on chauffe à  $150^\circ$ , en vase clos, une molécule d'acétate d'éthyle et deux atomes de brome, il se forme du bromure d'éthyle et de l'acide bromacétique



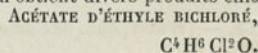
L'acétate d'éthyle ne forme pas de produits de substitution bromés.

L'acide bromacétique chauffé à  $180^\circ$ , en vase clos, pendant trois heures, avec de l'acétate d'éthyle, donne de l'acide acétique et du bromacétate d'éthyle [Crafts, *Bull. de la Soc. chim.*, 1863, p. 117].

Un mélange d'eau de chaux et de chlorure de chaux donne, avec l'acétate d'éthyle, du chloroforme [Schlagdenhaufen, *J. Pharm.*, (3), t. XXXVI, p. 199].

#### DÉRIVÉS CHLORÉS DE L'ACÉTATE D'ÉTHYLE.

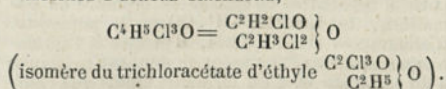
[Malaguti, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (2), t. LXX, p. 367, et (3), t. XVI, p. 57; Leblanc, *id.*, (3), t. X, p. 197; Cloëz, *id.*, (3), t. XVII, p. 304.] — L'acétate d'éthyle est vivement attaqué par le chlore : exposé au soleil dans des flacons pleins de chlore, il peut détoner. — Quand la réaction est modérée, on obtient divers produits chlorés.



Le chlore attaque très-énergiquement l'acétate d'éthyle, à la lumière diffuse ; il est bon de refroidir le liquide. Quand la réaction est terminée, on distille jusqu'à  $110^\circ$ , de manière à séparer les portions les plus volatiles. Le résidu bien lavé est séché au-dessus de la chaux vive et de l'acide sulfurique. Il constitue l'acétate d'éthyle bichloré ; liquide, incolore, doué d'une odeur de menthe poivrée.  $D = 1,344$  [Schillerup, *Ann. der Chim. u. Pharm.*, t. CXI, p. 129 (1859) et *Répert. de Chim. pure*, 1858-1859, p. 590]. Il bout, mais non sans décomposition, de  $120$  à  $125^\circ$ . Il est décomposé à la longue par l'eau, qui le transforme en acide acétique et en acide chlorhydrique. — La potasse aqueuse ne l'attaque que lentement ; mais la potasse alcoolique le décompose immédiatement en acétate et en chlorure (Malaguti).



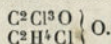
## ACÉTATE D'ÉTHYLE TRICHLORÉ,



On le prépare en soumettant le corps précédent à l'action d'un courant de chlore, pendant plusieurs heures, en ayant soin de garantir le dôme de la cornue des rayons lumineux.

C'est un liquide analogue à l'acétate d'éthyle bichloré, décomposable par la distillation, et attaqué par les alcalis avec formation de chlorure, d'acétate et probablement de chloracétate (il ne se forme pas de trichloracétate) : il se produit de plus une huile chlorée, d'une saveur sucrée, et qui résiste à l'action de la potasse.

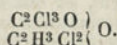
## ACÉTATE D'ÉTHYLE TÉTRACHLORÉ,



Obtenu en abandonnant longtemps au soleil l'acétate bichloré, dans des flacons remplis de chlore. Huile lourde.  $D = 1,485$  à  $25^\circ$ . Décomposable par la potasse en chlorure de potassium, en une huile chlorée et en divers sels parmi lesquels se trouve le trichloracétate.

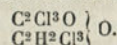
Ces trois premiers dérivés chlorés de l'acétate d'éthyle sont décomposés par la baryte. Quand on distille, il passe du chloroforme, et l'on trouve dans le résidu du formiate de baryum (Schillerup).

## ACÉTATE D'ÉTHYLE PENTACHLORÉ,



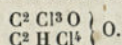
On l'obtient en faisant passer un courant de chlore dans l'acétate tétrachloré, chaud et exposé au soleil. — La potasse le décompose en donnant naissance à beaucoup de trichloracétate.

## ACÉTATE D'ÉTHYLE SEXCHLORÉ,



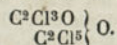
Obtenu en exposant le précédent au soleil dans des flacons pleins de chlore. — Huile lourde,  $D = 1,698$  à  $23^\circ, 5$ .

## ACÉTATE D'ÉTHYLE HEPTACHLORÉ,



M. Leblanc a réussi une seule fois à le préparer en exposant au soleil pendant plusieurs mois d'hiver l'acétate bichloré, dans des flacons pleins de chlore. — Cristaux mous, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther, fusibles au-dessous de  $100^\circ$ , décomposés par la distillation.

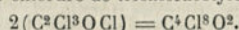
## ACÉTATE D'ÉTHYLE PERCHLORÉ,



On ne peut le préparer que sous l'influence des rayons solaires de l'été. Dans ces conditions même, il faut, pour 100 grammes d'acétate d'éthyle bichloré, à l'aide duquel on le prépare, faire agir le chlore pendant 8 jours au moins, à  $120^\circ$  environ. La réaction ne se passe pas sans décomposition, et formation de sesquichlorure de carbone : il faut, pour s'assurer du moment où elle est terminée, constater par l'analyse l'absence d'hydrogène. — A ce moment, qu'il ne faut pas dépasser, sinon l'on produirait beaucoup de sesquichlorure de carbone, on dirige dans la masse un courant d'acide carbonique sec, on lave à l'eau, puis on sèche à  $100^\circ$ , on porte dans le vide et on chauffe finalement à  $200^\circ$  pour chasser le sesquichlorure de carbone.

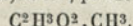
Liquide oléagineux, d'une saveur brûlante, d'une odeur pénétrante.  $D$  à  $25^\circ = 1,79$ . Insoluble dans l'eau et dans l'acide sulfurique concentré qui ne

l'attaque nullement. — Il distille à  $245^\circ$  en se transformant en chlorure de trichloracétyle :



Il se décompose lentement sous l'influence de l'humidité, instantanément en présence des alcalis ; dans ces conditions il donne naissance à de l'acide trichloracétique. — L'ammoniaque l'attaque vivement et produit du sel ammoniac et de la trichloracétamide. — L'alcool absolu donne du trichloracétate d'éthyle et de l'acide chlorhydrique. — Le chlore, sous l'influence d'une température de  $120^\circ$  et d'une vive radiation solaire, le transforme en sesquichlorure de carbone,  $\text{C}^2\text{Cl}^6$ .

ACÉTATE DE MÉTHYLE (*Ether lignosus, spiritus pyroaceticus*). [Dumas et Peligot, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (2), t. LXVIII, p. 46; H. Kopp, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LV, p. 180.]



L'esprit de bois brut en contient beaucoup.

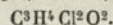
Pour le préparer, on distille un mélange de 2 p. d'esprit de bois, 1 p. d'acide acétique et 1 p. d'acide sulfurique ; ou bien, 3 p. d'esprit de bois, 14 1/2 p. d'acétate de plomb desséché, 5 p. d'acide sulfurique ; ou bien encore 1 p. d'esprit de bois, 1 p. d'acétate de potassium et 2 p. d'acide sulfurique (Weidmann et Schweizer).

On arrête la distillation aussitôt qu'il se dégage de l'acide sulfureux, puis on traite le produit distillé par le chlorure de calcium qui se combine à l'esprit de bois non attaqué, et l'on rectifie sur le carbonate de sodium. Pour l'avoire complètement pur, on emploie le procédé d'Engelhardt. Voyez ACÉTATE D'ÉTHYLE.

Liquide incolore, d'une odeur étherée agréable.  $D = 0,9562$  à  $0^\circ$ ;  $0,9328$ ;  $0,919$  à  $+22$ . — Point d'ébullition :  $58^\circ$  à  $762^{\text{mm}}$ ;  $56,3$  à  $760$  (H. Kopp);  $55^\circ$  à  $762$  (Andrews).  $D_v = 2,563$ . — Indice de réfraction =  $1,3576$ . — Soluble dans l'eau et en toutes proportions dans l'alcool, l'éther et l'esprit de bois. Sa solution aqueuse n'est guère décomposée par l'ébullition. Les alcalis le transforment en acétate et alcool méthylique, la chaux potassée en acétate et formiate avec dégagement d'hydrogène, l'acide sulfurique en acide acétique et acide méthylsulfurique. L'acétate de méthyle est isomérique avec le formiate d'éthyle ; contrairement à ce qui se passe toujours pour les liquides isomères, ces deux corps suivent la même loi de contraction pour des variations égales de température, comptées à partir de leurs points d'ébullition [Is. Pierre, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XXXI, p. 147].

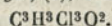
## DÉRIVÉS CHLORÉS DE L'ACÉTATE DE MÉTHYLE.

ACÉTATE DE MÉTHYLE BICHLORÉ. [Malaguti, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXX, p. 369.]



On fait passer un courant de chlore sec dans l'acétate de méthyle chauffé au bain-marie ; quand la réaction est terminée, on distille jusqu'à ce que la masse noircisse ; on lave au carbonate de sodium, puis à l'eau, et l'on sèche dans le vide. — Huile limpide, incolore, d'une saveur alliécée et brûlante.  $D = 1,25$ . Il bout à  $148^\circ$  en se décomposant. L'eau le décompose lentement, les alcalis immédiatement, avec formation d'acides chlorhydrique, acétique et formique (Malaguti).

ACÉTATE DE MÉTHYLE TRICHLORÉ. [Laurent, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (2), t. LXIII, p. 382.]



Pour le préparer, on fait passer lentement du chlore dans de l'acétate de méthyle, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'attaque. On distille en rejetant les premières portions ; les dernières parties, rectifiées à plusieurs reprises, constituent le produit

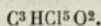


cherché, liquide, incolore, plus lourd que l'eau, distillant sans altération à 145°, décomposé par la potasse avec formation d'un corps dont la vapeur irrite fortement les yeux, et d'une huile



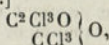
(CHLOROMÉTHYLASE. Voyez ce mot); il se produit en même temps du chlorure et du formiate (Laurant). Le point d'ébullition et les propriétés de cet éther le rapprochent singulièrement de l'acétate de méthyle bichloré.

ACÉTATE DE MÉTHYLE PENTACHLORÉ. [Cloëz, *Compt. rend.*, t. LIII, p. 1120; *Répert. de Chim. pure*, 1862, p. 127.]

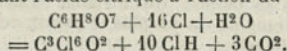


Produit de l'action du chlore sur les citrates alcalins, ou sur l'alcool méthylique à l'abri des rayons solaires. Décomposable par la potasse en dichloracétate, chlorure et carbonate; l'ammoniaque l'attaque en donnant naissance à de la dichloracétamide.

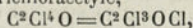
ACÉTATE DE MÉTHYLE PERCHLORÉ. [Cloëz, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XVII, p. 297 et 311; *Compt. rend.*, t. LIII, p. 1120; et *Répert. de Chim. pure*, 1862, p. 127.]



identique avec le formiate d'éthyle perchloré (Cloëz). On l'obtient en traitant l'éther méthylacétique ou l'éther éthyloformique par le chlore, au soleil, aussi longtemps que le gaz est absorbé, ou en soumettant l'acide citrique à l'action du chlore :



Liquide incolore, d'une odeur suffocante, d'un goût désagréable, devenant bientôt très-acide. —  $D = 1,705$  à 18°.  $D' = 9,615$ . — Point d'ébullition : 214°; il se décompose légèrement à cette température. — L'air humide, l'eau, les alcalis, le transforment en acide chlorhydrique, acide carbonique et acide trichloracétique. — L'ammoniaque gazeuse ou en dissolution donne de la trichloracétamide; l'alcool le décompose en produisant de l'acide chlorhydrique, du trichloracétate d'éthyle et du chlorocarbonate d'éthyle. — La vapeur de l'acétate de méthyle perchloré, décomposée au travers d'un tube de porcelaine rougi, donne du chlorure de trichloracétyle,



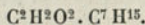
et du chlorure de carbonyle,  
 $COCl^2$ .

ACÉTATE DE MÉTHYLE PENTABROMÉ,  
 $C^3HBr^5O^2$ .

Ce corps a été obtenu par M. Cahours dans l'action du brome sur les citrates de potassium, de sodium ou de baryum, et appelé bromoxaforme. En ajoutant du brome par petites portions à une solution concentrée de citrate de potassium, on observe un vif échauffement du liquide et un abondant dégagement d'acide carbonique; quand la réaction est terminée, on enlève l'excès de brome par de la potasse étendue d'eau : il se précipite alors une huile incolore, mélange de bromoforme, de bromoxaforme et d'une troisième substance qui ne se produit qu'en petite quantité. On sépare le bromoforme d'avec le bromoxaforme par distillation [Cahours, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1847, (3), t. XIX, p. 488]. — M. Cloëz obtient également le bromoxaforme par l'action du brome sur l'alcool méthylique et l'acétate de méthyle; il a reconnu son identité avec l'acétate de méthyle pentabromé [Cloëz, *Compt. rend. de l'Acad.*, t. LIII, p. 1120; *Répert. de Chim. pure*, 1862, p. 127]. C'est un corps solide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, qui le dépose par évaporation spontanée, en belles tables, fusibles à 75°, décomposées par la distillation, et transformées par la

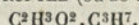
potasse concentrée et chaude en bromure de potassium, bromoforme et oxalate de potassium (Cahours). — D'après Cloëz, la potasse et l'ammoniaque aqueuses l'attaquent en donnant naissance à du carbonate et à du formiate, tandis que l'ammoniaque alcoolique produit de la dibromacétamide.

ACÉTATE D'ONANTHYLE. [Bouis et Carlet, *Compt. rend.*, t. LV, p. 140 et *Répert. de Chim. pure*, 1862, p. 353.]



On le prépare en chauffant sous pression un mélange d'aldéhyde onanthylique, d'acide acétique cristallisable et de zinc. Suivant H. Muller [*Jahresber.*, 1863, p. 532], on le prépare plus facilement en chauffant pendant 12 heures à 150° du chlorure d'onanthyle avec de l'acétate de potassium et de l'acide acétique. — Liquide oléagineux, plus léger que l'eau ( $D = 0,8707$ . Schorlemmer), d'une odeur de fruits. Bouillant vers 180°. — Insoluble dans l'eau : décomposé par la potasse.

ACÉTATE DE PROPYLE (ou de TRITYLE),



Berthelot le prépare par la distillation d'un mélange d'alcool propylique, d'acide sulfurique et d'acide acétique. — Point d'ébullition : 90°.

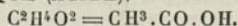
CH. L.

ACÉTÈNE. — Le nom d'acétène a été donné par M. Berthelot à l'hydrure d'éthyle  $C^2H^6$ . D'autres chimistes ont appelé acétène le radical  $C^2H^3$ , nommé aussi vinylo, et qui paraît fonctionner comme tel dans certains dérivés de l'aldéhyde; ce radical  $C^2H^3$  diffère de l'aldéhydène, on peut représenter cette isomérisie par les formules suivantes :  $C.H^3$  acétène.  $CH.CH^2$  aldéhydène.

M. Harnitz Harnitzki a donné le nom de chloracétène au corps  $C^2H^3Cl$ , résultant de l'action du gaz chloroxycarbonique sur les vapeurs d'aldéhyde. Pour lui l'acétène serait donc l'éthylidène  $C^2H^4$ .

ACÉTINES. — Voyez GLYCÉRINE.

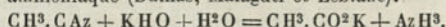
ACÉTIQUE (ACIDE),



L'acide acétique étendu d'eau, et constituant le vinaigre, est connu depuis la plus haute antiquité. Au siècle dernier seulement on est parvenu à obtenir l'acide acétique pur et cristallisable (Wertendorf et Lowitz); cependant Basile Valentin avait décrit la préparation du vinaigre radical par la distillation du vert-de-gris.

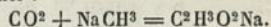
Une foule de réactions donnent naissance à l'acide acétique; on l'obtient en traitant l'aldéhyde, l'alcool, les éthers éthyliques par les agents oxygénants, en faisant fondre avec la potasse, le sucre, la fécule, les acides oxalique, tartrique, citrique, etc., en soumettant à la distillation sèche le bois, le sucre, la gomme, etc. La gélatine, la caséine ou la fibrine, distillées avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, fournissent également de l'acide acétique.

Le cyanure de méthyle, sous l'influence de la potasse, se transforme en acide acétique et en ammoniaque (Dumas, Malaguti et Leblanc).



Cyanure Acétate de  
de méthyle. potassium.

M. Wanklyn a fait aussi la synthèse de l'acide acétique en dirigeant un courant d'acide carbonique dans une solution de sodium-méthyle [*Ann. der Chem. u. Pharm.*, 1859, t. CXI, p. 234 (nouv. série, t. XXXV)]. — *Répert. de Chim. pure*, 1860, p. 27]. Pour préparer le sodium-méthyle, on a ajouté du sodium à une solution de zinc-méthyle dans l'éther :



Sod-méthyle. Acétate de sodium.



M. Kolbe, ayant préparé l'acide trichloracétique par l'action de l'eau et du chlore sur le chlorure de carbone  $C^2Cl^4$ , et l'acide trichloracétique pouvant être transformé en acide acétique par l'hydrogène naissant, a réalisé ainsi la synthèse de cet acide [Kolbe, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LIV, p. 181].

L'oxychlorure de carbone et le gaz des marais étant dirigés dans une cornue chauffée à  $120^\circ$  se combinent avec dégagement d'acide chlorhydrique et donnent du chlorure d'acétyle que l'eau décompose en acide acétique et en acide chlorhydrique. Cette méthode est générale [Harnitz-Harnitzki *Bull. de la Soc. chim.*, 1865, t. III, p. 363].

Le produit de la fermentation acide du vin et des autres liquides spiritueux constitue le vinaigre, formé essentiellement d'acide acétique étendu d'eau. — VOYEZ VINAIGRE.

L'acide acétique consommé dans les arts provient de la distillation sèche du bois : les produits acides de la distillation sont saturés par la chaux et l'acétate de chaux est converti par double décomposition avec le sulfate de sodium en acétate de sodium. Ce sel purifié est distillé avec de l'acide sulfurique concentré ; le liquide qui passe est soumis à la congélation, et la masse solide séparée par décantation des produits liquides constitue l'acide acétique cristallisable  $C^2H^4O^2$ . — VOYEZ pour les détails : PYROLIGNEUX (Acide).

L'acétate de cuivre soumis à la distillation sèche donne le vinaigre radical, mélange d'acide acétique concentré et d'acétone.

M. Roux emploie le verdet pour la préparation de l'acide acétique cristallisable ; il dessèche d'abord le sel entre  $160^\circ$  et  $180^\circ$ , et obtient par la distillation un acide mélangé d'acétone et de sel de cuivre qu'il suffit de rectifier pour l'avoir entièrement pur. 100 p. d'acétate de cuivre ont fourni 32 p. d'acide acétique cristallisable [B. Roux, *Revue scient.*, t. XXIV, p. 5].

En évaporant de l'acétate de potassium neutre avec de l'acide acétique concentré, on obtient du biacétate de potasse, qui, distillé avec précaution jusqu'à  $300^\circ$  environ, fournit de l'acide acétique cristallisable parfaitement pur. Il ne faut pas dépasser la température de  $300^\circ$ , à laquelle l'acide qui distille commence à se colorer [Mohr, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. XXXI, p. 277].

L'acide acétique cristallise au-dessous de  $17^\circ$  en grandes lames : sa densité à  $0^\circ = 1,0801$  ; liquide, il est incolore et d'une densité égale à  $1,064$  ; il bout à  $120^\circ$  ( $116^\circ$  Kopp) ; son odeur est suffocante ; étendue, elle est assez agréable ; il rougit fortement le tournesol ; mis sur la peau, il détruit l'épiderme et produit la vésication. Il attire l'humidité de l'air ; il se mêle en toutes proportions à l'eau et à l'alcool. Mélangé avec l'eau, il augmente de densité jusqu'à une certaine proportion, laquelle étant dépassée, la densité diminue. Le maximum de densité est de  $1,073$ , et correspond à un mélange de  $77,2$  p. d'acide et de  $22,8$  d'eau :  $C^2H^4O^2, H^2O$ , mais ce n'est pas un hydrate défini.

M. Mohr a construit la table suivante qui indique la densité des mélanges d'acide acétique et d'eau.

Acide acétique cristallisable.	Densité à $20^\circ$ .	Acide acétique cristallisable.	Densité à $20^\circ$ .	Acide acétique cristallisable.	Densité à $20^\circ$ .
100	1,0635	88	1,0730	76	1,073
99	1,0655	87	1,0730	75	1,072
98	1,067	86	1,0730	74	1,072
97	1,068	85	1,0730	73	1,071
96	1,069	84	1,0730	72	1,071
95	1,070	83	1,0730	71	1,071
94	1,0706	82	1,0730	70	1,070
93	1,0708	81	1,0732	69	1,070
92	1,0716	80	1,0735	68	1,070
91	1,0721	79	1,0735	67	1,069
90	1,0730	78	1,0732	66	1,069
89	1,0730	77	1,0732	65	1,068

Acide acétique cristallisable.	Densité à $20^\circ$ .	Acide acétique cristallisable.	Densité à $20^\circ$ .	Acide acétique cristallisable.	Densité à $20^\circ$ .
64	1,068	42	1,052	20	1,027
63	1,068	41	1,0515	19	1,026
62	1,067	40	1,0513	18	1,025
61	1,067	39	1,050	17	1,024
60	1,067	38	1,049	16	1,023
59	1,066	37	1,048	15	1,022
58	1,066	36	1,047	14	1,020
57	1,065	35	1,046	13	1,018
56	1,064	34	1,045	12	1,017
55	1,064	33	1,044	11	1,016
54	1,063	32	1,042	10	1,015
53	1,063	31	1,041	9	1,013
52	1,062	30	1,040	8	1,012
51	1,061	29	1,039	7	1,010
50	1,060	28	1,0384	6	1,008
49	1,059	27	1,036	5	1,0067
48	1,058	26	1,035	4	1,0055
47	1,056	25	1,034	3	1,004
46	1,055	24	1,033	2	1,002
45	1,055	23	1,032	1	1,001
44	1,054	22	1,031	0	1,000
43	1,053	21	1,029		

Sa densité de vapeur prise entre  $219^\circ$  et  $231^\circ$  est égale à 2,12 (2,17 Cahours).

La vapeur de l'acide acétique est inflammable, et brûle avec une flamme bleue ; la tension de cette vapeur est de  $7^{mm},7$  à  $15^\circ$ , de  $14^{mm},5$  à  $22^\circ$ , et de  $32^{mm}$  à  $32^\circ$  [F. Bineau, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XVIII, p. 226].

L'acide acétique cristallisable ne décompose pas le carbonate de chaux ; il doit être étendu d'eau pour réagir sur ce sel. Un mélange d'alcool et d'acide acétique ne rougit plus le papier de tournesol et n'attaque pas certains carbonates (Pelouze).

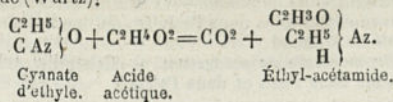
Si l'on fait passer la vapeur d'acide acétique à travers un tube chauffé au rouge, une partie échappe à la décomposition, l'autre se détruit avec production de gaz combustibles d'acétone, de naphthaline, etc., et laisse un abondant résidu de charbon [Berthelot, *Compt. rend. de l'Acad.*, t. XXXIII, p. 210].

Le chlore l'attaque très-légalement à la lumière diffuse ; au soleil l'action est rapide ; il se forme de l'acide chloracétique et de l'acide trichloracétique (Leblanc, Dumas, Hofmann et Kekulé). Avec le brome, il y a production d'acide bromacétique (Perkin et Duppa).

Le perchlorure de phosphore et l'acide acétique cristallisable réagissent en tubes scellés, à  $30^\circ$  ou  $40^\circ$  ; il se produit de l'acide phosphoreux hydraté et du chlorure d'acétyle. Le perchlorure de phosphore agit de même ; l'oxychlorure de phosphore n'attaque pas l'acide acétique à la pression ordinaire. Le perbromure de phosphore le convertit en bromure d'acétyle. Avec l'iode et le phosphore, on obtient un liquide coloré en brun par de l'iode libre, et qui paraît être l'iodure d'acétyle, mais l'ébullition le décompose [Gerhardt, *Traité de Chimie*, t. IV, p. 907]. On obtient l'iodure d'acétyle en employant l'anhydride acétique (Cahours, Guthrie).

Si l'on chauffe un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide acétique, il se colore et dégage du gaz sulfureux et du gaz carbonique ; l'acide sulfurique anhydre se dissout dans l'acide acétique, et si l'on maintient plusieurs jours le mélange à une température de  $60^\circ$  à  $75^\circ$ , on obtient de l'acide sulfacétique [Melsens, *Mém. de l'Acad. roy. de Bruxelles*, XVI. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. V, p. 392 ; t. X, p. 370].

Le cyanate d'éthyle et l'acide acétique réagissent à la température ordinaire, avec dégagement de gaz carbonique et production d'éthyl-acétamide (Wurtz) :





En distillant l'acide acétique cristallisable avec le pentasulfure de phosphore, M. Kekulé a obtenu l'acide thiacétique  $C^2H^4OS$  [Kekulé, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XLII, p. 240, t. LVI, p. 236.]

Pour reconnaître de petites quantités d'acide acétique, on sature l'acide par la potasse, et on chauffe le sel avec de l'acide arsénieux : il se dégage l'odeur caractéristique du cacodyle.

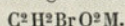
PRODUITS DE SUBSTITUTION CHLORÉS, BROMÉS  
DE L'ACIDE ACÉTIQUE.

ACIDES BROMACÉTIQUES. — [Perkin et Duppa, *Chem. Soc. quat. Journ.*, t. XI, p. 122, et t. XII, p. 1. — *Compt. rend. de l'Acad.*, 1858, t. XLVII, p. 1017 et t. XLIX, p. 95, t. L, p. 1155.]

ACIDE MONOBROMACÉTIQUE,  $C^2H^3BrO^2$ . — Il se produit par l'action du brome sur l'acide acétique cristallisable : il se forme en même temps de l'acide dibromacétique. Pour le préparer, on introduit un mélange équimoléculaire d'acide acétique cristallisable et de brome dans des tubes scellés et résistants, et on le chauffe graduellement au bain d'huile jusqu'à 150°. Il est bon d'employer un léger excès d'acide acétique pour absorber les vapeurs d'acide bromhydrique et diminuer la pression. Lorsque le bain est à 146°, le liquide est à peu près sans couleur ou d'un jaune ambré clair, et les tubes paraissent près d'éclater, quoique la température du bain puisse être portée à 155°. Après refroidissement, on ouvre les tubes; il se dégage des torrents d'acide bromhydrique. Le contenu est chauffé jusqu'à 200°, et se prend, en se refroidissant, en une masse cristalline composée d'acide mono- et d'acide dibromacétique, mélangée d'un peu d'acide bromhydrique. On chasse les dernières traces de cet acide en chauffant à 130° le mélange pendant qu'on y fait passer un courant de gaz carbonique sec. On sature par un excès de carbonate de plomb et on porte à l'ébullition avec un volume d'eau égal à celui de l'acide. Après quelques heures de repos, le bromacétate de plomb cristallise, tandis que le dibromacétate reste en solution. Les cristaux sont lavés avec une petite quantité d'eau froide, mis en suspension dans l'eau et décomposés par l'hydrogène sulfuré. La liqueur filtrée est évaporée jusqu'à cristallisation.

L'acide monobromacétique forme des rhomboédres très-déliquescents, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il fond au-dessous de 100° et bout à 208°. — Il se produit aussi dans la décomposition du bromure ou du chlorure de bromacétyle par l'eau (Gal); avec l'ammoniaque, il donne du glycolle.

Cet acide est monobasique; plusieurs de ses sels sont cristallisables; ils se décomposent facilement. Leur formule générale est



*Bromacétate d'ammonium.* — Presque incristallisable, très-soluble dans l'eau; la chaleur le décompose avec formation de bromure d'ammonium.

*Bromacétate de baryum.* — Cristallise difficilement en petites étoiles qui renferment de l'eau de cristallisation; il est assez soluble dans l'alcool.

*Bromacétate de calcium.* — Très-soluble dans l'eau; il cristallise difficilement.

*Bromacétate de cuivre.* — Sel cristallin vert, très-soluble dans l'eau; il paraît se décomposer par l'ébullition.

*Bromacétate de plomb.* — Cristallise en aiguilles presque insolubles dans l'eau froide, modérément solubles à chaud.

*Bromacétate de potassium.* — Cristallin, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool.

*Bromacétate de sodium.* — Très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

*Bromacétate d'argent.* — Obtenu par l'addition d'une solution d'acide bromacétique à une solution d'azotate d'argent, il constitue un précipité cristallisé qu'on lave à l'eau froide et qu'on sèche dans le vide en présence de l'acide sulfurique. Il est très-peu stable; à 90°, il se décompose avec une sorte d'explosion; la lumière l'altère rapidement. Soumis à l'ébullition avec de l'eau, il donne du bromure d'argent et de l'acide glycolique.

*Ethers bromacétiques.* — On les prépare en chauffant l'acide bromacétique avec un alcool, à 100°, en vases clos et pendant une heure. Ils se décomposent partiellement par la distillation; leur odeur est irritante; ils piquent vivement les yeux. L'ammoniaque décompose rapidement à froid l'éther méthyle et l'éther éthylique, mais réagit lentement sur le bromacétate d'amyle.

Le bromacétate de méthyle,  $C^2H^2BrO^2 \cdot CH^3$ , est liquide, incolore, mobile, plus dense que l'eau. Il bout à 144° environ.

Le bromacétate d'éthyle,  $C^2H^2BrO^2 \cdot C^2H^5$ , est un liquide incolore, plus dense que l'eau, dont les vapeurs irritent les yeux; il bout à 153° et prend naissance aussi dans l'action de l'alcool sur le bromure ou le chlorure de bromacétyle; mis en contact avec l'iode de potassium, il échange son brome pour de l'iode, et il se forme de l'éther iodacétique,  $C^2H^2IO^2 \cdot C^2H^5$ . Traité à chaud par le sodium, il donne un mélange d'aconitate et de citracétate d'éthyle. — Voyez ACONITIQUE (Acide).

Le bromacétate d'amyle,  $C^2H^2BrO^2 \cdot C^5H^{11}$ , est oléagineux; il bout à 207° avec une décomposition partielle.

ACIDE BIBROMACÉTIQUE,  $C^2H^2Br^2O^2$ . — On l'obtient par l'action du brome sur l'acide bromacétique, à la température de l'ébullition et sous l'influence des rayons solaires. — Liquide incolore, inodore, très-caustique, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il bout en se décomposant entre 225° et 230°.

*Bibromacétate d'ammonium.* — Il forme de magnifiques cristaux qui perdent de l'eau à 100°, en devenant blancs et opaques; il est facilement soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

*Bibromacétate de potassium.* — Longs cristaux très-brillants, renfermant de l'eau de cristallisation, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool, mais non déliquescents.

*Bibromacétate de plomb.* — Très-soluble, incristallisable.

*Bibromacétate mercureux.* — Il ressemble au sel d'argent et se décompose comme lui par l'ébullition.

*Bibromacétate d'argent.* — Il cristallise en petites aiguilles souvent groupées en étoiles. Il se décompose facilement à 100°, avec formation de bromure d'argent et d'acide bromoglycolique.

Le bibromacétate d'éthyle s'obtient soit en chauffant en tubes scellés durant une heure ou deux une solution alcoolique d'acide bibromacétique, soit en décomposant par l'eau le bromure de bibromacétyle.

C'est un liquide très-dense, ses vapeurs sont irritantes. Suivant Perkin et Duppa, la distillation le décompose : suivant Gal [*Bull. de la Soc. chim.*, 1863, p. 388], il bout à 194°. — Avec l'iode de potassium, il se comporte comme l'éther monobromacétique et on obtient l'éther biiodacétique,  $C^2H^2O^2C^2H^5$ .

ACIDE TRIBROMACÉTIQUE. — [H. Gal, *loc. cit.*]  $C^2HBr^3O^2$ .

En traitant par l'eau le bromure d'acétyle tribromé, on obtient des cristaux d'acide tribromacétique, qui fond à 135° et bout à 250°. — Avec la potasse bouillante il donne du formiate et du bromoforme.



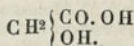
Le tribromacétate d'éthyle est liquide, bout à 225° et possède une odeur agréable. Il résulte de l'action de l'alcool sur le bromure de tribromacétyle.

## ACIDES CHLORACÉTIQUES.

ACIDE MONOCHLORACÉTIQUE,  $C^2H^3ClO^2$ . — Il a été découvert par M. Leblanc, qui l'obtint en faisant réagir, à l'ombre, du chlore sec sur l'acide acétique. L'action est très-lente à l'ombre, même en l'aidant d'une température de 100°. Quand elle paraît épuisée, on fait passer dans le liquide un courant longtemps continué de gaz carbonique sec [Ann. de Chim. et de Phys., (3), t. LII, p. 215]. — L'opération marche mieux avec l'acide acétique étendu d'un peu d'eau [Maumené, Bull. de la Soc. chim., 1864, t. I, p. 417]. — En ajoutant de l'iode à l'acide acétique (environ 40 ou 60 gr. d'iode par 1/2 lit. d'acide acétique), la préparation de l'acide monochloracétique est facile, et l'on peut se passer de l'influence de la lumière solaire [H. Müller, même recueil, 1864, t. II, p. 126]. — L'acide monochloracétique prend naissance aussi 1° dans la décomposition par l'eau du chlorure d'acétyle chloré [Wurtz, 1857, Ann. de Chim. et de Phys., (3), t. XLIX, p. 61] et du bromure d'acétyle chloré [H. Gal, Bull. de la Soc. chim., 1863, p. 386]; 2° dans l'action du chlore sur l'anhydride acétique [Gal, 1862, Ann. de Chim. et de Phys., (3), t. LXVI, p. 188].

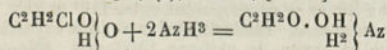
Cet acide est solide, cristallisable en tables rhomboïdales, fusibles entre 45° et 47°; il distille entre 185° et 187°. Densité à 73° = 1,3947. Il est sans odeur à froid, ses vapeurs sont irritantes. Il se dissout dans l'eau en produisant un abaissement de température; il est déliquescents (Hofmann). — Traité par le perchlore de phosphore, il donne du chlorure d'acétyle chloré [De Wille, Bull. de la Soc. chim., 1864, t. I, p. 423].

L'acide monochloracétique  $CH^2Cl.CO^2H$ , en échangeant son atome de chlore pour l'oxydure, se transforme en acide glycolique



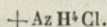
Cette transformation a lieu lorsqu'on chauffe pendant longtemps le monochloracétate de potassium à 100° ou 120° [Hofmann, loc. cit. — Kekulé, Ann. der Chem. u. Pharm. (nouv. sér.), t. XXIX, p. 286].

Chauffé avec une solution d'ammoniaque dans l'alcool faible, cet acide se transforme en glycolle ou sucre de gélatine [Cahours, 1858, Ann. de Chim. et de Phys., (3), t. LIII, p. 355]:

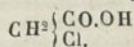


A. chloracétique.

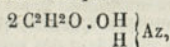
Glycolle.



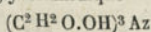
Dans ces deux réactions, l'acide chloracétique se comporte comme une chlorhydrine de glycolyle



M. Heintz a montré que, dans la réaction de l'acide monochloracétique sur l'ammoniaque, il se forme, outre le glycolle, de l'acide glycolique, de l'acide diglycolamidique :



et de l'acide triglycolamidique

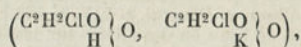


[Ann. der Chem. u. Pharm., 1862 (nouv. sér.), t. XLVI, p. 257].

D'après le même chimiste, il se forme de nouveaux acides dans la réaction de l'acide monochloracétique sur le méthylate, l'éthylate, l'amylate et le phénate de sodium [Heintz, Monatsbericht der königlichen Preuss. Akademie der Wissenschaften zu Berlin, p. 554, août 1859. — Répert. de Chim. pure, 1860, p. 95. — Ann. de Chim. et de Phys., 1860, (3), t. LVIII, p. 247]. — Ces acides que M. Heintz appelle méthoxacétique, éthoxacétique, etc., sont des éthers acides de l'acide glycolique : ainsi l'acide méthoxacétique est l'acide glycolique monométhyle.

Le cyanure de potassium et l'acide monochloracétique réagissent en donnant naissance à l'acide cyanacétique [Kolbe, Journ. of the Chem. Soc., août 1864, p. 109].

Les monochloracétates sont tous solubles [Kekulé, loc. cit.; Wurtz, loc. cit.]; ils se préparent facilement par l'action de l'acide dissous dans l'eau sur les oxydes et les carbonates. On connaît le sel de potassium : il cristallise en petites lamelles. Il existe un sel acide



qui cristallise en petites paillettes naçées. Le sel de baryum est en prismes rhomboïdaux. Le sel d'argent est anhydre.

Monochloracétate d'éthyle ou Éther monochloracétique,  $C^2H^3ClO^2.C^2H^5$  [Willm., Ann. de Chim. et de Phys., (3), 1857, t. XLIX, p. 98]. — La réaction est très-vive entre le chlorure d'acétyle chloré et l'alcool : quand elle est terminée, on lave, on sèche et on distille le produit de la réaction. C'est l'éther monochloracétique, liquide incolore doué d'une odeur éthérée et d'un saveur brûlante, plus dense que l'eau dans laquelle il est insoluble. Il bout à 143°5 sous la pression de 758 millimètres. L'ammoniaque le transforme en monochloracétamide. La potasse le dédouble en alcool et en acide monochloracétique. Chauffé avec du cyanate de potasse, il donne de l'éther allophanique, et un nouvel acide  $C^6H^9K Az^2O^5$ , que M. Saytzeff appelle *oxéthylglycolyl-allophanique* [Saytzeff, Bull. de la Soc. chim., 1865, t. III, p. 350].

ACIDE BICHLORACÉTIQUE,  $C^2H^2Cl^2O^2$ . [Maumené, Bull. de la Soc. chim., 1864, t. I, p. 418. — H. Müller, même recueil, 1864, t. II, p. 128.] — Il s'obtient soit en même temps que l'acide monochloracétique, par l'action du chlore sur l'acide acétique en présence de l'iode (H. Müller), soit par un mélange de chlore sec et d'acide monochloracétique exposé au soleil dans de grands flacons (Maumené). M. Maumené a réussi à l'obtenir cristallisé, mais en employant les précautions suivantes : il l'a maintenu d'abord pendant une heure au bain-marie pour chasser la plus grande partie de l'acide chlorhydrique, puis il l'a distillé en rejetant les premières portions qui renferment encore ce gaz; enfin il a dû le placer sous une cloche auprès d'une solution concentrée de potasse. Celle-ci absorbe les dernières traces de gaz chlorhydrique qui s'opposent à la solidification de l'acide bichloracétique; et enfin celui-ci finit par cristalliser au bout de quelques jours, si l'on prend soin d'agiter fréquemment les tubes qui le contiennent.

Cet acide, à l'état liquide, présente une densité de 1,5216 à 15°; cristallisé, il forme des tables rhomboïdiques. Il bout à 195°. Il est excessivement corrosif. Il se décompose facilement au contact de l'eau.



Les bichloracétates sont, pour la plupart, très-solubles dans l'eau; ils cristallisent difficilement. Le bichloracétate d'argent  $C^2HCl^2O^2Ag$  cristallise en masses mamelonnées; il est anhydre, presque blanc et peu altérable à la lumière. Il est peu soluble dans l'eau.

Le bichloracétate d'éthyle ou éther bichloracétique s'obtient en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique sec dans de l'alcool absolu tenant en dissolution de l'acide bichloracétique. C'est un liquide dense, d'une odeur agréable, aromatique, d'une saveur sucrée; il bout à  $156^\circ$  avec décomposition partielle. L'eau le décompose complètement.

Le bichloracétate de méthyle s'obtient par un procédé analogue; il ressemble au composé éthylique.

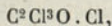
ACIDE TRICHLORACÉTIQUE,  $C^2HCl^3O^2$ . — Il a été découvert par M. Dumas; il se produit dans différentes circonstances: par l'action du chlore sur l'acide acétique cristallisable [Dumas, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1840, t. LXXIII, p. 77.], par celle de l'eau sur le chlorure de trichloracétyle [Malaguti, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), 1846, t. XVI, p. 10.], par celle du chlore et de l'eau sur l'éthylène perchloré (protochlorure de carbone)  $C^2Cl^2$ , par l'oxydation du chloral [Kolbe, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LIV, p. 182.], enfin par l'action de l'eau ou des alcalis sur les dérivés perchlorés des éthers éthyliques [Leblanc, *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), 1844, t. X, p. 204].

M. Dumas remplit de chlore sec des flacons à l'émeri de cinq ou six litres; il y introduit 9 décigrammes d'acide acétique cristallisable par litre de chlore. Les bouchons étant fixés, les flacons sont placés de manière à recevoir directement les rayons solaires. Quand l'exposition au soleil a duré une journée, on trouve le lendemain les flacons tapissés d'une substance cristallisée. En ouvrant les flacons, il se dégage de l'acide chlorhydrique, du gaz carbonique, du gaz chloroxycarbonique; ces gaz étant dégagés, on reprend par l'eau les cristaux qui constituent un mélange d'acide oxalique et d'acide trichloracétique. L'acide oxalique cristallise le premier, puis l'acide chloracétique se sépare en beaux cristaux rhomboédriques. Quelquefois la liqueur concentrée refuse de cristalliser. M. Dumas alors la distille avec un peu d'acide phosphorique, anhydre, qui décompose l'acide oxalique sans attaquer l'acide trichloracétique. La liqueur distillée, séparée des premières portions, se prend en masse cristalline dans le vide. On débarrasse les cristaux d'acide trichloracétique des dernières traces d'acide acétique dont ils sont imprégnés en les abandonnant 24 heures dans le vide sur quelques doubles de papier Joseph [Dumas, *Mémoire cité*, p. 17].

Comme l'éther perchloré

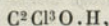


se dédouble par la distillation en sesquichlorure de carbone  $C^2Cl^6$  et en chlorure de trichloracétyle

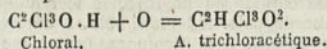


et que ce dernier est décomposé par l'eau, M. Malaguti [*Mémoire cité*, p. 17] conseille de préparer l'éther perchloré et de recevoir dans l'eau les produits de sa distillation.

Le chloral (hydrure de trichloracétyle),



traité par les oxydants, se transforme en acide trichloracétique



Chloral,

A. trichloracétique.

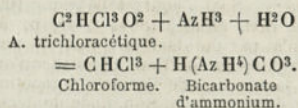
[Kolbe, *Mémoire cité*.]

Lorsqu'on verse de l'acide azotique fumant sur le chloral, il y a d'abord une vive réaction, production de chaleur et dégagement de vapeurs nitreuses; plus tard l'oxydation est lente, et il est nécessaire de chauffer le mélange. On peut aussi employer comme oxydant le mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique, mais il n'agit que sur le chloral liquide, il n'attaque pas le chloral solide.

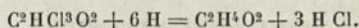
En distillant le produit de l'action de l'acide azotique sur le chloral, on enlève l'acide azotique, puis on fait cristalliser l'acide trichloracétique dans le vide en présence de la chaux et de l'acide sulfurique. Ainsi obtenu, cet acide est assez pur; il renferme cependant quelques traces de chloral. Il est préférable pour cette préparation d'employer la modification insoluble du chloral.

L'acide trichloracétique est inodore, cristallisé en rhomboèdres; son odeur est faible à froid; sa saveur est caustique. Il blanchit les muqueuses; mis en contact avec la peau, il détermine la vésication. Sa vapeur est suffocante. Il est très-soluble dans l'eau et même déliquescence; il fond à  $46^\circ$ , distille sans altération entre  $195^\circ$  et  $206^\circ$ . Sa densité à  $46^\circ$  égale 1,617; celle de la vapeur égale 5,3. Il est fortement acide, et rougit la teinture de tournesol sans la décolorer. Chauffé avec l'acide sulfurique concentré, il échappe en partie à la décomposition; les portions altérées fournissent des gaz chlorhydrique, carbonique et oxyde de carbone.

Mis en ébullition avec un excès de potasse, il se détruit, et on obtient du chloroforme, du carbonate, du formiate et du chlorure de potassium. Ces deux derniers corps sont secondaires, et proviennent de l'action de la potasse sur le chloroforme. En effet, avec l'ammoniaque, la réaction est nette, il se sépare du chloroforme et du carbonate d'ammonium,



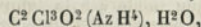
L'acide trichloracétique, sous l'influence de l'hydrogène naissant dégagé par un amalgame de potassium, se transforme en acide acétique:



Cette réaction est due à M. Melsens: c'est la première substitution inverse qui ait été opérée [Melsens (1844), *Ann. de Chim. et Phys.*, (3), X, 233].

Les trichloracétates [Dumas, *Mémoire cité*, p. 83 et suiv.] sont solubles dans l'eau; à la distillation sèche, ils se décomposent en chlorures, oxyde de carbone et gaz chloroxycarbonique [Kolbe, *Mémoire cité*].

Le trichloracétate d'ammonium,



est en prismes très-solubles dans l'eau; ils fondent à  $80^\circ$  et se décomposent entre  $110^\circ$  et  $115^\circ$  en sel ammoniac, chloroforme, gaz chloroxycarbonique et oxyde de carbone [Malaguti, *Mémoire cité*, p. 60].

L'acide phosphorique anhydre le transforme en trichloracétonitrile.

Le trichloracétate de potassium,  $C^2Cl^3O(OK)$ , cristallise avec une demi-molécule d'eau en fibres soyeuses, très-solubles dans l'eau, mais non déliquescentes. Les trichloracétates de calcium et de baryum sont très-solubles dans l'eau.

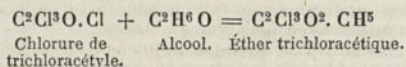
Le trichloracétate d'argent,  $C^2Cl^3O(OAg)$ , est anhydre; il est peu soluble dans l'eau et se dépose de ses solutions en petits cristaux grenus ou en plaques cristallisées. Il est anhydre, très-altérable à la lumière. Chauffé, il se décompose brusquement en répandant des vapeurs douées de



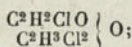
l'odeur de l'acide et en laissant un résidu de chlorure d'argent.

Le *trichloracétate de méthyle*,  $C^2Cl^3O^2.C^2H^3$ , se prépare par la distillation d'un mélange d'esprit de bois, d'acide trichloracétique et d'un peu d'acide sulfurique; on recueille la quantité théorique de cet éther qui est incolore, huileux, plus dense que l'eau, insoluble dans ce véhicule et doué d'une odeur agréable de menthe; il est isomère de l'acétate de méthyle trichloré.

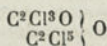
Le *trichloracétate d'éthyle*,  $C^2Cl^3O^2.C^2H^5$ , s'obtient facilement lorsqu'on distille un mélange d'alcool, d'acide trichloracétique et d'acide sulfurique. Il se forme aussi dans l'action de l'alcool sur le chlorure de trichloracétyle [Malaguti, *Mémoire cité*, p. 12 et 58] :



Le produit lavé à l'eau et séché distille à 164°. Sa densité de vapeur = 6,64. Il est oléagineux, incolore, d'une odeur de menthe. L'ammoniaque le transforme en trichloracétamide; la potasse le dédouble en trichloracétate de potassium et en alcool. Il est isomère avec l'acétate d'éthyle trichloré :

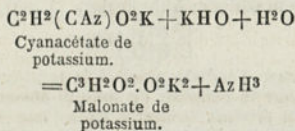


l'action prolongée du chlore transforme les isomères en un produit identique, l'éther acétique perchloré :



[Malaguti, *Mémoire cité*, p. 12 et 58].

ACIDE CYANACÉTIQUE. [H. Müller, *Bull. de la Soc. chim.*, 1864, t. I, p. 167. — Kolbe, *Journ. of the Chem. Soc.*, août 1864, p. 109. — *Bull. de la Soc. chim.*, 1864, t. II, p. 3.] — Cet acide n'a pas été isolé à l'état de pureté; il se trouve dans la solution aqueuse qu'on obtient après la réaction de l'acide chloracétique et du cyanure de potassium. Son mode de décomposition par la potasse ne laisse aucun doute sur sa formule, qui doit être  $C^2H^2(CAz)O.OH$ . En effet il se convertit dans ces conditions en acide malonique :

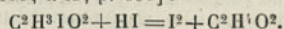


L'éther *cyanacétique* résulte de la réaction de l'éther chloracétique ou iodacétique sur le cyanure de potassium; c'est une huile lourde, visqueuse, presque inodore à la température ordinaire; avec la potasse, il donne du malonate de potassium.

ACIDES IODACÉTIQUES. [Perkin et Duppa, 1859, *Compt. rend. de l'Acad.*, t. XLIX, p. 93; t. L, p. 1155.]

ACIDE MONOIODACÉTIQUE,  $C^2H^3IO^2$ . — On met en contact avec l'iode de potassium en poudre fine du bromacétate d'éthyle étendu de trois fois son volume d'alcool; le mélange s'échauffe, et le bromure de potassium produit ayant été séparé par le filtre, la liqueur alcoolique renferme de l'iodacétate d'éthyle. Celui-ci étant décomposé par la baryte, on isole l'acide iodacétique. Cet acide cristallise en lames rhomboïdales, incolores, élastiques; il fond à 82° et se décompose à une température élevée. Il est décomposé à froid par l'acide iodhydrique avec formation d'iode et d'acide acétique [Kekulé, *Journ. of the Chem. Soc.*,

2<sup>e</sup> série, t. II, p. 205, juin 1864. *Bull. de la Soc. chim.*, 1864, t. II, p. 365] :



On a préparé les iodacétates de potassium, d'ammonium, de baryum et de plomb. Ce dernier se décompose par l'ébullition en iode de plomb et acide glycolique. L'acide iodacétique se décompose de la même manière lorsqu'on chauffe sa solution aqueuse avec de l'oxyde d'argent.

L'*iodacétate d'éthyle* est huileux, plus dense que l'eau, d'une odeur très-irritante; la lumière le décompose; il réagit sur le cyanure de potassium en donnant l'éther cyanacétique [H. Müller, *Bull. de la Soc. chim.*, 1864, t. II, p. 168].

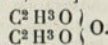
ACIDE BIIODACÉTIQUE,  $C^2H^2I^2O^2$ . — On prépare du biiodacétate d'éthyle en faisant réagir l'éther bibromacétique sur l'iode de potassium, et l'on saponifie cet éther à froid par un lait de chaux.

L'acide biiodacétique séparé de sa combinaison calcique par l'acide chlorhydrique se sépare sous la forme d'une huile lourde qui se concrète ultérieurement en une masse cristalline d'un jaune citron. Il est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther; il cristallise très-bien de sa solution étherée. Il se volatilise lentement à l'air; chauffé, il se sublime en partie; une autre portion se décompose et émet des vapeurs d'iode. Les sels de baryum, de plomb, d'argent, ont été préparés; ils sont jaunes et cristallins; le sel d'argent bouilli avec de l'eau donne de l'iode d'argent et l'acide iodo-glycolique.

Le *biiodacétate d'éthyle* s'obtient dans la réaction de l'éther bibromacétique sur l'iode de potassium; avec l'ammoniaque, il donne la biiodacétamide. E. G.

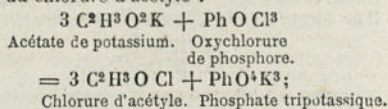
#### ACÉTIQUES (ANHYDRIDES).

ANHYDRIDE ACÉTIQUE OU ACIDE ACÉTIQUE ANHYDRE. [Gerhardt, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1853, (3), t. XXXVII, 311.]

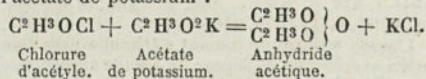


Ce composé et ses analogues ont été découverts par Gerhardt.

On prépare l'anhydride acétique en faisant arriver de l'oxychlorure de phosphore goutte à goutte sur l'acétate de potassium fondu, introduit dans une cornue tubulée; la réaction est très-vive, elle se fait à froid, et une partie du liquide distille. On le rectifie trois ou quatre fois sur de l'acétate de potassium, puis on rectifie le produit seul en rejetant ce qui passe avant 137°5. La réaction se passe en deux phases : dans la première il se forme du chlorure d'acétyle :



dans la seconde, le chlorure d'acétyle réagit sur l'acétate de potassium :

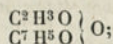


L'anhydride acétique se prépare aussi par le protochlorure de phosphore. On fait arriver ce chlorure goutte à goutte sur l'acétate de potassium fondu (1 partie de chlorure pour un peu plus du double de l'acétate). La réaction commence à froid, il distille du chlorure d'acétyle; on est ensuite obligé de chauffer pour recueillir l'anhydride acétique, qu'on a parfaitement pur en le rectifiant sur l'acétate de potassium.

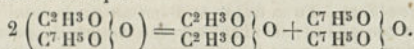
On obtient en chlorure d'acétyle environ la moitié du chlorure phosphoreux employé, et le tiers de celui-ci en acide acétique anhydre.



Dans la réaction du chlorure de benzoïle sur l'acétate de potassium, il y a formation de chlorure de potassium et d'anhydride acéto-benzoïque :



mais à la température où a lieu cette double décomposition, une partie de l'anhydride acéto-benzoïque se partage en anhydride acétique et anhydride benzoïque :



Anhydride acéto-benzoïque.

Anhydride acétique.

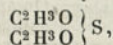
Anhydride benzoïque.

M. Heintz a constaté que le chlorure de soufre en réagissant sur l'acétate de sodium en dégage de l'acide acétique anhydre, et forme du chlorure et du sulfate avec dépôt de soufre [*Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. C, p. 370 (nouv. sér., t. XXIV). — *Poggend. Ann.*, t. XCVIII, p. 458. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1857, (3), t. LI, p. 487]. M. Schlagdenhaufen a étudié cette réaction; il emploie 164 gr. d'acétate de sodium, et y verse par petites portions 108 gr. de chlorure de soufre Cl<sup>2</sup> S. La réaction, vive d'abord, se calme à la fin de l'opération, et en chauffant la cornue on recueille d'abord du chlorure de soufre, puis de l'anhydride acétique, en même temps qu'il se dégage du gaz sulfureux [1859, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LVI, p. 209].

L'anhydride acétique est un liquide parfaitement incolore, très-mobile, très-réfringent, d'une odeur extrêmement forte, analogue à celle de l'acide acétique hydraté, mais plus vive, rappelant celle des fleurs d'aubépine. Sa densité à 20° 5 = 1,073; il bout à 137° 5 sous la pression de 750<sup>mm</sup>. Sa vapeur irrite les yeux; la densité de cette vapeur = 3,47.

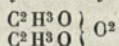
Il s'hydrate au contact de l'air humide; il ne se mélange pas immédiatement à l'eau; versé dans ce liquide, il se rassemble au fond du vase en gouttes oléagineuses qui se dissolvent, si l'on agite ou si l'on chauffe légèrement le mélange.

Traité par le chlore, il donne du chlorure d'acétyle et de l'acide monochloracétique. Le brome agit d'une manière analogue; avec l'acide chlorhydrique on obtient du chlorure d'acétyle et de l'acide acétique [Gal, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1862, (3), t. LXVI, p. 87]. — Chauffé avec de l'iode et du phosphore, il donne de l'iode d'acétyle [Guthrie, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CIII, p. 335 (nouv. sér., 1857, t. XXVII). — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1858, (3), t. LIII, p. 250]. — Il se forme l'acide thiacétique anhydre



lorsqu'on fait réagir à une douce chaleur le pentasulfure de phosphore sur l'acide acétique anhydre [Kekulé, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, nouvelle série, t. XIV, p. 309. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1854, (3), t. XLII, p. 240].

L'acide sulfurique fumant s'échauffe avec l'anhydride acétique, et dégage de l'acide carbonique; il se produit une combinaison sulfo-conjuguée dont le sel de plomb est gommeux. L'anhydride acétique s'échauffe considérablement avec l'aniline et par le refroidissement le mélange se concrète en une masse cristallisée d'acétanilide. Mêlé à du peroxyde de baryum, il fixe un atome d'oxygène et donne du peroxyde d'acétyle

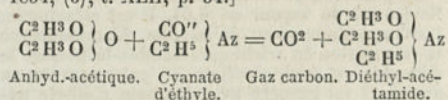


[Brodie, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, 1858, nouv. sér., t. XXXII, p. 79. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1859, (3), t. LV, p. 224].

L'action du potassium est très-vive; il y a dégagement d'hydrogène, production de biacétate de potassium, et d'un liquide étheré dont la nature n'est pas connue; le zinc en grenaille très-fine se comporte de même, mais avec moins d'énergie.

L'anhydride acétique dissout chaud l'acétate de potassium : par le refroidissement il se sépare des aiguilles de biacétate de potassium.

Le chlorure de zinc fondu, pulvérisé, chauffé à 100° en vase clos avec l'anhydride acétique le transforme en eau, en acide acétique hydraté, et en une matière ulmique brun-noirâtre, pulvérisée, dont la composition correspond à la formule C<sup>4</sup>H<sup>2</sup>O ou à un multiple [A. Bauer, 1862, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, nouv. sér., t. XLV, p. 370. — *Répert. de Chim. pure*, 1862, p. 231]. Chauffés en vase clos entre 180° et 200° l'anhydride acétique et le cyanate d'éthyle réagissent et donnent naissance à du gaz carbonique et à de la diéthyl-acétamide [Wurtz, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1854, (3), t. XLII, p. 54.]

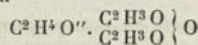


Anhyd.-acétique.

Cyanate d'éthyle.

Gaz carbon. Diéthyl-acétamide.

En tubes scellés, et à la température de 180°, l'aldéhyde et l'anhydride acétique se combinent; la combinaison



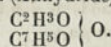
est isomérique du glycol diacétique. On obtient des composés du même genre avec l'hydrure de benzoïle [Geuther, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, nouv. sér., 1857, t. XXX, p. 251. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1858, (3), t. LIV, p. 231], et l'aldéhyde valérique.

Avec le chlorure, à 170°, l'anhydride acétique donne du glycol monoacétique et de l'acide acétique cristallisable [Maxwell Simpson, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1859, (3), t. XLVII, p. 485].

Quant à ce qui concerne la constitution de l'anhydride acétique ou oxyde d'acétyle, nous renvoyons le lecteur au mot ANHYDRIDES.

#### ANHYDRIDES MIXTES.

##### ACÉTO-BENZOÏQUE (Anhydride),



Le chlorure d'acétyle réagit à la température ordinaire sur le benzoate de sodium desséché. Il se forme un produit sirupeux, qu'on lave à l'eau et au carbonate de soude; et qu'on purifie de l'eau et des matières étrangères en l'agitant avec de l'éther exempt d'alcool et chassant l'éther à une douce chaleur.

L'anhydride acéto-benzoïque est une huile aussi pesante que l'eau, neutre aux papiers réactifs, d'une agréable odeur de vin d'Espagne. L'eau bouillante ne l'attaque que très-lentement, en prenant une réaction acide; mais les alcalis caustiques ou carbonatés déterminent promptement sa transformation en acétate et en benzoate.

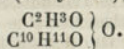
Il entre en ébullition à 150°, mais en se décomposant; il distille de l'anhydride acétique; le thermomètre monte jusqu'à 280°; si on arrête à ce point la distillation, le résidu se prend en une masse cristalline d'anhydride benzoïque [Gerhardt, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1853, (3), t. XXXVII, p. 308].

ACÉTO-CINNAMIQUE (Anhydride). — Le chlorure d'acétyle et le cinnamate de sodium réagissent très-vivement, en donnant un composé peu stable. Le produit de la réaction ayant été lavé au carbonate de soude, l'éther n'extrait de la masse



pâteuse qu'une huile mélangée d'acide cinnamique. Cette huile, plus pesante que l'eau, ressemble à l'anhydride acéto-benzoïque dont elle possède l'odeur. Il n'a pas été possible de la purifier et d'en faire l'analyse [Gerhardt, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1853, (3), t. XXXVII, p. 318].

ACÉTO-CUMINIQUE (Anhydride),

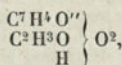


Il se produit par l'action du chlorure d'acétyle sur le cuminate de sodium. Il constitue une huile neutre, plus lourde que l'eau, d'une odeur agréable; ses caractères sont ceux de l'anhydride acéto-benzoïque.

A l'état humide, elle se transforme promptement en acide cuminique et acide acétique; les alcalis déterminent le même dédoublement.

La distillation la décompose [Gerhardt, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1853, (3), t. XXXVII, p. 309].

ACÉTO-SALICYLIQUE (Anhydride). — Gerhardt donnait ce nom au composé  $\text{C}^9\text{H}^8\text{O}^4$ , qui résulte de l'action du chlorure d'acétyle sur le salicylate de sodium; l'acide salicylique étant diatomique, ce composé devient

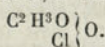


et n'est pas entièrement comparable aux anhydrides acétique, acéto-benzoïque, etc. Du reste lorsqu'on ajoute le chlorure d'acétyle au salicylate de sodium, il y a réaction, et la masse durcit; mais si l'on veut purifier le composé par le carbonate de soude, l'hydrate d'acéto-salicyle se détruit, en donnant naissance à de l'acide salicylique et à de l'acide acétique. — Sa composition ne peut être que prévue par la théorie, l'analyse n'en ayant pas été faite [Gerhardt, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1853, (3), t. XXXVII, p. 326].

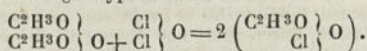
ACÉTO-SALICYLE,  $\text{C}^9\text{H}^8\text{O}^3$ . — Composé obtenu par Cahours dans l'action du chlorure d'acétyle sur l'hydrate de salicyle. [Voir SALICYLE (hydrate de).]

ACÉTATE DE BROME (ANHYDRIDE HYPOBROMACÉTIQUE). — Ce composé paraît se former dans l'action du brome sur l'acétate de chlore; au bout de quelques heures, le produit détone spontanément.

ACÉTATE DE CHLORE (ANHYDRIDE HYPOCHLORACÉTIQUE). [Schützenberger, 1861, *Compt. rend. de l'Acad.*, t. LII, p. 359. — *Thèse de la Faculté des sciences de Paris*, 1863, n° 249.]



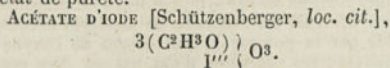
Lorsqu'on dirige un courant d'anhydride hypochloreux dans de l'anhydride acétique refroidi, le gaz est bien absorbé, et se combine immédiatement; dès que le liquide a pris une couleur jaune prononcée, on chauffe à 30° pour chasser l'excès de gaz hypochloreux :



L'acétate de chlore ainsi obtenu est un liquide jaune clair très-pâle, d'une odeur forte et irritante. Il est peu stable; à 100°, il détone avec violence: il ne se conserve assez bien que dans l'obscurité et à une basse température. A la température ordinaire, et à la lumière diffuse ou directe, il se détruit peu à peu. Avec l'eau, il se dédouble en acide acétique et acide hypochloreux; la plupart des métaux et des métalloïdes le décomposent. L'iode et le brome en dégagent du chlore, mais il n'est pas possible d'isoler l'acétate d'iode et l'acétate de brome qui paraissent s'être formés: souvent le produit de la réaction détone spontanément.

ACÉTATE DE CYANOGENÈ. — Entrevu par M. Schützenberger dans l'action du chlorure d'acétyle sur

le cyanate d'argent, ce corps n'a pas été obtenu à l'état de pureté.

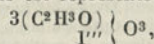


Par l'action du protochlorure d'iode sur l'acétate de sodium, il se forme de l'acétate d'iode, mais on ne peut séparer ce composé des autres produits de la réaction.

Si l'on ajoute peu à peu de l'iode à de l'acétate de chlore bien refroidi, il disparaît en mettant du chlore en liberté; et il se forme bientôt des cristaux incolores qui se comportent sous l'influence de la chaleur, de l'eau, de l'alcool, comme le produit de la réaction précédente. Souvent le mélange fait violemment explosion dès l'addition des premières portions d'iode.

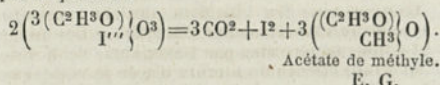
Pour préparer l'acétate d'iode pur, on met en suspension dans 30 grammes d'anhydride acétique environ 15 grammes d'iode pur et sec, et on dirige dans ce mélange refroidi un courant d'anhydride hypochloreux. Il se forme d'abord des cristaux blancs jaunâtres en aiguilles, qui disparaissent ensuite, et quand le liquide est entièrement décoloré, il se précipite de nouveaux cristaux grenus, incolores, d'acétate d'iode, qu'on fait égoutter sur une brique en plâtre, et qu'on prive des dernières traces d'anhydride acétique par un courant d'air sec à 50°.

L'acétate d'iode est représenté par la formule



dans laquelle l'iode joue le rôle d'un élément triatomique.

Il constitue des cristaux grenus, se colorant rapidement à l'air en rose, puis en brun; ils sont déliquescents; l'eau et l'alcool les décomposent instantanément. A 100°, ils se détruisent brusquement; chauffés avec de l'anhydride acétique, ils fournissent comme produits de décomposition de l'iode, du gaz carbonique et de l'acétate de méthyle: la formation de ce dernier est représentée par l'équation :



ACÉTIQUES (Éthers monoatomiques). — Voyez ACÉTATES.

ACÉTIQUES (Éthers diatomiques). — Voyez les divers GLYCOLS.

ACÉTIQUES (Éthers triatomiques). — Voyez GLYCÉRINE.

ACÉTONE,  $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}$ . — On appelle acétone un liquide limpide, incolore, inflammable, volatil, d'une odeur éthérée, et qui se produit dans la distillation sèche des acétates. Remarquable, dès 1754, par Courtenvaux, il fut nommé *éther pyroacétique* par les frères Derosne, qui étudièrent ses propriétés [Ann. de Chim., t. LXIII, p. 267]. Chenevix, après avoir cherché quelles sont les conditions les plus favorables à sa production, essaya sans succès de le doubler par l'action de la potasse, comme l'éther acétique; il conclut de là que ce n'est pas un éther, et il changea son nom en celui d'*esprit pyroacétique* [Ann. de Chim., t. LXIX, p. 5].

La composition centésimale de l'acétone a été établie définitivement par M. Dumas [Ann. de Chim. et de Phys., t. XLIX, p. 208] et par M. Liebig [Ann. de Chim. et de Phys., t. XLIX, p. 193]. M. R. Kane, qui l'a étudiée ensuite, en a décrit un grand nombre de dérivés; mais, parti de l'idée que c'était une sorte d'alcool, il a quelquefois méconnu le sens des réactions [Poggend. Ann., t. XLIV, p. 473]. Il attribuait à



l'acétone, qu'il appelait *alcool mésoïque*, la formule  $C^5H^{12}O^2$ . En traitant cet alcool par l'acide chlorhydrique ou par le perchlorure de phosphore, il en dérivait un chlorure de mésoïtyle décomposable par la potasse et fournissant de l'oxyde de mésoïtyle; ces réactions n'ont pas pu être reproduites : au moins n'a-t-on jamais isolé le chlorure de mésoïtyle. Il n'en est pas de même de celles par lesquelles M. Kane a obtenu le mésoïtyle et divers autres composés qui, bien que dérivés de l'acétone, s'y rattachent d'une manière moins directe et sont peu propres à jeter quelque lumière sur sa nature et sur sa constitution.

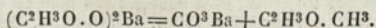
L'acétone étant devenue, par suite de la découverte de la butyrone, de la valérone, etc., le type d'une classe étendue de composés, M. Chancel l'a étudiée en même temps que ses congénères; c'est lui et non M. Lœwig, comme l'a dit M. Stædeler [*Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXI, p. 277 (nouv. série, t. XXXV), sept. 1859], qui a le premier rapproché les acétones des aldéhydes, en énonçant la supposition que les premières sont une combinaison des secondes avec l'hydrocarbure simple de la série immédiatement antérieure. Il appelait hydrocarbures simples les hydrocarbures homologues de l'éthylène [*Compt. rend. de l'Acad.*, t. XX, p. 1580, et *Journ. de Pharm.*, (3), t. XIII, p. 268].

Cette opinion, admise d'abord par Gerhardt, a été traduite par lui dans le langage de la théorie des substitutions, lorsqu'il appelait l'acétone aldéhyde méthylée [*Traité de Chim. org.*, t. I, p. 700]. Elle s'appuie maintenant sur un grand nombre de réactions analytiques et synthétiques. Il faut toutefois faire quelques réserves sur l'existence distincte du méthyle (et de ses homologues) dans l'acétone (et dans ses homologues). Les travaux qui ont particulièrement fait ressortir l'analogie qui existe entre les acétones et les aldéhydes sont, après les mémoires de M. Chancel (1), dans lesquels il a montré que la distillation sèche des butyrates et des valérates fournit le butyral et le valéral en même temps que la butyrone et la valérone; ceux de M. Williamson (2) sur les acétones mixtes; de M. Stædeler (3) sur la combinaison de l'acétone avec les bisulfites alcalins, analogue avec les combinaisons des aldéhydes et des mêmes bisulfites découvertes par Bertagnini; de M. Friedel (4) sur l'action du perchlorure de phosphore sur les acétones et sur la transformation de ces corps en alcools; de MM. Pebal et Freund (5) sur la synthèse des acétones, etc.

[(1) *Journ. de Pharm.*, (3), t. VII, p. 413. — *Compt. rend. de l'Acad.*, t. XXI, p. 905.] [(2) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LXXXI, p. 86.] [(3) *Journ. für prakt. Chem.*, t. LXXII, p. 216.] [(4) *Compt. rend.*, t. XLV, p. 4013.] [(5) *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXV, p. 21, et *Repert. de Chim. pure* (1861), p. 41 et 193.]

**Modes de production et préparation.** 1° L'acétone prend naissance dans la distillation sèche des acétates, et surtout, ainsi que l'avait déjà démontré Chenevix de ceux qui renferment des oxydes difficilement réductibles. Les acétates de plomb, de chaux, de baryte, sont ceux qui en fournissent la plus grande proportion.

L'équation suivante rend compte de la réaction :

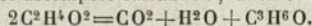


En même temps que l'acétone, il se forme toujours des hydrocarbures, dont les uns se dégagent, et les autres, moins volatils, restent mêlés au liquide distillé; il se produit également un corps découvert par M. Kane et appelé par lui *DUMASINE* (voir ce mot); et, d'après M. Fittig, deux acétones mixtes (voyez *Acétones*), la méthylacétone et l'éthylacétone [*Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CX, p. 17, et *Repert. de Chim. pure* (1858-1859), p. 380].

La préparation se fait en distillant l'acétate à une chaleur allant jusqu'au rouge sombre dans une cornue de verre lutée ou de grès, ou dans une bouteille à mercure. Il faut refroidir soigneusement le récipient. Le produit brut est additionné de chlorure de calcium qui sert à séparer l'acétone de l'eau et à la dessécher, puis simplement distillé en ne recueillant que les parties passant avant 60°. Quelquefois on abandonne le produit brut, pendant plusieurs jours, sur de la chaux grossièrement concassée, pour le rectifier ensuite. On l'obtient encore plus pur en le combinant au bisulfite de soude et en distillant la combinaison, lavée à l'éther, avec de l'eau et du carbonate de soude.

On obtient dans l'industrie des quantités considérables d'acétone dans la préparation de l'aniline, lorsqu'on distille le mélange d'acétate de fer et d'aniline provenant de l'action du fer et de l'acide acétique sur la nitrobenzine.

2° L'acétone se produit encore lorsqu'on fait passer des vapeurs d'acide acétique dans un tube de porcelaine chauffé au rouge sombre. L'acide acétique est décomposé suivant l'équation :



3° Elle prend également naissance dans la distillation sèche du sucre, des acides tartrique, citrique, lactique, etc. L'acide citrique, chauffé avec du permanganate de potasse ou avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique étendu, fournit également de l'acétone [Péan de Saint-Gilles, *Compt. rend.*, t. XLVII, p. 555].

4° MM. Pebal et Freund ont montré qu'on peut l'obtenir par l'action du chlorure d'acétyle sur le zinc-méthyle.

5° M. Friedel en a également réalisé la synthèse en mettant en présence le chloracétène (voyez ce mot) et l'alcool méthylique sodé [*Compt. rend.*, t. LX, p. 930].

6° M. Linnemann a réussi à régénérer l'acétone par l'action de l'acide hypochloreux aqueux et de l'oxyde de mercure sur le propylène monobromé et sur le propylène monochloré. Il se forme de l'acétone monochlorée que l'on peut transformer en acétone par l'action du zinc et de l'acide chlorhydrique :



Le propylène monobromé peut encore être transformé en acétone d'une manière plus simple. Il suffit de le chauffer pendant plusieurs jours à 100° avec de l'acétate de mercure et de l'acide acétique cristallisable [*Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXXXVIII, p. 122, avril 1866, et *Bull. de la Soc. chim.*, t. VI, p. 280 (1866)].

**Propriétés.** L'acétone est un liquide limpide, très-fluide, d'une densité de 0,7921 à 18° (Liebig) et de 0,814 à 0° (Kopp). Sa densité de vapeur est de 2,0025 (Dumas). Son point d'ébullition est situé à 56° (Dumas), à 56,3 (Kopp) pour la pression de 760<sup>mm</sup>. — Un froid de 15° ne la solidifie pas. Elle est facilement inflammable et brûle avec une flamme éclairante. Elle possède une odeur éthérée particulière et une saveur brûlante. Soluble en toutes proportions dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, elle ne dissout ni le chlorure de calcium, ni la potasse, mais la plupart des résines, des matières grasses, des camphres; le coton-poudre y est aussi facilement soluble.

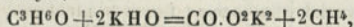
Elle forme, avec les bisulfites alcalins, une combinaison cristallisée insoluble dans un excès de bisulfite ainsi que dans l'éther, mais soluble dans l'alcool bouillant et cristallisable par refroidissement; soluble aussi dans l'eau et facilement décomposable par l'ébullition avec un carbonate alcalin ou avec un acide. Dans beaucoup de circonstances, on réussit à isoler l'acétone, ou à la purifier en l'engageant dans cette combinaison. Il est nécessaire d'employer la solution de bisulfite



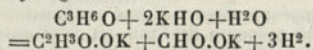
aussi concentrée que possible; la combinaison se produit alors plus rapidement et a lieu avec dégagement de chaleur.

*Modes de décomposition.* Lorsque l'acétone traverse un tube chauffé au rouge, elle laisse déposer du charbon et donne de la dumasine.

Lorsqu'on la fait passer en vapeurs sur l'hydrate de potasse, elle se décompose, suivant la température, en carbonate de potasse et hydrure de méthyle,



ou en acétate et formiate de potasse avec dégagement d'hydrogène :



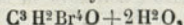
Lorsqu'on l'abandonne longtemps avec de la chaux, le mélange se solidifie et le produit de la distillation renferme deux liquides, dont l'un, bouillant à 131°, insoluble dans l'eau, ayant une odeur de menthe, ne se combine pas aux bisulfites alcalins et renferme  $C^3H^{10}O$  [Fittig, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CX, p. 23, et *Repert. de Chim. pure*, 1858-1859, p. 381]. Ce corps paraît être identique avec l'oxyde de mésityle de M. Kane. L'autre liquide est la phorone,  $C^9H^{14}O$ , bouillant de 200° à 205° et identique avec celle qui provient de l'acide camphorique [Fittig, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CX, p. 23, et t. CXII, p. 309, et *Repert. de Chim. pure*, 1860, p. 124]. D'après les expériences récentes de M. Baeyer, cette identité ne serait pas encore entièrement certaine [Ann. der Chem. u. Pharm., t. CXL, p. 297].

Les actions oxydantes ne transforment pas l'acétone en un acide renfermant le même nombre d'atomes de carbone qu'elle; c'est là ce qui la distingue essentiellement, ainsi que ses congénères, des aldéhydes. Son oxydation par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique (Dumas et Stas), ou par l'oxyde d'argent à 100° en présence de l'eau (Linnemann), donne de l'acide acétique. Par l'action de l'oxygène électrolytique, c'est-à-dire en décomposant par la pile un mélange d'acétone, d'eau et d'acide sulfurique, on a obtenu de l'acide acétique et de l'acide formique [Friedel, *Bull. de la Soc. chim.*, 1859, p. 59]. Par l'acide azotique fumant, l'acétone est transformée en acide oxalique [Mulder, *Journ. für prakt. Chem.*, t. CXI, p. 472, et *Bull. de la Soc. chim.*, 1864, t. II, p. 211].

Le *chlore*, en présence des alcalis, et le chlorure de chaux la transforment en chloroforme; le *brome*, en présence des mêmes alcalis, en bromoforme.

Le *chlore*, agissant seul, fournit des produits de substitution chlorés, savoir la monochloracétone et la bichloracétone. L'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse donnent naissance à des produits plus chlorés. Quant au *brome*, il agit d'une manière particulière. Lorsqu'on met les deux corps en présence, en refroidissant le mélange avec de la glace, l'acétone étant, comme l'aldéhyde, un corps non saturé, fixe deux atomes de brome et donne un bromure très-instable qui se décompose déjà à la température ordinaire, et brunit avec dégagement d'acide bromhydrique et en répandant l'odeur de l'acroléine. Les produits de la décomposition sont de l'épibromhydrine  $C^3H^5BrO$ , et de l'acroléine  $C^3H^4O$  [Linnemann, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXXV, p. 307, et *Bull. de la Soc. chim.*, 1863, p. 476].

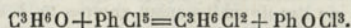
Toutefois M. Mulder décrit une acétone monobromée obtenue par l'action directe du brome en quantité insuffisante sur l'acétone; une acétone tétrabromée qui se forme lorsqu'on chauffe le mélange et qui donne un hydrate cristallisable,



fusible à 48°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, et enfin une acétone pentabromée en aiguilles incolores, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, inattaquable par l'acide sulfurique concentré et par l'acide azotique fumant. Elle fond à 75°, et la potasse la décompose à chaud en bromoforme et oxyde de carbone [Journ. für prakt. Chem., t. CXI, p. 472].

L'action de l'iode est moins nette et n'a pas encore été élucidée. Celle de l'acide chlorhydrique, d'après M. Kane, fournirait du chlorure de mésityle,  $C^3H^5Cl$ . Récemment, M. Baeyer a montré que le produit de cette réaction traité par la potasse alcoolique fournit principalement de l'oxyde de mésityle, bouillant à 130°,  $C^6H^{10}O$ , de la phorone, cristallisable, bouillant vers 196°, et ne donnant pas de cumène. — Voyez oxyde de Mésityle et Phorone. — [Ann. der Chem. u. Pharm., t. CXL, p. 297.] L'acide iodhydrique donnerait, suivant M. Kane, de l'iode de mésityle,  $C^3H^5I$ .

Le perchlorure de phosphore agit sur l'acétone comme sur l'aldéhyde :



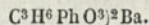
Le chlorure formé est isomérique avec le chlorure de propylène; on l'a appelé *méthylchloracétol*. Il bout à 70°. Densité à 0° égale 1,117. Densité de vapeur 4,08. Th. 3,92. La potasse alcoolique, l'acétate d'argent, l'ammoniaque le décomposent en lui enlevant HCl. Le chlorure restant  $C^3H^5Cl$  est identique avec le propylène chloré. Le même chlorure  $C^3H^5Cl$  prend naissance en quantité notable dans la réaction même du perchlorure de phosphore sur l'acétone. Il se sépare facilement du méthylchloracétol par distillation. Son point d'ébullition est situé à 26° [Friedel, *Compt. rend.*, t. XLV, p. 1013, et *Bull. de la Soc. chim.*, 1858, p. 3, 27].

Le *perbromure de phosphore* réagit à la façon du perchlorure et fournit un méthylbromacétol  $C^3H^6Br^2$ , isomérique avec le bromure de propylène et bouillant de 115 à 118°. Densité = 1,39 [Linnemann, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXXXVIII, p. 425].

L'acide azotique réagit à chaud avec violence sur l'acétone; il se dégage des vapeurs rouges, il se forme un liquide insoluble dans l'eau, qui est, d'après M. Kane, un mélange d'aldéhyde mésitique (?),  $C^3H^4O$ , et de nitrite de ptéléyle,  $C^3H^3AzO^2$  (ptéléyle =  $C^3H^3$ ). Gerhardt fait remarquer que l'aldéhyde mésitique pourrait être le nitromésitylène; le nitrite de ptéléyle pourrait être de même le trinitromésitylène impur.

L'acide sulfurique mélangé avec de l'acétone s'échauffe et donne, lorsqu'on distille, du mésitylène, et lorsqu'on se contente d'ajouter de l'eau, un mélange de mésitylène  $C^9H^{12}$  et d'oxyde de mésityle  $C^6H^{10}O$  identique, d'après M. Heintz, avec la dumasine [Poggend. Ann., t. LXVIII, p. 277]. Il se produit en même temps de l'acide mésitylsulfurique; M. Kane a obtenu, dans cette réaction, plusieurs sels de chaux solubles, mais les formules de ces composés ne sont pas encore bien établies.

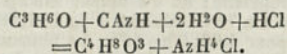
L'acide phosphorique vitreux donne également un acide conjugué, dont le sel de soude paraît avoir pour formule  $PhO.(C^3H^5O)(HO)(NaO) + 2H^2O$  (Kane). M. Zeise [Ann. der Chem. u. Pharm., t. XLI, p. 27, et t. XLIII, p. 69] et M. Kane ont encore indiqué divers autres acides phosphorés dérivés de l'acétone et obtenus soit par l'action du phosphore sur ce composé, soit comme résidu de l'action de l'iode et du phosphore. Le sel de barryte de l'acide qui se produit dans cette dernière réaction est, d'après M. Mulder [Journ. für prakt. Chem., t. XCI, p. 472],





Le bichlorure de platine sec se dissout dans l'acétone, avec dégagement de chaleur; lorsqu'on distille la solution, on voit se dégager beaucoup d'acide chlorhydrique, et l'on obtient comme résidu une masse poisseuse qui renferme un corps cristallin. Ce même corps cristallin se produit lorsqu'on abandonne en vase clos une bouillie épaisse d'acétone et de bichlorure de platine. Il se produit un corps qui irrite vivement les yeux et de l'acide chlorhydrique. En même temps, la masse se prend en cristaux. On lave les cristaux sur un filtre avec de l'acétone, et on les fait cristalliser dans le même dissolvant bouillant. Ainsi purifiés, ils sont jaunes, peu solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Leur solution aqueuse rougit le tournesol. Ils laissent après calcination un résidu de carbure de platine, PtC<sup>2</sup>. Ils renferment, d'après M. Zeise, C<sup>9</sup>H<sup>10</sup>Cl<sup>2</sup>PtO. Ce composé a reçu le nom d'*acéchlorplatine* [Ann. der Chem. u. Pharm., t. XXXIII, p. 29].

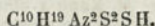
Abandonnée avec un mélange d'acide cyanhydrique et d'acide chlorhydrique aqueux, l'acétone donne de l'acide acétonique, comme l'aldéhyde benzoïque dans les mêmes circonstances donne de l'acide formobenzolique (Stædeler) :



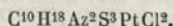
L'ammoniaque mélangée à l'acétone et abandonnée à l'évaporation spontanée laisse un résidu sirupeux réduisant l'azotate d'argent; ce résidu se transforme peu à peu à froid et plus rapidement par l'action de la chaleur en une base, l'*acétonine* C<sup>9</sup>H<sup>18</sup>Az<sup>2</sup>, ayant avec l'acétone les mêmes relations que présente l'amarine avec l'hydrure de benzoïle [Stædeler, Ann. der Chem. u. Pharm., t. CXI, p. 277, et Répert. de Chim. pure., 1860, p. 22].

L'ammoniaque et l'hydrogène sulfuré, réagissant simultanément sur l'acétone, fournissent une base sulfurée, la *thiacétonine*, à laquelle M. Stædeler attribue la formule C<sup>9</sup>H<sup>18</sup>AzS<sup>2</sup>. Elle est soluble dans l'éther et dans l'alcool, cristallisable en petits prismes incolores, et forme des sels cristallins avec les acides chlorhydrique, azotique, sulfurique, acétique. L'*acéthine* de Zeise, obtenue, en même temps qu'un certain nombre de corps mal définis, dans l'action de l'ammoniaque et du soufre sur l'acétone, pourrait être identique avec la thiacétonine [Ann. der Chem. u. Pharm., t. XLVII, p. 24].

Le sulfure de carbone, l'ammoniaque aqueuse et l'acétone donnent par leur action réciproque, à la température ordinaire, des cristaux jaunes, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther, auxquels M. Hlasiwetz attribue la formule compliquée C<sup>30</sup>H<sup>52</sup>Az<sup>6</sup>S<sup>9</sup> [Journ. für prakt. Chem., t. LI, p. 357]. D'après M. Stædeler, c'est le sulfhydrate d'une base faible qu'il a appelée *carbo-thiacétonine*, et qu'il formule

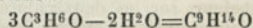


La solution alcoolique de ce composé, mélangée avec du bichlorure de platine, donne un précipité amorphe brun jaunâtre, qui renferme



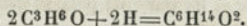
Le sodium attaque vivement l'acétone, mais sans dégagement d'un gaz permanent. Il se sépare des flocons d'une matière blanche, le produit devient gélatineux et l'action s'arrête bientôt. En distillant, on recueille de l'acétone non altérée, puis un liquide aqueux au-dessus duquel nage une couche huileuse. L'évaporation spontanée transforme le tout en cristaux baignés dans une huile. Les cristaux sont l'*hydrate de pinakone* et l'*huile* est de la *phorone*. Ce dernier produit est formé

par enlèvement des éléments de l'eau à 3 molécules d'acétone :



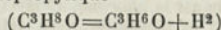
[Fittig, Ann. der Chem. u. Pharm., t. CX, p. 23. — Répert. de Chim. pure., 1859, p. 381. — Stædeler, Ann. der Chem. u. Pharm., t. CXI, p. 277. — Répert. de Chim. pure., 1860, p. 22].

L'eau éliminée, décomposée par le sodium, donne de l'hydrogène naissant qui se porte sur 2 molécules d'acétone et forme la pinakone, qui elle-même cristallise en fixant 6H<sup>2</sup>O :



L'hydrogène naissant dégagé par l'amalgame de sodium en présence de l'eau, et celui développé par l'action du zinc sur l'ammoniaque [Lorin, Bull. de la Soc. chim., 1863, p. 616], se fixent sur l'acétone et donnent naissance en même temps à un alcool, l'*alcool isopropylique* et à la pinakone. La formation de la pinakone dans ces circonstances permet d'interpréter ainsi qu'on l'a fait plus haut la réaction du sodium sur l'acétone. La pinakone paraît se comporter comme une sorte de glycol.

L'alcool isopropylique



peut être séparé de l'acétone en excès à l'aide du bisulfite de soude, ou encore mieux en le transformant en iodure, par l'action de l'iode et du phosphore. On le régénère de l'iodeure en passant par l'acétate d'isopropyle et en saponifiant ce dernier par la potasse. Ainsi purifié et distillé sur le sodium, l'alcool isopropylique bout vers 86°. Son iodure bout entre 90° et 95°. Il paraît identique avec l'alcool propylique qui a été obtenu par M. Berthelot en faisant absorber le propylène par l'acide sulfurique. Ce dernier alcool, de même que l'alcool isopropylique, régénère l'acétone par l'action des réactifs oxydants. On peut dire que les acétones sont les aldéhydes de la série particulière d'alcools dont l'alcool isopropylique est le type [Friedel, Compt. rend., t. LV, p. 53, et Bull. de la Soc. chim., 1863, p. 247].

Le zinc-éthyle réagit vivement sur l'acétone; il se produit des gaz non absorbables par le brome et de la phorone, qui prend naissance par déshydratation de l'acétone [Beilstein et Rieth., Bull. de la Soc. chim., 1863, p. 246].

Constitution de l'acétone. — Toutes les réactions qui viennent d'être signalées s'expliquent de la manière la plus simple en considérant l'acétone comme formée de deux groupes méthyle saturant les atomicités libres du carbonyle :

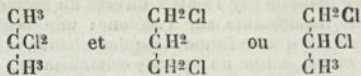


hypothèse qui n'est en définitive autre chose que celle de M. Chancel.

Le carbone du méthyle étant lié sans intermédiaire à celui du carbonyle, on comprend la stabilité relative du groupement acétone, et l'on voit ses relations avec le groupement hydrure de propyle :



L'isomérisie du chlorure de propylène et du méthylchloracétol peut être exprimée par les formules



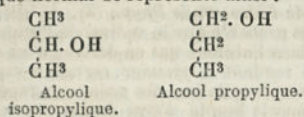
Méthylchloracétol.

Chlorure de propylène.

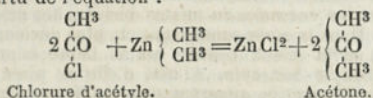


cette dernière formule permettant d'expliquer comment les produits obtenus par l'action de la potasse alcoolique sur les deux chlorures isomériques sont identiques.

L'isomérisie de l'alcool isopropylique et de l'alcool propylique normal se représente ainsi :



La synthèse de MM. Pebal et Freund a lieu en vertu de l'équation :



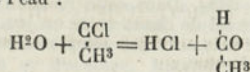
Chlorure d'acétyle.

Acétone.

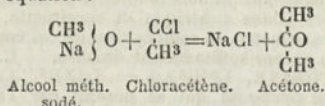
Celle de M. Friedel, si l'on admet que le chloracétène a pour formule



ce qui rend compte de son isomérisie avec l'éthylène chloré et de sa transformation en aldéhyde par l'action de l'eau :

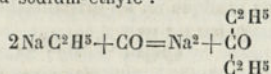


cette synthèse, disons-nous, peut être exprimée par l'équation :



Alcool méth. Chloracétène. Acétone. sodé.

Enfin il faut encore mentionner la synthèse de la propione que M. Wanklyn vient de réaliser avec le sodium-éthyle et l'oxyde de carbone; on pourra sans doute obtenir d'une manière analogue l'acétone en employant le sodium-méthyle au lieu du sodium-éthyle :



[*Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXXXVII, p. 256, février 1866, et *Bull. de la Soc. chim.*, 1866, t. VI, p. 206].

#### ACÉTONES CHLORÉES ET BROMÉES.

La monochloracétone  $\text{C}^3\text{H}^5\text{ClO}$  a été obtenue par M. Riche en électrolysant un mélange d'acide chlorhydrique aqueux et d'acétone. C'est un liquide huileux, qui agit d'une manière extrêmement vive sur les yeux et sur la muqueuse nasale. Il bout à  $117^\circ$ . Dens. à  $14^\circ = 1,14$ . Dens. de vapeur 3,40 [*Compt. rend.*, t. XLIX, p. 176]. — L'hydrogène naissant la transforme en acétone. — Chauffée avec de l'oxyde d'argent humide, elle donne un mélange renfermant de l'acide glycolique, de l'acide acétique et de l'acide formique. Il se produit en même temps des matières noires. La monochloracétone est donc isomérique et non identique avec l'épichlorhydrine [Linnemann, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXXXIV, p. 170].

La dichloracétone, chloral mésoïque de Kane, prend naissance par l'action du chlore ou par celle du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique sur l'acétone. C'est un liquide limpide, huileux, très-caustique, d'une odeur qui provoque le larmolement; il bout à  $116^\circ,5$  (Staedeler), à  $121,5$  (Fittig). Densité = 1,331 (Kane) — 1,236 à  $21^\circ$  (Fittig). Densité de vapeur 4,32 (Th. 4,39). Insoluble dans l'eau. Il se combine avec les bisulfites alcalins. Les alcalis caustiques et même l'ammoniaque le décomposent avec formation de produits bruns.

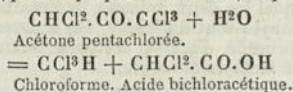
Le perchlorure de phosphore le transforme en un chlorure  $\text{C}^3\text{H}^4\text{Cl}^4$  bouillant à  $153^\circ$  et différent du chlorure de propylène bichloré [Borsche et Fittig, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXXXVII, p. 111, et *Bull. de la Soc. chim.*, 1865, t. IV, p. 362].

La trichloracétone se produit par l'action du chlore sur l'esprit de bois brut qui renferme de l'acétone. Les cristaux qui se forment d'abord renferment  $\text{C}^3\text{H}^{10}\text{Cl}^2\text{O}^2$ ; l'action continuée du chlore les transforme en un liquide huileux, plus dense que l'eau et ayant la composition de l'acétone trichlorée. Il n'est pas distillable sans décomposition. L'action ultérieure du chlore sur les cristaux fournit la tétrachloracétone  $\text{C}^3\text{H}^2\text{Cl}^4\text{O}$ , liquide huileux très-caustique et vésicant. Il attire l'humidité de l'air et cristallise avec l'eau qu'il absorbe; les cristaux renferment  $\text{C}^3\text{H}^2\text{Cl}^4\text{O} + 4\text{H}^2\text{O}$ , fondent à  $35^\circ$ , et se dissolvent dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. En les distillant avec l'acide phosphorique anhydre, on régénère le composé primitif [Bouis, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XXI, p. 111].

La pentachloracétone prend naissance par l'action de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse sur les acides quinique, citrique, gallique, pyrogallique, catéchique, sur la quinone, la chair musculaire, l'albumine, l'acide salicylique, l'indigo, la tyrosine. L'acide quinique est le corps qui se prête le mieux à sa préparation. L'huile distillée, séparée d'une partie de l'eau, par des rectifications avec du chlorure de calcium, si elle est assez pure, se prend en une masse cristalline lorsqu'on abaisse sa température à  $-4$  ou  $-5^\circ$ , en présence d'une certaine quantité d'eau. Si elle ne se comportait pas ainsi, on la dissoudrait dans l'eau et on la séparerait en chauffant la solution à  $60^\circ$  environ. L'huile devient insoluble à cette température. Elle se sépare également de son eau de cristallisation lorsqu'on la chauffe. On achève de la sécher en l'exposant dans une cloche sur l'acide sulfurique. L'hydrate renferme  $\text{C}^3\text{HCl}^5\text{O} + 4\text{H}^2\text{O}$ ; il fond à  $15-17^\circ$ .

La pentachloracétone est un liquide mobile, incolore, d'une saveur brûlante et d'une odeur qui rappelle celle du chloral. Elle ne se solidifie pas à  $-20^\circ$ , se volatilise lentement à l'air à la température ordinaire, et bout vers  $190^\circ$ . Densité, 1,6-1,7. Soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'eau en dissout 10 % de son volume à  $0^\circ$ .

La potasse alcoolique la décompose avec formation de chlorure et de formiate de potassium en même temps que d'un sel de potasse en écailles cristallines, peut-être du bichloracétate. On aurait alors, pour expliquer la réaction, l'équation :



On sait d'ailleurs que le chloroforme en présence de la potasse donne du chlorure et du formiate [Staedeler, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXI, p. 293, et *Répert. de Chim. pure*, 1860, p. 92].

L'hexachloracétone se forme par l'action du chlore à la lumière solaire sur une solution aqueuse d'acide citrique. C'est un liquide huileux, d'une odeur irritante, dont le point d'ébullition est situé entre  $200$  et  $201^\circ$  et dont la densité est de 1,75 à  $10^\circ$ . A  $6^\circ$ , il forme avec l'eau un hydrate cristallin  $\text{C}^3\text{Cl}^6\text{O} + \text{H}^2\text{O}$ , qui se décompose à  $15^\circ$  avec séparation du produit (Plantamour).

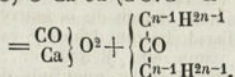
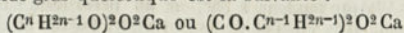
La monobromacétone a été obtenue par M. Riche par le même procédé qui lui avait fourni la monochloracétone. D'abord incolore, elle brunît rapidement; elle passe en partie à la distillation, entre  $140$  et  $145^\circ$ , en se décomposant. Ses vapeurs irritent fortement les yeux.



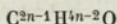
Nous avons signalé à l'article ACÉTONE les acétones monobromée, tétrabromée et pentabromée, décrites par M. Mulder.

L'iodacétone paraît se former en petite quantité par l'électrolyse d'un mélange d'acétone et d'acide iodhydrique aqueux. C. F.

**ACÉTONES.** — On donne ce nom à une classe de corps dont l'acétone proprement dite est le type, et qui renferment, comme elle, un radical d'acide monobasique uni à un radical d'alcool monoatomique, ou, ce qui revient au même, deux radicaux hydrocarbonés monoatomiques combinés avec du carbonyle CO. Elles prennent naissance dans la distillation sèche des sels des acides monobasiques et principalement des sels de chaux, de baryte et de plomb. L'équation générale qui exprime le mode de production de l'acétone d'un acide gras quelconque est la suivante :



On voit que cette acétone



renferme le carbonyle uni à deux fois le radical alcoolique renfermant un atome de carbone de moins que l'acide, ou encore le radical de l'acide uni à ce même radical alcoolique.

Les acétones ne se dérivent pas toutes des acides de la série grasse. On en connaît qui proviennent d'acides de la série aromatique.

L'acétone dont nous venons d'indiquer la formule générale et qu'on peut appeler normale n'est pas la seule à se produire dans la distillation des sels d'un acide gras. Il se forme en même temps d'autres corps analogues, mais dans lesquels les deux radicaux hydrocarbonés ne sont pas semblables : on les appelle *acétones mixtes* [Friedel, *Compt. rend.*, t. XLVII, p. 552. — Impricht, *Ann.*, t. CVIII, p. 183, et *Répert. de Chim. pure*, 1858-1859, p. 181. — Fittig, *Ann.*, t. CX, p. 18, et *Répert. de Chim. pure*, 1858-1859, p. 380]. Les acétones mixtes ont été découvertes par M. Williamson, qui les a obtenues en distillant un mélange intime des sels de deux acides gras [Ann. der Chem. u. Pharm., t. LXXXI, p. 86]. La distillation du valériate et de l'acétate de potassé lui a fourni le *méthyle-valéryle*



dans lequel les deux radicaux hydrocarbonés unis au carbonyle sont différents. On a obtenu par le même procédé d'autres acétones mixtes, entre autres le *méthyle-benzoyle*,

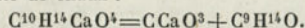


qui contient unis au carbonyle un radical de la série grasse et un radical de la série aromatique [Friedel, *Compt. rend.*, t. XLV, p. 1013]. Enfin M. Piria a réalisé la synthèse d'aldéhydes des divers acides en distillant leurs sels de chaux mélangés intimement avec du formiate de chaux [Ann. de Chim. et de Phys., (3), t. XLVIII, p. 113]. Dans cette réaction les aldéhydes apparaissent comme des acétones mixtes dans lesquelles l'un des radicaux serait réduit à l'atome d'hydrogène; elle nous donne en même temps la clef de la production des aldéhydes dans la simple distillation sèche du sel de chaux d'un acide gras, production qui a été signalée par M. Chancel [*Compt. rend.*, t. XX, p. 1590]. Il résulte de ces faits, ainsi

que des observations directes de M. Berthelot, que dans la distillation du sel de chaux d'un acide monobasique, il se produit un grand nombre d'hydrocarbures plus ou moins condensés; une partie de ces hydrocarbures, à l'état naissant, se fixe sur le radical mis en liberté de l'acide [Ann. de Chim. et de Phys., (3), t. LIII, p. 158]. Il paraît probable que le radical de l'acide est conservé dans l'acétone qui en dérive : c'est au moins ce que tendent à prouver certaines expériences faites sur l'oxydation des acétones; cependant ce point aurait besoin d'être étudié plus complètement.

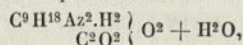
On connaît maintenant un assez grand nombre d'acétones normales ou mixtes dérivées des acides gras. Dans la série aromatique, la plus anciennement et la mieux connue est la benzophénone ou phényle-benzoyle. A côté d'elle se place le méthyle-benzoyle, appartenant à la fois aux séries grasse et aromatique.

Nous n'avons parlé jusqu'ici que des acétones dérivées d'acides monobasiques : on connaît un corps, la phorone, analogue aux acétones et dérivée, par distillation sèche, du sel de chaux d'un acide bibasique, l'acide camphorique [Gerhardt et Liès-Bodart, *Compt. rend. des trav. de Chim.* (1849), p. 385]. Dans cette réaction une seule molécule de sel de chaux entre en jeu, et la phorone prend naissance par simple soustraction de carbonate de chaux :



On cite encore la subérone et la succinone dérivées des acides subérique et succinique, mais la nature et même la composition de ces corps ne sont pas encore suffisamment établies. C. F.

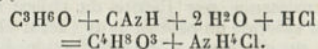
**ACÉTONINE.**  $C^9 H^{18} Az^2 = 3 (C^3 H^6)'' Az^2$ . — La masse sirupeuse qui se produit par l'action de l'ammoniaque sur l'acétone étant abandonnée à elle-même, ou bien traitée par la potasse étendue, ou encore chauffée pendant longtemps à 100° en vase clos, se transforme en une base ayant avec l'acétone les mêmes relations que l'amarine avec l'hydrure de benzoyle. L'acétonine forme avec l'acide oxalique un sel cristallisable



insoluble dans l'éther; son chlorhydrate se combine avec le bichlorure de platine; le sel cristallise en petits prismes quadrangulaires obliques d'un jaune orange, solubles dans l'eau et dans l'alcool chaud additionné d'acide chlorhydrique. Ils renferment  $(C^9 H^{18} Az^2.HCl)^2.PtCl^4$ . La base est précipitée de ses sels par la potasse sous la forme d'une huile incolore, d'une odeur urinaire, distillable avec l'eau, soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, et brunissant à la longue, même en vase clos [Stædeler, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXI, p. 305, et *Répert. de Chim. pure*, 1860, p. 25]. C. F.

**ACÉTONITRILE.** — Voyez CYANURE DE MÉTHYLE.

**ACÉTONIQUE (ACIDE),**  $C^4 H^8 O^3$ . — Cet acide a été obtenu par M. Stædeler en abandonnant un mélange d'acétone, d'acide cyanhydrique et d'acide chlorhydrique aqueux, évaporant et reprenant par l'éther. Sa préparation ne paraît pas réussir facilement :



Son mode de formation est l'analogie de celui de l'acide formobenzoylique. Il se présente en petits prismes incolores, sans odeur, solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Il est entraîné par les vapeurs d'eau. L'acide sulfurique ne l'altère pas à froid, mais le décompose à chaud sans brunir, avec dégagement de gaz. La potasse caustique



l'attaque à chaud; dans la réaction, il paraît se produire de l'acétone. L'acétonate d'ammoniaque réduit à la longue l'azotate d'argent.

Le sel de zinc  $(C^2H^3O^2)_2Zn + 2H^2O$  cristallise en petites tables hexagonales ressemblant à celles du lactate de zinc; il est peu soluble dans l'eau.

Le sel de baryte est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther et cristallisable [*Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXI, p. 320. — *Repert. de Chim. pure*, 1860, p. 26].

D'après sa composition et d'après toutes ses propriétés, l'acide acétonique appartient à la série de l'acide glycolique et de l'acide lactique. Il est isomérique et peut-être identique avec l'acide butyrolactique de M. Wurtz [*Mémoire sur les glycols*, 1859, p. 54. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LV, p. 400]. Il paraît différer de l'acide oxybutyrique de MM. Friedel et Machuca [*Compt. rend.*, t. LII, p. 1027]. C. F.

**ACÉTYLMIQUE (ACIDE).** [Hardy, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), 1863, t. LXIX, p. 291.] — Poudre jaune, soluble dans l'éther, incristallisable, non volatile; il n'existe par conséquent aucune preuve qui puisse faire admettre la formule  $C^7H^{12}O^2$  donnée par M. Hardy. Cette matière s'obtient par l'ébullition avec la soude de l'acide chloracétulmique, pulvérulent, amorphe; celui-ci provient de l'action du sodium sur un mélange de chloroforme et d'acétone. La formule proposée  $C^7H^{11}ClO$  manque entièrement de contrôle. Il en est de même de l'acide oxyacétulmique, des dérivés bromés et nitrés, etc., tous ces corps étant bruns, amorphes et non volatils.

**ACÉTYL-AMMONIUM (SULFITE D'),**  $C^2H^3.AzH^4O.S.O^2$  [Redtenbacher, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, 1848, t. LXV, p. 37]. — Un courant de gaz sulfureux dirigé à travers une solution d'aldéhydate d'ammoniaque dans l'alcool absolu est rapidement absorbé, avec élévation de température; en refroidissant le liquide, on obtient de petits prismes blancs, qui sont lavés à l'alcool et séchés dans le vide.

Le sulfite d'acétyl-ammonium, isomère de la taurine, a une réaction acide, une saveur faible, et s'altère lentement à l'air; il se dissout dans l'eau et dans l'alcool ordinaire, mais ne peut cristalliser de ses solutions. Les acides et les alcalis le décomposent en mettant en liberté de l'aldéhyde. Chauffé avec de la chaux, il donne de l'éthylamine et du sulfate de chaux [Gössmann, *Ann. der Chem. u. Pharm.* (nouv. sér.), t. XV, p. 122. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XLII, p. 246]. Ce composé s'obtiendrait sans nul doute en agitant l'aldéhyde avec une solution de bisulfite d'ammoniaque. E. G.

**ACÉTYLE,**  $C^2H^3O$ . — Radical acide, monoatomique, dérivé de l'éthyle  $C^2H^5$ , par substitution de 1 atome d'oxygène à 2 atomes d'hydrogène. Comme tous les radicaux monoatomiques, l'acétyle  $C^2H^3O$  ne peut exister à l'état de liberté. Séparé des combinaisons où il est entré, il se doublerait pour donner l'acétylure d'acétyle



Ce composé n'a pas encore été obtenu. M. Freund n'a pu réussir à le préparer par l'action du sodium sur le chlorure d'acétyle, action qui permet cependant, avec le chlorure de butyryle, d'isoler le butyryle de butyryle.

Le radical acétyle substitué dans les types de Gerhardt donne naissance aux composés acétyliques; l'oxyde d'acétyle est l'anhydride acétique; l'hydrate est l'acide acétique; l'azoture est l'acétamide, etc. On connaît les combinaisons de l'acétyle avec les corps halogènes, ainsi qu'un grand nombre de composés où l'acétyle est modifié soit par substitution du chlore, du brome ou de l'iode

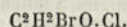
à l'hydrogène, soit par substitution du soufre à l'oxygène. Le remplacement de l'hydrogène basique de l'hydrate d'acétyle par un radical alcoolique fournit les éthers acétiques.

La synthèse de l'acide acétique par le méthylsodium et l'acide carbonique [Wanklyn], la décomposition des acétates en carbonates et hydrure de méthyle (Persoz) permettent de considérer l'acétyle comme le méthyl-formyle  $CH^3.CO$ , c'est-à-dire le radical formyle  $CHO$  dont l'hydrogène est remplacé par le méthyle (Kolbe, Gerhardt). Cette formule explique aussi la monoatomicité de l'acétyle, qui est du carbonyle diatomique  $[CO''$ , oxyde de carbone] dont une atomicité est satisfaite par l'adjonction du méthyle  $CH^3$ . E. G.

**ACÉTYLE (BROMURE D'),**  $C^2H^3O.Br$ . [*Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. XCV, p. 268.] — M. Ritter l'a préparé par l'action du perbromure de phosphore sur l'acide acétique cristallisable. Il se forme en même temps du bromoxyde de phosphore et de l'acide bromhydrique. Suivant M. Gal, il est plus avantageux d'employer 3 molécules d'acide acétique avec les quantités de brome et de phosphore rouge nécessaires pour la formation de 2 molécules de protobromure de phosphore [*Bull. de la Soc. chim.*, 1863, p. 386]. Outre l'acide bromhydrique, et le bromure d'acétyle, il se produit de l'acide phosphoreux.

C'est un liquide incolore, fumant; il bout à  $81^\circ$ ; il est décomposé par l'eau en acide bromhydrique et acide acétique. Son caractère de bromure d'un radical acide fait prévoir ses réactions, qui seraient analogues à celles du chlorure d'acétyle.

**BROMURE D'ACÉTYLE MONOCHLORÉ** ou bromure de chloracétyle,  $C^2H^2ClO.Br$ . [P. de Wilde, *Bull. de la Soc. chim.*, 1864, t. I, p. 424. — H. Gal, *même recueil*, 1864, t. I, p. 426.] — On le prépare par la réaction de l'acide chloracétique, du brome et du phosphore. C'est un liquide incolore, fumant à l'air, dont les vapeurs irritent vivement les yeux. Il bout à  $127^\circ$  (de Wilde), à  $133^\circ$ ,  $135^\circ$  (H. Gal). L'eau le décompose en acide monochloracétique et en acide bromhydrique; avec l'alcool, il donne du monochloracétate d'éthyle. Il est isomérique avec le chlorure de bromacétyle



**BROMURE DE BROMACÉTYLE,**  $C^2H^2Br.O.Br$ . [H. Gal, *Bull. de la Soc. chim.*, 1863, p. 386.] — Il prend naissance lorsqu'on chauffe au bain-marie et en vase clos pendant quelques heures un mélange de brome et de bromure d'acétyle. Liquide incolore, fumant; bout à  $152^\circ$ ; il est décomposé par l'eau en acide bromhydrique et acide bromacétique; avec l'alcool, il forme de l'éther bromacétique. Chauffé avec de l'acétate de soude, il donne de la glycolide  $C^2H^2O^2$  entre autres produits [Nauman, *même recueil*, 1864, t. I, p. 464]; il se comporte dans cette réaction comme le bromure de glycolyle  $C^2H^2O''$ . Br<sub>2</sub>, avec lequel il serait identique.

**BROMURE DE BIBROMACÉTYLE,**  $C^2H.Br^2.O.Br$ . [H. Gal, *loc. cit.*] — Il est isomère avec le bromal; il résulte de l'action du brome sur le composé précédent; la combinaison se fait lentement à  $150^\circ$  en tubes scellés; elle n'est terminée qu'après quelques jours. — C'est un liquide incolore, fumant, passant à la distillation à  $194^\circ$ . L'eau ne le dissout que lentement; avec l'alcool, il dégage du gaz bromhydrique et l'on obtient un liquide dense, aromatique, qui, d'après l'analyse, paraît être l'éther bibromacétique.

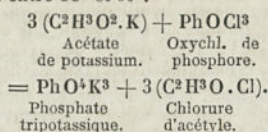
**BROMURE DE TRIBROMACÉTYLE,**  $C^2.Br^3.O.Br$ . [H. Gal, *loc. cit.*] — Il se produit à  $200^\circ$  par l'action du brome en excès sur le composé précédent; il distille entre  $220^\circ$  et  $225^\circ$ . Il est liquide, incolore, fumant, attaqué difficilement par l'eau qui finit par le convertir en acide tribromacétique.



Avec l'alcool, on obtient l'éther tribromacétique.

BROMURE DE CYANACÉTYLE,  $C^2H^2(CAz)O.Br$ . [Hübner, 1864, *Ann. der Chem. u. Pharm.* (nouv. sér.), t. LV, p. 66. — *Bull. de la Soc. chim.*, 1865, t. III, p. 137.] — On chauffe le bromure de bromacétyle étendu de chloroforme avec du cyanure d'argent en vase clos et à 100° pendant une heure; on épuise le mélange par l'éther bouillant; la liqueur éthérée dépose des aiguilles peu solubles de bromure de cyanacétyle, et de grandes tables transparentes, très-solubles, de cyanure de bromacétyle. Le bromure de cyanacétyle, cristallisé dans un mélange de chloroforme et d'acide acétique cristallisable, fournit de petits cristaux presque cubiques, appartenant au système du prisme à base carrée. Sous l'influence de la potasse ce bromure dégage de l'ammoniaque et fournit des acides qui sont, d'après M. Kolbe, l'acide cyanacétique et l'acide malonique. E. G.

ACÉTYLE (CHLORURE D'),  $C^2H^3O.Cl$ . — Il a été découvert par Gerhardt [*Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XXXVII, p. 294, 1852]. Le chlorure d'acétyle s'obtient en faisant arriver de l'oxychlorure de phosphore sur de l'acétate de potassium fondu et pulvérisé placé dans une cornue tubulée. L'oxychlorure de phosphore y est introduit par un tube effilé, et doit tomber goutte à goutte. La réaction est très-vive, et le mélange s'échauffe assez pour que le produit distille. On le purifie par une ou deux rectifications sur de nouvel acétate de potassium, pour le débarrasser de l'oxychlorure de phosphore qu'il aurait entraîné. Finalement, on le distille en ne recueillant que ce qui passe entre 55° et 60°.

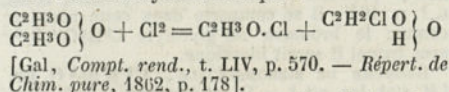


L'emploi du protochlorure de phosphore est moins avantageux; il se dépose alors dans le produit distillé une matière cristalline blanc jaunâtre, très-déliquescente et qui paraît être une combinaison de chlorure phosphoreux et de chlorure d'acétyle (Gerhardt).

On peut remplacer l'oxychlorure de phosphore par le perchlore, mais alors la réaction est très-violente et difficile à régler.

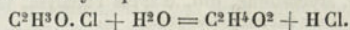
On peut aussi préparer le chlorure d'acétyle en versant peu à peu de l'acide acétique cristallisable sur du perchlore de phosphore; celui-ci transforme également en chlorure d'acétyle l'anhydride acétique [Gerhardt, *Traité de Chimie*, t. IV, p. 912].

Le même composé se forme par l'action du chlore sur l'anhydride acétique :

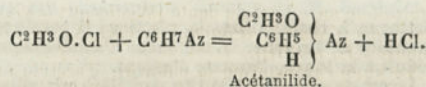
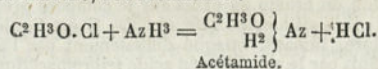


Le chlorure d'acétyle est un liquide incolore, fort mobile, très-réfringent, plus pesant que l'eau, fumant à l'air humide. Son odeur est suffocante; ses vapeurs irritent les pommuns et les yeux. Point d'ébullition : 55°. — Densité = 1,125 à 11°.

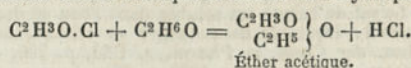
Versé dans l'eau, le chlorure d'acétyle se dissout peu à peu en donnant de l'acide acétique et de l'acide chlorhydrique :



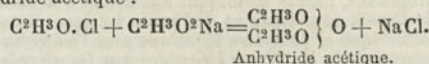
Avec l'ammoniaque, il donne de l'acétamide; avec l'aniline, de l'acétanilide :



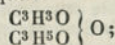
Il se décompose au contact de l'alcool avec formation d'éther acétique et d'acide chlorhydrique :



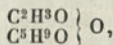
En réagissant sur les acétates, il forme l'anhydride acétique :



Ces réactions sont générales; avec les alcools, le chlorure d'acétyle donne naissance à l'éther acétique de ces alcools; avec les sels des acides monoatomiques, il forme les anhydrides mixtes. Ainsi, avec le benzoate sodique, il donne l'anhydride acétobenzoïque :



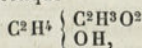
avec le valérate sodique, l'anhydride acétovalérique :



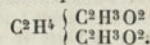
etc., etc. (Gerhardt).

Le chlorure d'acétyle faisant la double décomposition avec les alcools, les acides, les amines, et le radical acétyle se substituant à l'hydrogène typique de ces composés, ce réactif permet de connaître combien d'atomes d'hydrogène sont en dehors du radical.

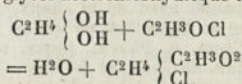
Ainsi le glycol  $C^2H^6O^2$ , traité à la température ordinaire par le chlorure d'acétyle, se transforme en glycol monoacétique



et celui-ci, traité à son tour par le même agent, donne le glycol diacétique

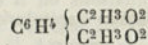


Si le chlorure d'acétyle et le glycol sont chauffés au bain-marie en tubes scellés, il y a formation d'eau et de glycol acétochlorhydrique :



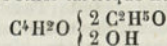
[Lourenço, *Compt. rend.*, t. L, p. 88. — *Répert. de Chim. pure*, 1860, p. 94. — *Ann. de Chim. et Phys.*, 3<sup>e</sup> série, t. LXVII].

Avec l'oxyphénol  $C^6H^6O^2$  ou pyrocatechine, le chlorure d'acétyle fait la double décomposition, et le nouveau produit représente l'oxyphénol où 2 atomes d'hydrogène ont été remplacés par le radical acétyle



[Nachbaur (1858), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CVII, p. 243 (nouv. sér., t. XXI). — *Répert. de Chim. pure*, 1859, p. 107].

Les réactions de ce genre ont été essayées avec un grand nombre de composés. Plus récemment, M. Wislicenus a déterminé l'atomicité de certains acides polybasiques (acides tartrique, malique, citrique, mucique) par l'action du chlorure d'acétyle sur les éthers neutres de ces acides; c'est ainsi que dans l'éther tartrique neutre



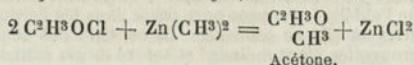
2 atomes d'hydrogène ont été remplacés par le radical acétyle; la tétratomicité de l'acide tartrique



était donc mise hors de doute [Wislicenus (1864), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXXIX, p. 175 (nouv. sér., t. LIII)].

Le chlore transforme le chlorure d'acétyle en chlorure d'acétyle monochloré [Wurtz, 1857, *Ann. de Chim. et Phys.*, 3<sup>e</sup> sér., t. XLIX, p. 58]. En le chauffant avec du brome, en tubes scellés, on n'obtient que le bromure de bromacétyle [Gal, *Bull. de la Soc. chim.*, 1864, t. I, p. 264]. En employant un appareil à reflux de Liebig au bain-marie, et exposant le tout aux rayons du soleil, M. Nauman a obtenu un mélange de chlorure d'acétyle bromé et de bromure de bromacétyle; ce dernier en constituait la partie principale [Nauman, 1864, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXXIX, p. 257 (nouv. sér., t. LIII). — *Bull. de la Soc. chim.*, 1864, t. I, p. 464]. Avec le perchlorure de phosphore, le chlorure d'acétyle donne du chlorure d'acétyle trichloré  $C^2Cl^3OCl$ , un composé  $C^2H^3Cl^3$  paraissant bouillir à 60° et des cristaux incolores passant de 180° à 181° et correspondant à la formule  $C^2HCl^5$  [Hübner, 1861, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXX, p. 330 (nouv. sér., t. XLIV). — *Repert. de Chim. pure*, 1862, p. 177]. Traité par le cyanure d'argent, il se transforme en cyanure d'acétyle (Hübner).

Versé sur de l'amalgame de sodium, le chlorure d'acétyle se détruit; il y a une réaction violente et production de matières résineuses [Freund, 1860, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXVIII, p. 33 (nouv. sér., t. XLII). — *Repert. de Chim. pure*, 1861, p. 301]. Avec le zinc-méthyle, il fournit de l'acétone

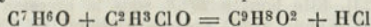


et avec le zinc éthyle une acétone de la formule



[Pebal et Freund, 1860, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXV, p. 21 (nouv. sér., t. XXIX). *Repert. de Chim. pure*, 1861, p. 11. — Freund, *Sitzungsberichte der K. Akad. der Wissenschaften zu Wien*, t. XXIX, p. 845, et t. XLI, p. 499. *Ann. de Chim. et Phys.*, t. LXI, p. 493. *Repert. de Chim. pure*, 1861, p. 193].

En chauffant pendant six à huit heures à 120° et en tubes scellés un mélange de chlorure d'acétyle et d'aldéhyde benzoïque, Bertagnini a opéré la synthèse de l'acide cinnamique :

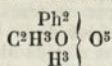


[Bertagnini, 1857, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> sér., t. XLIX, p. 376. — *Il nuovo Cimento*, t. IV, p. 46]. Avec l'aldéhyde acétique, la réaction est différente; il y a formation d'un composé bouillant de 120 à 124°,  $C^4H^7ClO^2$ ; l'eau le décompose en acide chlorhydrique et acide acétique. M. Wurtz l'avait déjà obtenu parmi les produits de l'action du chlore sur l'aldéhyde [Maxwell Simpson, 1858, *Compt. rend.*, t. XLVII, p. 874. — *Repert. de Chim. pure*, 1859, p. 181].

L'action du chlorure d'acétyle sur l'hydrure de salicyle donne naissance à l'acétosalicyle  $C^9H^8O^3$ , isomère de l'acide coumarique [Cahours, 1858, *Ann. de Chim. et Phys.*, 3<sup>e</sup> sér., t. LII, p. 192].

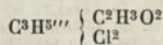
Si l'on verse du chlorure d'acétyle sur de l'urée sèche, il y a remplacement d'un atome d'hydrogène par le radical acétyle et formation d'acétylurée (Zinin). — Voyez URÉES COMPOSÉES.

En traitant à 120°, en tube fermé, l'acide phosphoreux hydraté par le chlorure d'acétyle, M. Menschutkin a obtenu l'acide acétophosphoreux :



[*Bull. de la Soc. chim.*, 1864, t. II, p. 221 et 241].

Avec l'épichlorhydrine, on a l'acétodichlorhydrine :



[Truchot, 1865, *Compt. rend.*, t. LXI, p. 1170. — *Bull. de la Soc. chim.*, 1866, t. V, p. 447].

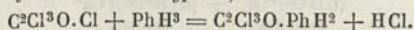
Le chlorure d'acétyle et le sulfure de plomb réagissent vivement; il distille un liquide incolore, doué d'une odeur désagréable; ce liquide soluble dans l'eau paraît être le sulfure d'acétyle (Gerhardt).

CHLORURE DE BROMACÉTYLE,  $C^2H^2BrO.Cl$ . [P. de Wilde, *Bull. de la Soc. chim.*, 1864, t. I, p. 424. — H. Gal, *ibid.*, 1864, t. I, p. 426.] — Il s'obtient par l'action du protochlorure de phosphore sur l'acide monobromacétique. Liquide incolore, fumant, d'une odeur irritante; il bout à 127° (P. de Wilde); entre 133° et 135° (H. Gal); l'eau le transforme en acide monobromacétique, et l'alcool en éther monobromacétique. Il présente les mêmes points d'ébullition que son isomère, le bromure de chloracétyle.

CHLORURE DE CHLORACÉTYLE,  $C^2H^2ClO.Cl$ . [Wurtz, 1857, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XLIV, p. 60. — P. de Wilde, *Bull. de la Soc. chim.*, 1864, t. I, p. 423. — H. Gal, *mém. cité.*] Il a d'abord été obtenu par l'action du chlore sec sur le chlorure d'acétyle. On le prépare aussi en traitant l'acide monochloracétique par le protochlorure de phosphore. — Liquide incolore, d'une odeur irritante, fumant à l'air; il bout à 105°. L'eau le décompose avec production d'acide monochloracétique; avec l'ammoniaque, il donne la chloracétamide, et avec l'alcool, l'éther chloracétique. La potasse bouillante le transforme en acide glycolique. Le chlorure de chloracétyle représente en effet le chlorure de glycolyle.

CHLORURE DE TRICHLORACÉTYLE,  $C^2Cl^3O.Cl$ . [Malaguti, 1844, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XVI, p. 8. — Cloëz, *ibid.*, t. XVI, p. 309.] — Ce composé, appelé aussi aldéhyde perchloré, a été découvert par M. Malaguti dans la distillation de l'éther perchloré, qui se dédouble alors en chlorure de trichloracétyle et en sesquichlorure de carbone,  $C^4Cl^{10}O = C^2Cl^3O.Cl + C^2Cl^6$ . Ce doublement s'effectue même quelquefois dans la préparation de l'éther perchloré. Tous les éthers éthyliques perchlorés fournissent du chlorure de trichloracétyle à la distillation. On le prépare en distillant l'éther perchloré, cohobant le liquide fumant, recueillant les premières portions et les rectifiant jusqu'à ce qu'une petite quantité ne se trouble pas par l'addition de l'eau, ce qui indiquerait la présence du sesquichlorure de carbone. — C'est un liquide incolore, limpide, fumant; il bout à 118°; sa densité est de 1,608 à 18°. La densité de sa vapeur a été trouvée égale à 6,320. Il se comporte avec l'eau, avec l'alcool, avec l'ammoniaque comme un chlorure d'acide, en fournissant l'acide trichloracétique, ou l'éther de cet acide, ou la trichloracétamide.

Traité par l'hydrogène phosphoré, il s'y combine, et l'on obtient le phosphure de trichloracétyle ou *chloracéthylphide*,  $C^2Cl^3O.P.H^2$  :



Ce composé se forme également quand on fait passer l'hydrogène phosphoré dans l'éther formique perchloré (Cloëz). C'est une matière blanche, en petites paillettes cristallines très-légères, d'une odeur alliacée, d'une saveur amère. Elle est insoluble dans l'eau, se dissout en petite quantité dans l'alcool, l'éther et l'esprit de bois. Chauffée au contact de l'air, elle se décompose. Elle représente la trichloracétamide dont l'azote est remplacé par du phosphore. E. G.

ACÉTYLE (CYANURE D'),  $C^2H^3O.CAz$ . [Hübner, 1861, *Ann. der Chem. u. Pharm.*,

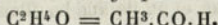


t. CXX, p. 330 (nouv. sér., t. XLIV). — *Répert. de Chim. pure*, 1862, p. 177.] — Le chlorure d'acétyle, chauffé avec du cyanure d'argent dans des tubes scellés et à 400°, se transforme au bout de deux heures en cyanure d'acétyle.

Le cyanure d'acétyle bout à 93°; il est moins dense que l'eau et s'y dissout peu à peu en se décomposant en acide cyanhydrique et en acide acétique. Traité par la potasse, il donne un isomère cristallisé fusible vers 69° et bouillant vers 170°.

**CYANURE DE BROMACÉTYLE**,  $C^2H^2BrO.CAz$ . [Hübner, *loc. cit.*] — Ce corps s'obtient en même temps que le bromure de cyanacétyle (voyez plus haut). Il constitue des cristaux appartenant au système du prisme rhomboïdal oblique, très-solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme; fusibles de 77° à 79°, décomposés par l'air humide. L'ébullition, avec les alcalis, l'eau ou l'alcool, le décompose en acide cyanhydrique et en acide ou éther bromacétique. E. G.

**ACÉTYLE (HYDRURE D')** — Syn. *Aldéhyde acétique, aldéhyde, hydrate de vinyle, oxyde d'éthylidène, acide aldéhydrique.*



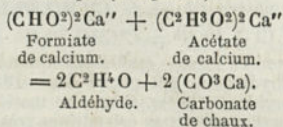
Ce composé a été obtenu à l'état impur par Døbereiner (1821), étudié et analysé par Liebig [*Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. XIV, p. 133; t. XXII, p. 273. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1835, t. LIX, p. 239]. Il se produit par la déshydrogénation de l'alcool: de là, par abréviation, son nom d'aldéhyde, *alcool dehydrogenatum*.

Il prend naissance lorsque l'alcool est soumis à l'action des agents oxydants; il se forme aussi dans la décomposition au rouge des vapeurs d'alcool et d'éther. Suivant Stædeler, il se produit de l'aldéhyde mélangée de chloral quand on traite l'acide lactique et les lactates par l'acide sulfurique, le peroxyde de manganèse et le chlorure de sodium. Engelhardt conseille de préparer l'aldéhyde par la distillation sèche de l'acide lactique ou du lactate de cuivre [*Ann. der Chem. u. Pharm.* t. LXV, p. 359 et 367, t. LXX, p. 241]. D'autres expérimentateurs n'ont pas observé dans cette distillation la production de l'aldéhyde. Traitées par les agents d'oxydation, la fibrine, la caséine, donnent de l'aldéhyde entre autres produits (Guckelberger).

Il s'en forme aussi lorsqu'on arrose des cristaux de permanganate de potasse avec une solution aqueuse d'éthylamine [Carstangen, *Journ. für prakt. Chem.*, 1865, t. LXXXIX, p. 486. — *Bull. de la Soc. chim.*, 1863, p. 616].

La déshydratation du glycol par le chlorure de zinc fournit de l'aldéhyde  $C^2H^4O$ , et non son isomère, l'oxyde d'éthylène [Wurtz, *Compt. rend.*, 1858, t. XLVII, p. 346. — *Rép. de Chim. pure*, 1859, p. 65. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LV, p. 423].

Enfin ce composé se produit par la distillation sèche d'un mélange équimoléculaire de formiate et d'acétate calcique (Limpricht):



On prépare l'aldéhyde en oxydant l'alcool par le peroxyde de manganèse ou le bichromate de potasse.

**1° Procédé de Liebig.** On distille dans une cornue assez spacieuse pour contenir trois fois le mélange qu'on y introduit, 2 p. d'alcool, 2 p. d'eau, 3 p. de peroxyde de manganèse et 3 p. d'acide sulfurique. Quand on a recueilli dans le récipient

entouré de glace 3 p. de liquide environ, on arrête l'opération et on rectifie le produit sur du chlorure de calcium en rejetant ce qui passe au-dessus de 60°. Le liquide recueilli est mêlé à deux fois son volume d'éther et saturé de gaz ammoniac sec. Les cristaux d'aldéhydiate d'ammoniaque obtenus sont introduits dans un ballon, mélangés avec de l'acide sulfurique étendu, et l'on distille à une température de 25° ou 30°. Les vapeurs d'aldéhyde se condensent dans un ballon fortement refroidi, après s'être déshydratées en passant sur du chlorure de calcium.

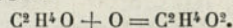
**2° Procédé de Stædeler.** Un mélange de 100 p. d'alcool, 200 p. d'acide sulfurique étendu de trois fois son volume d'eau, après avoir été préalablement refroidi, est introduit dans une cornue placée dans un mélange réfrigérant, et qui contient 150 p. de bichromate de potasse en fragments de la grosseur d'un pois. La cornue communique avec un récipient surmonté d'un réfrigérant en serpentin, et celui-ci est lui-même en communication avec deux éprouvettes dont la dernière renferme de l'éther anhydre; elles sont l'une et l'autre placées dans un mélange réfrigérant.

Les matières premières étant introduites dans la cornue, la réaction commence à se produire. Quand l'ébullition cesse, on chauffe très-légèrement la cornue. Dès que le liquide s'est condensé dans le récipient, on chauffe légèrement celui-ci, et on maintient l'eau du réfrigérant en serpentin à 50°. De cette manière, l'eau, l'alcool, l'acétal, l'éther acétique, refluent dans le serpentin, tandis que l'aldéhyde presque pure passe dans les éprouvettes où elle se condense. Le contenu des deux éprouvettes étant mélangé et saturé de gaz ammoniac sec, on obtient des cristaux d'aldéhydiate d'ammoniaque. Ce procédé fournit environ 40 p. d'aldéhydiate pour 100 d'alcool employé [Stædeler, *Journ. für prakt. Chem.*, t. XXVI, p. 54. — *Répert. de Chim. pure*, 1859, p. 306].

Il est une modification du procédé de W. et R. Rogers, qui conseillent d'ajouter goutte à goutte de l'acide sulfurique à un mélange en parties égales de bichromate et d'alcool de 0,842. La quantité d'acide sulfurique ajoutée doit être le 1/13 du bichromate employé [W. et R. Rogers, *Journ. für prakt. Chem.*, t. XI, p. 248].

L'aldéhyde est un liquide incolore, mobile, d'une odeur pénétrante. Densité = 0,80551 à 0° [Isid. Pierre, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XXI, p. 123]. Elle bout à 20°,8 sous la pression de 760<sup>mm</sup> [Kopp], à 22° sous la pression de 758,2 [I. Pierre]. Se mêle en toutes proportions à l'eau, à l'alcool, à l'éther. Elle brûle aisément avec une flamme pâle.

Elle s'altère à l'air en s'oxydant et finit par se convertir en acide acétique; le noir de platine favorise cette réaction, qui est très-rapide avec les agents oxydants (acide chromique, acide azotique, eau de chlore, etc.). Il y a fixation d'un atome d'oxygène:



Aldéhyde.                      Acide acétique.

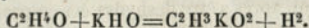
Maintenue à 160° pendant 100 heures, l'aldéhyde pure se détruit complètement. Il se forme de l'eau, un produit résineux et en même temps une petite quantité d'alcool et d'acide acétique [Berthelot, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1863, t. LXVIII, p. 368. — *Bull. de la Soc. chim.*, 1863, p. 563].

L'aldéhyde subit avec facilité des transformations moléculaires; conservée dans des tubes scellés, elle finit par se transformer en métal-déhyde; sous l'influence de l'eau et de traces d'acide sulfurique ou d'acide nitrique, elle fournit de la métalaldéhyde et de la paraldéhyde,  $3(C^2H^4O)$ . En outre, sous des influences mal connues, elle



donne un autre polymère, l'aldéhyde (voir plus bas).

Avec la potasse, l'aldéhyde se résinifie, en même temps qu'il se produit du formiate et de l'acétate de potassium. Si l'on dirige les vapeurs d'aldéhyde sur de la chaux potassée, dans un tube chauffé, il se dégage de l'hydrogène, et le résidu est entièrement composé d'acétate [Dumas et Stas, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXXXIII, p. 151] :



L'aldéhyde mélangée d'ammoniaque réduit l'azotate d'argent à une douce chaleur, et les parois du vase où l'on opère se couvrent d'une couche miroitante d'argent métallique. L'ammoniaque se combine avec l'aldéhyde, en formant de l'aldéhydate d'ammoniaque ou acétylure d'ammonium.

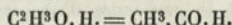
L'acide sulfurique concentré et l'acide phosphorique anhydre carbonnent l'aldéhyde.

L'aldéhyde fixe directement deux atomes d'hydrogène et se transforme en alcool; cette réaction n'a pas lieu si l'on emploie, pour dégager l'hydrogène naissant, un mélange d'acide sulfurique et de zinc. Il faut se servir de l'amalgame de sodium, mais la soude formée résinifiant l'aldéhyde, il est bon de maintenir les liqueurs acides avec l'acide chlorhydrique [Wurtz, *Compt. rend.*, 1862, t. LIV, p. 915. — *Répert. de Chim. pure*, 1862, p. 236].

On obtient de même de l'alcool en mettant en contact de l'aldéhydate d'ammoniaque avec l'ammoniaque aqueuse, et des fragments de zinc à la température de 30° à 40° et sous une légère pression [Lorin, *Bull. de la Soc. chim.*, 1863, p. 616. — *Compt. rend.*, t. LVI, p. 845].

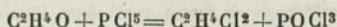
Traité par un courant de chlore, l'aldéhyde donne du chlorure d'acétyle [Wurtz, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1857, (3), t. XLIX, p. 58]; il se forme en même temps un composé  $C^2H^7ClO^2$  qui distille entre 120° et 130°, identique avec le produit de l'action du chlorure d'acétyle sur l'aldéhyde découvert par Maxwell Simpson.

Parmi les réactions que nous venons de citer, la transformation de l'aldéhyde en acide acétique et la production du chlorure d'acétyle font considérer l'aldéhyde comme l'hydrure d'acétyle, représenté par la formule



L'aldéhyde se combine directement aux bisulfites alcalins. Il suffit d'agiter une solution aqueuse d'aldéhyde avec une solution concentrée de bisulfite de sodium, et bientôt se forment les cristaux de la combinaison de sulfite d'acétyl-sodium.

Le perchloreure de phosphore agissant sur l'aldéhyde la transforme en un chlorure  $C^2H^4Cl^2 = CH^3.CCl^2.H$ , isomérique avec la liqueur des Hollandais. C'est le chlorure d'éthylidène, formé en vertu de la réaction suivante :

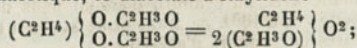


[Wurtz, *Compt. rend.*, t. XLV, p. 1015. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1857, t. LIV, p. 104. — Geuther, *Ann. der. Chem. u. Pharm.*, t. CVII, p. 233 (nouv. sér.), t. XXXI. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LIV, p. 103. — Wurtz, *même recueil*, (3), t. LVI, p. 103].

Le bromure de phosphore fournit avec l'aldéhyde le bromure d'éthylidène, peu stable [Wurtz et Frapollis, *Compt. rend.*, t. XLVII, p. 418. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LVI, p. 144. — *Répert. de Chim. pure*, 1859, p. 184]. Suivant Beilstein, le chlorure d'éthylidène est identique au chlorure d'éthyle chloré [*Compt. rend.*, t. XLIX, p. 134]. — Voyez ETHYLIDÈNE (chlorure d').

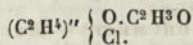
Chauffé à 180° en tubes scellés avec de l'anhydride acétique, l'aldéhyde s'y combine directement

en fournissant un liquide isomérique avec le glycol diacétique, le diacétate d'éthylidène

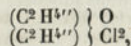


il bout à 168°, les alcalis le décomposent en aldéhyde et acide acétique [Geuther, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CVII, p. 249 (nouv. sér.), t. XXX. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LIV, p. 231. — *Répert. de Chim. pure*, 1859, p. 33].

Le chlorure d'acétyle et l'aldéhyde chauffés à 100° dans des tubes scellés se combinent directement; il se produit un liquide  $C^4H^7ClO^2$ , bouillant de 120° à 124°, décomposé par l'eau en acide chlorhydrique et acide acétique; M. Wurtz l'avait rencontré dans les produits de l'action du chlore sur l'aldéhyde [M. Simpson, *Compt. rend.*, 1858, t. XLVII, p. 874. — *Répert. de Chim. pure*, 1859, p. 181]. Il paraît être l'acétochlorhydrine d'éthylidène



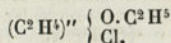
Le gaz chlorhydrique est absorbé par l'aldéhyde; on obtient de l'eau, et un liquide bouillant à 116°-117° :



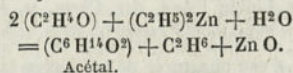
oxychlorure d'éthylidène [Lieben, *Compt. rend. de l'Acad.*, t. XLVI, p. 662].

D'après Geuther et Cartmell, le premier produit de l'action serait le composé  $C^6H^{12}Cl^2O^2$ , qui, doucement chauffé dans une atmosphère de gaz carbonique, se dédouble en aldéhyde et en oxychlorure d'éthylidène. Le composé  $C^6H^{12}Cl^2O^2$  peut être considéré comme une triple molécule d'aldéhyde où O est remplacé par  $Cl^2$  [*Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXII, p. 13. — *Proceed. of the Royal Soc.*, t. X, p. 110].

En faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans un mélange d'alcool absolu et d'aldéhyde, on obtient un liquide bouillant entre 95° et 100° :  $C^2H^3ClO$ , chloréthylène d'éthylidène :

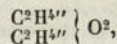


Ce composé en réagissant sur l'alcool sodé fournit de l'acétal [Wurtz et Frapollis, *loc. cit.*]. Ce dernier corps se forme aussi quand on fait réagir du zinc-éthyle sur de l'aldéhyde, à la température d'ébullition de celle-ci, et qu'on reprend le produit par l'eau [Beilstein et Rieth, *Bull. de la Soc. chim.*, 1861, p. 245] :



Acétal.

Chauffée pendant 8 jours au bain-marie avec un excès de glycol, l'aldéhyde s'y combine; on recueille par la distillation un liquide bouillant à 82°, qui constitue l'oxyde mixte d'éthylène-éthylidène :



combinaison d'aldéhyde et d'oxyde d'éthylène [Wurtz, *Compt. rend.*, 1861, t. LIII, p. 378. — *Répert. de Chim. pure*, 1861, p. 16].

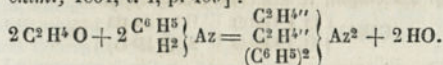
L'aldéhyde aqueuse traitée par un courant de gaz sulfhydrique fournit l'aldéhyde sulfurée, hydrure de sulfacétyle ou sulfure d'éthylidène,  $C^2H^4S$ . — Voyez ETHYLIDÈNE (sulfure d').

Avec l'aniline, l'aldéhyde donne naissance à une matière colorante violette (Charles Lauth). — Voyez ANILINE (couleurs d').

M. Hugo Schiff, en faisant réagir l'aldéhyde sur l'aniline, a obtenu des diamines isomériques avec celles qui dérivent des glycols [H. Schiff, *Compt.*

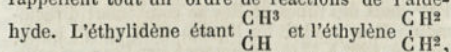


rend., 1864, t. LVIII, p. 637. — *Bull. de la Soc. chim.*, 1864, t. I, p. 469 :



Cette amine est la diphenyle-diéthylidène amine.

Dans ces différentes réactions le radical  $\text{C}^2\text{H}^3$  est conservé; M. Lieben l'a nommé éthylidène pour le distinguer de son isomère l'éthylène; le nom d'oxyde d'éthylidène et la formule  $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}$  rappellent tout un ordre de réactions de l'aldéhyde. L'éthylidène étant



on se rend compte de l'isométrie de certains dérivés de l'aldéhyde avec ceux de l'éthylène. — Voyez ETHYLIDÈNE.

Le gaz chloroxycarbonique, agissant sur les vapeurs d'aldéhyde, fournit un liquide bouillant à 45°, solide au-dessous de 0°, le chloracétène  $\text{C}^2\text{H}^3\text{Cl} = \text{CH}^3.\text{CCl}$ , isomère avec l'éthylène chloré. — Voyez CHLORACÉTÈNE. [Harnitz Harnitzki, *Compt. rend.*, 1859, t. XLVIII, p. 649. — *Répert. de Chim. pure*, 1859, p. 308.]

M. Lieben, en chauffant au bain-marie l'aldéhyde avec des solutions aqueuses et concentrées de certains sels neutres, formiate de potassium, acétate de sodium, a obtenu un composé  $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}$  qui présente avec l'aldéhyde les mêmes relations que l'éther avec l'alcool. C'est un liquide incolore, neutre; la distillation l'altère; il s'épaissit à l'air, se résinifie avec la potasse et avec l'acide sulfurique [Lieben, *Sitzungsberichte der K. Akademie der Wissenschaften zu Wien*, 1860, t. XLI, p. 649. — *Répert. de Chim. pure*, 1861, p. 490. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LXI, p. 489]. Ces deux réactions représentent l'aldéhyde comme de l'hydrate de vinyle



Le chloracétène devient le chlorure de vinyle



et le composé découvert par M. Lieben serait l'oxyde de vinyle



Cependant ce pourrait être un polymère de la formule  $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}$ .

Chauffée à 100° avec l'iode d'éthyle, l'aldéhyde se transforme en paraldehyde; le cyanogène lui fait subir la même transformation. Dans ces deux réactions, l'iode d'éthyle et le cyanogène ne sont pas altérés [Lieben, *loc. cit.*].

D'après Liebig [*Ann. der Chem. u. Pharm.*, 1860, t. CXIII, p. 360 (nouv. sér., t. XXXVII). — *Répert. de Chim. pure*, 1860, p. 181], l'aldéhyde mélangée d'eau et saturée de cyanogène laisse déposer des croûtes cristallines d'oxamide: l'eau mère qui reste après la séparation de l'oxamide se comporte comme une combinaison d'aldéhyde et d'oxamide. L'ébullition décompose cette combinaison; l'aldéhyde distille lentement, et il se dépose une masse de cristaux d'oxamide.

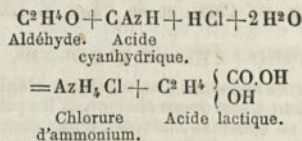
Si l'on fait passer du cyanogène à travers l'aldéhyde brute, il se forme un précipité blanc  $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{Az}^3\text{O}^4$ , et qui représente les éléments du cyanogène unis à ceux de l'eau et de l'aldéhyde [Berthelot et Péan de Saint-Gilles, *Compt. rend.*, 1863, t. LVI, p. 1179. — *Bull. de la Soc. chim.*, 1863, p. 502]. Ce précipité serait une combinaison d'aldéhyde et d'oxamide avec élimination de  $\text{H}^2\text{O}$ .

L'acide cyanique étant dirigé sur l'aldéhyde refroidie, on obtient de la cyamélide, de l'aldéhydate d'ammoniaque, et de l'acide trigénique (voyez ce mot).

L'aldéhyde dissout la cyanamide; le mélange, au bout de 24 heures, se transforme en un corps ressemblant à la résine copal, soluble dans l'al-

cool, d'où l'éther le précipite en flocons blancs. Les analyses répondent à la formule  $\text{Az}^6\text{C}^9\text{H}^{14}\text{O}$  [Knop, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXXX, p. 253. (nouv. sér., t. LV). — *Bull. de la Soc. chim.*, 1865, t. I, p. 212].

Lorsqu'on abandonne à lui-même un mélange d'aldéhyde, d'acide cyanhydrique et d'acide chlorhydrique, on obtient de l'acide lactique



Il se forme en même temps de l'acide formique [Wislicenus, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, 1863, t. CXXVIII, p. 4 (nouv. sér., t. LII). — *Bull. de la Soc. chim.*, 1864, t. I, p. 368].

Addonné d'ammoniaque, l'hydrure d'acétyle fournit avec l'hydrogène sulfuré la thialdine, avec l'hydrogène sélénié la séléaldine, avec le sulfure de carbone la carbo-thialdine (voyez ces mots). Avec l'acide cyanhydrique l'aldéhydate d'ammoniaque fournit, si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique, de l'acide lactamidique ou alanine (Strecker). L'acide cyanhydrique aqueux et l'aldéhyde réagissent promptement à la température ordinaire; l'acide cyanhydrique est détruit, et il se dépose du paracyanogène [Strecker, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LXXV, p. 27].

L'industrie prépare l'aldéhyde impure; elle sert à l'obtention de la matière colorante violette, découverte par M. Ch. Lauth.

*Constitution.* — L'aldéhyde est du carbonyle saturé par un atome d'hydrogène et un groupe méthyle :



Cette formule rend compte de ses réactions comme oxyde d'éthylidène, hydrure d'acétyle ou hydrate de vinyle.

#### MODIFICATIONS POLYMÈRES DE L'ALDÉHYDE.

ACRALDÉHYDE. [Bauer, *Compt. rend.*, 1860, t. LI, p. 55. — *Bull. de la Soc. chim.*, 1860, p. 475. — *Répert. de Chim. pure*, 1860, p. 294.] — M. Wurtz avait remarqué, dans l'action du chlorure de zinc sur le glycol, la production d'une matière acre isomérique avec l'aldéhyde. Cette substance a été étudiée par M. Bauer, qui l'a nommée acraldehyde. Lorsqu'on traite par quelques fragments de chlorure de calcium la liqueur aqueuse produite dans l'action du chlorure de zinc sur le glycol, on sépare un liquide plus léger que l'eau.

Il bout à 110°, sa densité de vapeur = 2,877 et répond à la formule  $\text{C}^4\text{H}^8\text{O}^2$ ; il se mêle en toutes proportions à l'eau, à l'alcool, à l'éther. Il réduit le nitrate d'argent ammoniacal. Son odeur est pénétrante.

L'acraldehyde se forme aussi dans l'action du chlorure de zinc sur l'aldéhyde.

ÉLALDÉHYDE,  $3(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})$  [Fehling, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. XXVII, p. 319]. — L'élaldehyde se produit sous des influences inconnues; elle se dépose quelquefois de l'aldéhyde sous forme de longues aiguilles transparentes fusibles à + 2°. Elle bout à 94°: elle ne se combine pas avec l'ammoniaque, ne brunit pas par la potasse, et n'agit pas sur les sels d'argent. Sa densité de vapeur = 4,457, et répond à la formule  $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^3$ , qui représente 3 molécules d'aldéhyde condensées.

Suivant Geuther et Cartmell, et Lieben, il n'y aurait pas lieu de distinguer l'élaldehyde de la paraldehyde.

MÉTALDÉHYDE. — La métaldehyde se dépose de l'aldéhyde, surtout pendant les froids de l'hiver, en cristaux prismatiques, allongés, transparents,

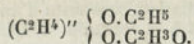


sans odeur ni saveur, insolubles dans l'eau, fort solubles dans l'alcool. Ils se subliment à 120° sans fondre (Liebig).

Lorsqu'on met de l'aldéhyde pure, étendue de la moitié de son poids d'eau, en contact avec une trace d'acide azotique ou sulfurique, et qu'on maintient la température au-dessous de 0°, il se dépose des aiguilles qui ont les caractères de la métaldéhyde [Weidenbusch, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. XXVII, p. 319]; chauffée pendant quelque temps à 180° dans un tube scellé, elle se transforme en aldéhyde [Geuther et Cartmell, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXI, p. 16].

**PARALDÉHYDE, 3(C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>O).** — Dans la préparation de la métaldéhyde par l'acide azotique ou sulfurique, il surnage un liquide qui n'est autre que la paraldéhyde (Weidenbusch).

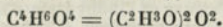
La paraldéhyde est fluide, limpide, d'une odeur aromatique, d'une saveur âcre. Elle se dissout dans l'alcool et l'éther, elle est peu soluble dans l'eau. Elle bout à 125°, se solidifie à +12° : sa densité de vapeur = 4,583. Elle se transforme rapidement en un acide particulier non encore étudié. La potasse ne l'altère pas : chauffée avec une trace d'acide sulfurique, elle se convertit en aldéhyde. — En chauffant à 400° un mélange d'aldéhyde et d'iodeure d'éthyle, on obtient la paraldéhyde ; elle se forme aussi quand on fait passer un courant de cyanogène gazeux dans de l'aldéhyde refroidie [Lieben, *Répert. de Chim. pure*, 1861, p. 190]. Suivant M. Lieben, la paraldéhyde et l'aldéhyde seraient l'éthyl-acétate d'éthylidène :



**HYDRURE DE SULFACÉTYLE.** — Voyez ETHYLIDÈNE (Sulfure de). E. G.

**ACÉTYLE (IODURE D'), C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>O.I.** [Cahours, *Compt. rend. de l'Acad.*, t. XLIV, p. 253. — Guthrie, 1857, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, nouv. sér., t. XXVII, p. 335.] — Pour préparer ce corps, on traite l'anhydride acétique par le phosphore et l'iode, qu'on ajoute peu à peu. On chauffe, et lorsque la réaction est terminée, on distille le liquide sur du phosphore sec. On recueille les parties qui passent vers 108° et on les rectifie après les avoir agitées avec du mercure. L'iodeure d'acétyle est liquide, brun ; il bout à 108° (C. Guthrie), entre 104° et 105° (Cahours). La distillation le décompose partiellement. — Sa densité = 1,98. — Il est fumant ; son odeur est suffocante. L'eau le décompose. E. G.

**ACÉTYLE (PEROXYDE D'),**



[Brodie, *Proceed. of the Royal Soc.*, t. IX, p. 361. — 1858, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, nouv. sér., t. XXXII. — 1859, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LV, p. 224. — *Répert. de Chim. pure*, 1858-59, p. 225.]

Cette combinaison, découverte par M. Brodie, présente les mêmes rapports avec l'anhydride acétique, que l'eau oxygénée avec l'eau. On mélange peu à peu 1 molécule d'anhydride acétique et 1 molécule de peroxyde de baryum délayé dans l'éther anhydre. Il se forme de l'acétate de baryum, qui est séparé par le filtre, et la liqueur éthérée, étant distillée au bain-marie, laisse un résidu de peroxyde d'acétyle qu'on lave à l'eau.

Le peroxyde d'acétyle est liquide, visqueux, doué d'une saveur très-âcre. Délayé dans l'eau, il décolore le sulfate d'indigo ; il agit comme un oxydant énergique. L'eau de baryte le décompose ; il se produit de l'acétate et du bioxyde de baryum. — Chauffé, même en très-petite quantité, il se détruit avec une violente explosion. E. G.

**ACÉTYLE.** — Dérivés sulfurés. — Voyez Acides THIACTIQUE et SULFACÉTYQUE.

**ACÉTYLÈNE.** — On donne le nom d'acétylène à une combinaison de carbone et d'hydrogène représentée par la formule C<sup>2</sup>H<sup>2</sup>. C'est le prototype d'une série parallèle à la série éthylénique, et isologue avec elle. L'acétylène est ainsi nommé parce qu'il existe entre cet hydrocarbure C<sup>2</sup>H<sup>2</sup> et le radical simple C<sup>2</sup>H<sup>3</sup> (acétyle de Berzelius) le même rapport qu'entre l'éthylène C<sup>2</sup>H<sup>4</sup> et le radical éthyle C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>.

L'acétylène dérive de l'hydrocarbure saturé C<sup>2</sup>H<sup>6</sup> (hydrure d'éthyle) ; il en diffère par H<sup>4</sup> en moins, c'est-à-dire que, pour se saturer, il a besoin de se combiner avec quatre atomes monoatomiques quelconques ou avec leur équivalent : il est donc tétratomique. Cependant, quoique la tétratomicité de l'acétylène soit manifeste, cet hydrocarbure semble jouer de préférence le rôle d'un corps diatomique.

Découvert en 1836 par Ed. Davy, l'acétylène a surtout été étudié par M. Berthelot [*Ann. de Phys. et de Chim.*, t. LXVII, p. 52, 3<sup>e</sup> sér.].

L'acétylène est un gaz incolore, assez soluble dans l'eau, doué d'une odeur particulière et désagréable ; il est inflammable et brûle avec une flamme très-éclairante et fuligineuse. L'acétylène peut être considéré comme un gaz permanent ; jusqu'à présent on n'a pu le liquéfier ni par le froid, ni par la pression.

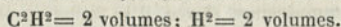
Un volume d'acétylène exige pour sa combustion complète 2 volumes 1/2 d'oxygène, et forme deux volumes d'acide carbonique.

L'étincelle d'induction le décompose.

Chauffé à 240° avec le chlorure de zinc, l'acétylène se transforme en un corps polymère qui rappelle par son aspect le goudron de houille.

Sa densité est égale à 0,92.

L'acétylène est le moins hydrogéné de tous les carbures gazeux. Il est le seul qui renferme son propre volume d'hydrogène sans condensation.



Le caractère distinctif de l'acétylène est de former dans la solution ammoniacale de protochlorure de cuivre un précipité rouge marron, qui contient du cuivre uni à un radical carboné, et toujours aussi à de l'oxygène. Cette substance a été appelée par Berthelot *acétyleure de cuivre*.

**Solubilité de l'acétylène.** — L'eau, le sulfure de carbone, l'hydrure d'amyle dissolvent environ leur volume de gaz acétylène ; le pétrole éclairé 1 1/2 volume, l'essence de térébenthine et le perchlorure de carbone 2 volumes ; le chloroforme, la benzine, 4 volumes ; l'acide acétique cristallisable et l'alcool absolu près de 6 volumes [Berthelot, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (4), t. IX, p. 424].

**Action de la chaleur.** — L'acétylène chauffé dans une cloche courbe, jusqu'au ramollissement du verre, pendant une demi-heure, est décomposé : la majeure partie de ce carbure est transformée en produits liquides et fixes, qui paraissent contenir principalement du styrol, du méta-styrol, des traces de naphthalène et un peu de charbon. Quant aux produits gazeux, ils renferment un peu d'hydrogène, d'éthylène, d'hydrure d'éthyle et d'acétylène non décomposé [Berthelot, *Compt. rend.*, t. LXII, p. 905].

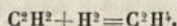
L'action que la chaleur exerce sur l'acétylène diffère dans ses résultats, lorsqu'elle a lieu en présence de corps divers : ainsi, en présence du charbon (coke éteint dans le mercure) l'acétylène se résout en ses éléments, l'hydrogène se dégage et le carbone se dépose.

En présence de l'azote ou de l'oxyde de carbone, l'acétylène éprouve des transformations analogues, mais ne donne pas de produits particuliers.

L'hydrogène retarde la transformation de l'acétylène ; les produits sont les mêmes, sauf une plus

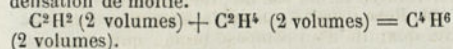


grande production d'éthylène : l'hydrogène, dans cette expérience, semblerait se combiner directement avec l'acétylène :



L'action la plus remarquable de la chaleur sur l'acétylène est celle qu'elle exerce sur cet hydrogène carboné en présence d'hydrocarbures non saturés. M. Berthelot chauffe des volumes égaux d'acétylène et d'éthylène, à la température du ramollissement du verre; au bout d'une demi-heure environ les 2 tiers du mélange ont disparu, et parmi les produits divers qui se forment, le principal est un liquide très-volatil, facilement absorbable par le brome, par l'acide sulfurique monohydraté, peu soluble dans la solution ammoniacale de protochlorure de cuivre et répondant à la formule  $\text{C}^4\text{H}^6$ ; c'est le crotonylène ou son isomère [Compt. rend. de l'Inst., t. LXII, p. 947].

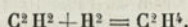
Dans cette expérience, l'acétylène et l'éthylène se sont combinés à volumes égaux avec une condensation de moitié.



Chauffé dans les mêmes conditions avec un excès de benzine, l'acétylène est promptement absorbé, il reste à peine le cinquième du volume gazeux primitif, et par l'évaporation spontanée de la benzine on obtient un carbure cristallisé, distinct de tous les carbures connus.

La naphthaline absorbe aussi l'acétylène, mais plus promptement que la benzine. Le résidu gazeux dans ces deux réactions est formé d'hydrogène mélangé d'un peu de gaz éthylène et d'hydrure d'éthyle.

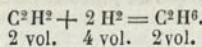
*Action de l'hydrogène.* [Ann. de Chim. et de Phys., t. LXVII, p. 57, 3<sup>e</sup> sér.] — Le gaz hydrogène mis en contact avec l'acétylène à la température ordinaire n'a pas d'action sur lui; mais à une température élevée, il se forme de petites quantités de gaz éthylène et des produits polymères, tels que la benzine,  $\text{C}^6\text{H}^6 = 3(\text{C}^2\text{H}^2)$ . Soumis à l'action de l'hydrogène naissant, cet hydrocarbure se transforme en gaz éthylène :



Cependant cette combinaison ne peut se former dans un milieu acide, elle ne se produit qu'au sein d'une liqueur alcaline. Ce résultat s'obtient facilement en faisant réagir sur l'acétylure de cuivre un mélange de zinc et d'ammoniaque, qui dégage, comme on sait, de l'hydrogène. On recueille ainsi une grande quantité d'éthylène, de l'acétylène non attaqué et un peu d'hydrogène. On purifie le gaz éthylène en faisant passer le mélange gazeux à travers une solution ammoniacale de protochlorure de cuivre, qui laisse dégager l'hydrogène, absorbe l'éthylène, et forme de nouveau avec l'acétylène un composé insoluble d'acétylure de cuivre. On porte alors la liqueur cuivreuse jusqu'à l'ébullition; comme l'acétylure cuivreux ne se décompose pas à cette température, le gaz oléfiant se dégage à l'état de pureté.

M. de Wilde a constaté que l'hydrogène pouvait se combiner directement à l'acétylène dans les conditions suivantes :

Dans une cloche graduée placée sur la cuve à mercure, on introduit un volume d'hydrogène, puis un peu de noir de platine comprimé, et soutenu au-dessus du mercure à l'aide d'un fil de platine contourné en spirale. On introduit ensuite un volume d'acétylène, l'absorption se manifeste aussitôt, et si l'hydrogène a été ajouté en excès, l'expérience prouve qu'un volume d'acétylène absorbe exactement deux volumes d'hydrogène :



Dans cette expérience l'action est plus énergique que dans la précédente : aussi l'acétylène tend à reprendre son état complet de saturation. Ce n'est plus l'éthylène  $\text{C}^2\text{H}^4$ , mais bien l'hydrure d'éthyle  $\text{C}^2\text{H}^6$  qui paraît se former. Le gaz obtenu n'a pas d'odeur, il n'est absorbable ni par l'acide sulfurique fumant, ni par le brome, et brûle avec une flamme éclairante [Bull. de la Soc. chim., p. 175 (mars 1866), et Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 2<sup>e</sup> sér., t. XXI, n<sup>o</sup> 1 (1865)].

En résumé 1<sup>o</sup> un mélange d'hydrogène et d'acétylène chauffé à une température que M. Berthelot estime entre 600 et 700° donne naissance à de l'éthylène et à des carbures polymériques.

2<sup>o</sup> L'hydrogène naissant produit au sein d'un liquide alcalin se combine à l'acétylène et forme de l'éthylène.

3<sup>o</sup> L'hydrogène et l'acétylène en présence du noir de platine donnent de l'hydrure d'éthyle.

*Action du chlore.* — Le chlore mélangé avec l'acétylène détone même à la lumière diffuse. Il se forme de l'acide chlorhydrique et un dépôt de charbon  $\text{C}^2\text{H}^2 + \text{Cl}^2 = \text{C}^2 + 2 \text{HCl}$ .

Cependant le chlore peut s'unir avec l'acétylène à volumes égaux pour former du chlorure d'acétylène, c'est un liquide oléagineux analogue à la liqueur des Hollandais [Berthelot, Ann. de Chim. et de Phys., t. LXVII, p. 54, 3<sup>e</sup> sér.].

Le chlore se combine encore à l'acétylène dans d'autres proportions, lorsqu'on prépare cet hydrocarbure à l'aide de l'acétylure de cuivre et d'un grand excès d'acide chlorhydrique. M. Berthelot a observé la formation constante d'un corps chloré qui répondrait à la formule  $\text{C}^2\text{H}^2.\text{HCl}$  [Compt. rend., t. LVIII, p. 978].

*Action de l'iode et de l'acide iodhydrique.* — L'iode ne paraît pas se combiner avec l'acétylène à la température ordinaire même sous l'influence des rayons solaires, mais si l'on chauffe ces deux corps dans un ballon scellé, pendant 15 à 20 heures à la température de 100°, la combinaison s'opère et l'on obtient des cristaux d'iodure d'acétylène  $\text{C}^2\text{H}^2\text{I}^2$ . Ces cristaux sont fusibles vers 70°.

Si l'on met en contact une solution concentrée d'acide iodhydrique et d'acétylène, l'hydrocarbure est absorbé, et il se forme un diiodhydrate d'acétylène  $\text{C}^2\text{H}^2(\text{HI})^2$ . Ce composé est liquide, il distille vers 182° sans qu'il y ait de décomposition notable.

Sa densité est environ le double de celle de l'eau. Isomérique avec l'iodure d'éthylène, il est plus stable que ce dernier. Traités par la potasse alcoolique, l'iodure et l'iodhydrate d'acétylène reproduisent le gaz acétylène. L'iodure d'éthylène produit aussi de l'acétylène dans les mêmes circonstances [Compt. rend., t. LVIII, p. 977].

M. Max Berend a réussi à former avec l'iode et l'acétylène un composé qui répond à la formule  $\text{C}^2\text{H}^2\text{I}^4$ ; on l'obtient en agitant l'acétylène d'argent avec une solution éthérée d'iode, tant que celle-ci est décolorée. Par l'évaporation, l'éther abandonne des cristaux jaunâtres doués d'une odeur très-irritante, qui fondent vers 74° en se décomposant en partie, et peu volatils à la température ordinaire. Ils sont très-solubles dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, la benzine, le chloroforme.

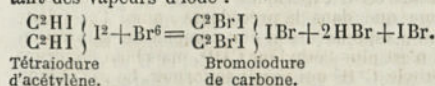
Lorsqu'on les chauffe avec de la potasse alcoolique, il se dégage de grandes quantités d'acétylène, et il se forme en même temps des traces d'une huile iodée qui constitue probablement l'acétylène iodé  $\text{C}^2\text{HI}$ .

Traité par le brome, ce tétraiodure est converti en bromoiodure de carbone  $\text{C}^2\text{Br}^3\text{I}$ . Il se dégage de l'acide bromhydrique, et il se dépose de l'iode.

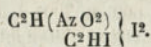
Le bromoiodure de carbone forme de beaux cristaux blancs, fondant vers 100°, et se décom-



posant à une température plus élevée, en émettant des vapeurs d'iode :



Lorsqu'on traite par un courant de gaz nitreux une dissolution éthérée de tétraiodure d'acétylène, de l'iode mis en liberté colore d'abord la liqueur, qui s'éclaircit ensuite de nouveau. Par l'évaporation, l'étier abandonne un corps très-peu stable qui cristallise en aiguilles brillantes répondant à la formule



[Berend, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. VI, p. 499, 4<sup>e</sup> sér., et *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXXXV, p. 257 (nouv. sér., t. LIX, septembre 1865.)]

**Action du brome.** — Le brome se combine en plusieurs proportions avec l'acétylène; on connaît le dibromure  $\text{C}^2\text{H}^2\text{Br}^2$  et le tétrabromure d'acétylène  $\text{C}^2\text{H}^2\text{Br}^4$ , l'acétylène bromé  $\text{C}^2\text{HBr}$ , un composé  $\text{C}^2\text{H}^3\text{Br}$  isomérique avec l'éthylène bromé, le corps  $\text{C}^2\text{HBr}^3$ , etc.

M. Berthelot a obtenu le dibromure d'acétylène en faisant passer un courant de ce gaz à travers du brome placé sous une couche d'eau. L'acétylène est absorbé, et, après avoir purifié convenablement le produit, on obtient un corps neutre, incolore, oléagineux, et possédant une odeur analogue à celle du brome d'éthylène.

Ce brome ne peut être distillé, la chaleur lui fait éprouver une transformation polymérique donnant un produit qui ne peut se réduire en vapeurs sans décomposition. Cependant les premières gouttes qui passent à peu près incolores vers 130° répondent assez bien à la formule  $\text{C}^2\text{H}^3\text{Br}^2$ . Il est isomérique avec l'éthylène bibromé  $\text{C}^2\text{H}^2\text{Br}^2$  [*Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LXVII, p. 72].

En 1858, M. A. Perrot avait déjà obtenu deux bromures  $\text{C}^2\text{H}^2\text{Br}^2$  et  $\text{C}^2\text{H}^2\text{Br}^4$  en combinant avec le brome les gaz formés par la décomposition de la vapeur d'alcool par l'étincelle électrique [*Compt. rend.*, t. XLVII, p. 350].

M. Rebul a étudié la réaction qui se produit lorsqu'on fait tomber goutte à goutte du bromure d'éthylène bromé  $\text{C}^2\text{H}^3\text{Br}^2$  dans une solution de potasse alcoolique bouillante en excès, et dont l'air du flacon a été chassé par une ébullition de quelques instants [*Compt. rend.*, t. LIV, p. 1229, et t. LV, p. 136, et *Compt. rend. de la Société philomat.*, séance 22 juin 1862. — *Journ. l'Institut*, n° du 2 juillet 1862]. Il se forme de l'éthylène bibromé, et il se dégage une grande quantité de gaz; on le recueille sous le mercure après l'avoir fait passer à travers deux ou trois flacons laveurs à moitié remplis d'eau, et dont l'air a été remplacé par de l'acide carbonique, ce gaz s'enflammant spontanément à l'air. On enlève ensuite l'acide carbonique auquel il est mélangé à l'aide d'un peu de potasse: l'éthylène bibromé se condense dans le premier flacon laveur. Ce gaz, entièrement absorbable par une solution ammoniacale de protochlorure de cuivre ou de nitrate d'argent, est un mélange d'acétylène et d'un corps nouveau, l'acétylène bromé  $\text{C}^2\text{HBr}$ , gazeux à la température ordinaire, et spontanément inflammable à l'air.

Lorsqu'on fait passer ce mélange gazeux à travers du brome placé sous une couche d'eau, dans un tube entouré d'eau froide, le gaz est entièrement absorbé, et si la température est assez basse, on voit bientôt se déposer un abondant précipité cristallin. C'est le bromure d'éthylène tribromé,  $\text{C}^2\text{HBr}^3\text{Br}^2$ . Il se forme ainsi deux combinaisons bromées: 1° du bromure d'éthylène bibromé  $\text{C}^2\text{H}^2\text{Br}^2\text{Br}^2$ , qui est un corps liquide; 2° du bro-

mure d'éthylène tribromé  $\text{C}^2\text{HBr}^3\text{Br}^2$ , qui reste en partie dissous dans le composé précédent.

Ce corps est doué d'une odeur camphrée; il est fusible vers 48 à 50° comme le protobromure de carbone, mais il en diffère par sa forme cristalline, le protobromure de carbone cristallisant en plaques nacrées; déposé de sa solution alcoolique bouillante, le bromure d'éthylène tribromé donne des aiguilles soyeuses enchevêtrées. Par l'évaporation spontanée, on peut obtenir de beaux prismes qui atteignent presque 1 centimètre de longueur. La chaleur le décompose, il est insoluble dans l'eau, et soluble dans l'alcool et dans l'éther, surtout bouillants.

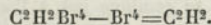
Si l'on fait passer de l'acétylène pur dans du brome, il ne se forme que du bromure d'éthylène bibromé et pas trace de cristaux. Ainsi, lorsqu'on fait réagir du brome en excès sur l'acétylène et sur son dérivé bromé  $\text{C}^2\text{HBr}$ , quatre atomes de brome se fixent immédiatement sur une molécule de chacun de ces corps qui repassent alors dans la série éthylénique: l'action ne va pas plus loin, car il ne se forme pas de produit de substitution.

M. Rebul signale aussi la formation d'une petite quantité d'un composé bromé qui serait représenté par la formule  $\text{C}^2\text{HBr}^3$ , composé qu'on peut considérer comme de l'éthylène tribromé ou du dibromure d'acétylène bromé  $\text{C}^2\text{HBr}^2\text{Br}^2$ .

L'acétylène joue cette fois le rôle d'un corps tétratomique: or, M. Berthelot ayant prouvé que celui qu'il obtient par ses procédés ne fixe que 2 atomes de brome, on doit admettre que le gaz acétylène produit dans ces conditions différentes n'est pas tout à fait identique.

L'acétylène bromé ne peut être obtenu à l'état de pureté complète, il est toujours accompagné d'un peu d'acétylène. En opérant de la manière suivante, M. Rebul a pu obtenir un mélange gazeux qui en contenait jusqu'à 80 et 85%. Dans la réaction qui produit ce mélange gazeux, on a vu que l'éthylène bibromé se condensait dans le premier flacon laveur; ce liquide bromé retient en dissolution une grande quantité d'acétylène bromé mélangé d'acétylène. On le recueille avec beaucoup de précaution, car il s'enflamme à l'air; puis, après avoir remplacé l'air de l'appareil par de l'acide carbonique, on chauffe doucement jusque vers 80°, point d'ébullition de l'éthylène bibromé. Le gaz qui se dégage alors, débarrassé de l'acide carbonique au moyen de la potasse, contient environ 80% d'acétylène bromé; il s'enflamme spontanément à l'air, brûle avec une flamme pourpre en produisant de l'acide bromhydrique, de l'eau, de l'acide carbonique et du charbon.

On peut arriver à l'obtenir encore plus pur en faisant tomber dans de la potasse alcoolique bouillante du bromure d'éthylène bibromé  $\text{C}^2\text{H}^2\text{Br}^2\text{Br}^2$ , l'acétylène bromé étant le seul corps gazeux qui se forme dans ce cas. Cependant il contient encore de petites quantités d'acétylène:



L'acétylène bromé, gazeux à la température ordinaire, se liquéfie sous une pression de près de trois atmosphères; il est assez soluble dans l'eau, très-soluble dans l'éthylène bibromé qui, à 15°, en dissout environ 50 à 60 fois son volume, tandis qu'il ne dissout que 2 volumes d'acétylène.

M. Rebul explique la propriété curieuse que possède l'acétylène bromé de prendre feu à l'air, tandis que l'hydrocarbure lui-même ne la possède pas, en supposant qu'à la double affinité de l'oxygène pour le carbone et l'hydrogène vient s'en joindre une troisième, celle du brome pour l'hydrogène. Ces trois affinités puissantes concourraient à la destruction du corps gazeux lorsqu'il est mis en contact avec l'oxygène de l'air. M. Rebul fait remarquer que, dans la production de

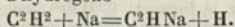


l'acétylène par l'action de la potasse alcoolique sur le bromure d'éthylène bromé, le brome éliminé ne forme pas de bromate, il se produit simplement du bromure de potassium, et l'oxygène mis en liberté se portant sur l'alcool, l'oxyde pour former de l'acide formique. En effet, dans les résidus, on trouve du formiate de potasse et pas trace de bromate.

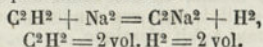
L'acétylène chauffé avec l'acide bromhydrique concentré à 100° donne naissance à un composé bromé gazeux ou très-volatil, entièrement absorbé par la solution cuivreuse ammoniacale. M. Berthelot pense que ce composé doit être le monobromhydrate d'acétylène  $C^2H^2HBr$ , isomérique avec l'éthylène bromé  $C^2H^2Br$  [Compt. rend., t. LVIII, p. 977].

*Action des métaux.* — Le sodium forme deux combinaisons avec l'acétylène.

1° Chauffé à une douce chaleur en présence d'un excès d'acétylène, le carbure est attaqué ; le sodium fond, se gonfle et se couvre d'une couche blanchâtre qui noircit sur les bords. Il y a absorption d'environ la moitié du volume gazeux primitif, formation d'acétylène sodé (acétylure de sodium) et d'hydrogène

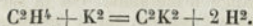


2° Chauffé au rouge sombre, 2 atomes de sodium mettent en liberté les 2 atomes d'hydrogène et se substituent à leur place ; on obtient ainsi de l'acétylène disodé : le volume gazeux, dans ce cas, ne change pas sensiblement :



L'eau attaque violemment ces deux acétylures en reproduisant de l'acétylène.

Le potassium exerce une action beaucoup plus énergique. Fondu en présence de l'acétylène, il s'enflamme avec explosion et production d'un acétylure. L'eau l'attaque aussi violemment, en reproduisant de l'acétylène. Le potassium, en réagissant sur l'éthylène à la température du rouge sombre, donne naissance au même composé :

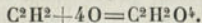


Il en existe des traces dans le potassium du commerce.

La plupart des métaux, tels que l'aluminium, le cadmium, le cuivre, le thallium, le platine, etc., n'exercent pas d'action spéciale sur l'acétylène ; les produits qui se forment sont sensiblement les mêmes que ceux qu'on observe par l'action de la chaleur seule. Il n'en est pas de même du fer : au rouge sombre, il détermine la décomposition de l'acétylène en charbon, hydrogène et hydrocarbures liquides, qui ne paraissent pas être les mêmes que ceux que l'on obtient à l'aide de la chaleur seule ; et, d'après la proportion de charbon déposé, ces carbures doivent être plus riches en hydrogène que l'acétylène et ses polymères.

Le fer ne se combine pas à l'acétylène, car, traité par un acide après l'opération, il ne dégage pas d'hydrocarbure [Berthelot, Compt. rend., t. LXII, p. 630. — Bull. de la Soc. chim., 1866, t. V, p. 187].

*Action du permanganate de potasse.* — Lorsqu'on fait réagir à la température ordinaire, en prenant les précautions convenables, une solution aqueuse de permanganate de potasse sur le gaz acétylène, de l'oxygène se fixe directement sur ce dernier pour donner naissance à de l'acide oxalique :



Il se forme en même temps de l'acide formique et de l'acide carbonique, mais ces derniers sont en plus faible proportion, et proviennent d'une réaction secondaire [Berthelot, Compt. rend., t. LXIV, p. 35].

*Action du bioxyde de cuivre ammoniacal.* — Lorsqu'on fait passer un courant de gaz acétylène à travers une solution de bioxyde de cuivre dans l'ammoniaque, le gaz est lentement absorbé, la plus grande partie est brûlée, et il se dépose sur les parois du vase une matière charbonneuse mélangée d'une petite quantité d'acétylure de cuivre [Berthelot, Ann. de Chim. et de Phys., (4), t. IX, p. 422].

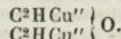
*Action de la liqueur ammoniacale de protochlorure de cuivre sur l'acétylène.* — L'acétylène forme dans la solution ammoniacale de protochlorure de cuivre un précipité rouge marron. Cette réaction est caractéristique. Ce précipité est identique avec la matière détonante que M. Quet a obtenue en faisant passer à travers une solution ammoniacale de protochlorure de cuivre les gaz qui se produisent en décomposant la vapeur d'alcool amylique par la chaleur ou l'étincelle électrique [Compt. rend., t. XLVI, 1858, p. 905]. M. Boettger a étudié aussi ce même composé qu'il a obtenu en faisant passer le gaz de l'éclairage à travers des solutions salines, et principalement la solution de protochlorure de cuivre ammoniacal [Ann. der Chem. u. Pharm., t. CIX, p. 351. — Journ. de Chim. et de Pharm., t. XXXV, p. 388, 3<sup>e</sup> sér.]. MM. Vogel et Reischauer avaient aussi obtenu une matière détonante en faisant passer le gaz de l'éclairage à travers une solution neutre de nitrate d'argent [Neu. Repert. der Pharm., t. VII, p. 207].

Le précipité rouge marron se forme encore en faisant passer l'acétylène dans une solution ammoniacale de sulfite cuivreux, ou dans une solution de protochlorure de cuivre dissous à l'aide du chlorure de potassium ; mais, dans cette dernière expérience, il faut ajouter un petit fragment de potasse caustique pour que la formation de l'acétylure cuivreux soit continue ; sans cette précaution, la réaction s'arrête presque aussitôt qu'elle est commencée.

Quelques expériences faites par M. Berthelot pour reconnaître la limite de sensibilité du chlorure cuivreux ammoniacal à l'égard de l'acétylène prouvent que ce réactif peut accuser encore la présence d'un 200<sup>e</sup> de milligramme d'acétylène mélangé à de l'hydrogène [Bull. de la Soc. chim., 1866, t. I, p. 191].

En présence de l'air, la réaction peut être manifestée jusqu'à 1 centième de milligramme : ce qui prouve que ce réactif absorbe l'acétylène plus rapidement que l'oxygène de l'air. Du reste, le précipité formé disparaît promptement par suite de l'oxydation consécutive.

L'acétylure cuivreux répond à la formule



Il est variable dans sa composition, il est peu stable et s'oxyde avec une grande facilité ; lorsqu'il se forme, il se dépose en même temps des sels basiques dont il est difficile de le débarrasser.

L'acétylure de cuivre fait explosion par le choc ; chauffé, il détone entre 95° et 120° en produisant de l'eau, du cuivre, du carbone, de l'acide carbonique et des traces d'oxyde de carbone. L'acide chlorhydrique dilué attaque l'acétylure cuivreux, il se forme un sel de cuivre, et l'acétylène régénéré se dégage à l'état de pureté. C'est même le seul moyen d'obtenir ce gaz dans un tel état. Les acides acétique et sulfurique, la potasse, la soude, n'ont pas d'action sur le précipité cuivreux : une dissolution concentrée de cyanure de potassium attaque l'acétylure, il se dégage un gaz et il se forme du cyanure double de cuivre et de potassium.

En présence du chlore, du brome ou de l'iode, l'acétylure cuivreux détone en laissant un résidu



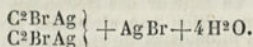
de charbon. Un mélange d'acétylure cuivreux et de chlorite de plomb détone au moindre frottement.

M. Berend a étudié l'action que le brome exerce sur l'acétylure d'argent délayé dans l'eau; il se forme du bromure d'argent, et à la distillation sous l'eau les deux produits suivants prennent naissance : 1° une huile  $C^2HBr^3$ ; 2° de beaux cristaux blancs  $C^2HBr^3.HBr$ , fusibles vers  $42^\circ$ , doués d'une odeur agréable, se dissolvant dans l'éther, l'alcool, le sulfure de carbone, le chloroforme, la benzine. De l'acétylène est régénéré lorsqu'on traite ce corps par les agents réducteurs [Ann. de Chim. et de Phys., (4), t. VI, p. 501, et Ann. der Chem. u. Pharm., t. CXXXV, p. 257 (nouv. sér., t. LIX)].

Ces composés sont isomères avec deux des corps bromés obtenus par M. Reboul, dans des conditions différentes, et ils offrent cette particularité singulière qu'ils sont inversement liquides ou cristallisés; ainsi :

Berend  $C^2HBr^3$  liquide.  $C^2HBr^3.HBr$  cristallisé.  
Reboul  $C^2HBr^3$  cristall.  $C^2H^2Br^4$  liquide.

M. Berend a réussi à obtenir de l'acétylure d'argent bromé en opérant de la manière suivante. On dirige dans de l'alcool froid les vapeurs qui se dégagent lorsqu'on traite, comme on l'a vu plus haut, le bromure d'éthylène bibromé par la potasse alcoolique bouillante; l'alcool retient ainsi en dissolution de l'éthylène bibromé, de l'acétylène bromé et de faibles quantités d'acétylène. On étend la solution avec de l'alcool et de l'ammoniaque, puis on fait tomber goutte à goutte une solution ammoniacale de nitrate d'argent; un premier précipité amorphe explosif se forme d'abord, puis vient ensuite un précipité cristallin. Dès qu'il apparaît, on filtre la liqueur, puis on achève la précipitation. Le corps cristallin qui se dépose est du bromacétylure d'argent :



Ce composé cristallise en aiguilles d'un blanc d'argent, et détone avec violence par le frottement ou au contact d'acides concentrés. Agité avec une solution éthérée d'iode, l'éther tient en dissolution un corps bromoiodé probablement identique avec le bromoiodure de carbone  $C^2Br^3I^3$  précédemment décrit.

Les propriétés de l'acétylure cuivreux, et la présence de l'acétylène dans le gaz de l'éclairage donnent l'explication des explosions qui ont eu lieu quelquefois en nettoyant des tubes en cuivre qui avaient servi à la conduite du gaz. Ces explosions proviennent de la formation d'acétylure cuivreux, et les expériences de M. Crora, qui consistent à mettre en contact de l'acétylène, de la tournure de cuivre et des traces d'ammoniaque, sont venues confirmer cette manière de voir [Compt. rend., t. LV, p. 435].

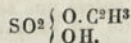
La propriété que possède l'acétylène de se combiner avec quelques métaux établit un certain rapprochement entre celui-ci et quelques combinaisons de l'hydrogène, telles que l'hydrogène phosphoré, l'hydrogène arsenié, l'hydrogène antimonié, qui, comme lui, peuvent échanger un atome d'hydrogène contre celui d'un autre métal.

Récemment, M. Berthelot a cherché à expliquer les réactions qui se produisent lorsqu'on fait passer un courant d'acétylène à travers des solutions ammoniacales de protochlorure de cuivre ou de nitrate d'argent, d'hyposulfite double de soude et d'or, additionnées d'ammoniaque, de sulfate chromeux dissous dans un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et d'ammoniaque, d'iodure de mercure rouge dans l'iodure de potassium, etc. Il se forme des précipités, amorphes pour la plupart, faisant explosion par le choc ou

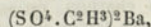
l'élévation de la température, et qui reproduisent l'acétylène lorsqu'on les traite par l'acide chlorhydrique.

M. Berthelot admet, dans ces composés, l'existence de radicaux organométalliques, auxquels il donne les noms de cuprosacétyle, argentacétyle, etc., qui se combinent avec l'oxygène, le chlore, le brome, pour former soit des oxydes, soit des chlorures, bromures, etc. Mais l'étude de ces composés étant loin d'être complète, il suffit de les indiquer sans entrer dans de plus grands détails [Compt. rend., t. LXII, p. 455, 628, 909].

Combinaison de l'acétylène avec l'acide sulfurique [Berthelot, Ann. de Chim. et de Phys., (3), t. LXVII, p. 56]. — L'acétylène se combine avec l'acide sulfurique pour former l'acide vinylsulfurique :



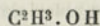
L'opération se fait en mettant dans un grand ballon de l'acétylène, de l'acide sulfurique et du mercure. La combinaison n'a lieu qu'après une longue et vive agitation. D'après M. Berthelot, il faut au moins une heure, et environ 4000 secousses pour obtenir l'absorption d'un litre d'acétylène. On sépare l'acide vinylsulfurique formé de l'acide sulfurique en excès, en ajoutant avec précaution de l'eau au mélange des deux acides, puis en saturant par le carbonate de baryte. On filtre, et par l'évaporation on obtient tantôt un sel bien cristallisé, le vinylsulfate de baryte,



tantôt un sel incristallisable et moins stable. M. Berthelot pense que cette différence provient de l'altérabilité de l'acétylène au moment où ce gaz entre en combinaison.

L'acide vinylsulfurique étendu d'eau, puis soumis à des distillations fractionnées, se décompose; l'acide sulfurique est régénéré, et dans les parties les plus volatiles on trouve un liquide très-altérable, plus volatil que l'eau, possédant une odeur très-irritante, soluble dans 10 à 15 parties d'eau. Pour le séparer complètement de l'eau qui l'accompagne, il faut employer le carbonate de potasse, le chlorure de calcium ne produisant pas cet effet.

Ce liquide est un alcool qu'on pourrait appeler vinylique (ou hydrate d'acétylène)



et qui serait l'isologue inférieur de l'alcool ordinaire.

Mais l'étude de ce corps n'ayant pas encore été poussée plus loin, on ne peut qu'en signaler l'existence.

Production de l'acétylène. — Les expériences de M. Berthelot ayant démontré que la formation de l'acétylène était un phénomène général dans les combustions incomplètes, il existe un grand nombre de procédés à l'aide desquels on peut produire l'acétylène.

Voici les plus importants :

1° Lorsqu'on traite par l'eau les matières noires qui proviennent de la préparation du potassium. Ce procédé est surtout intéressant au point de vue historique, car c'est par ce moyen que l'acétylène a été produit pour la première fois par Edmond Davy.

2° L'acétylène se forme toutes les fois que l'on fait passer dans un tube chauffé au rouge le gaz oléfiant, la vapeur de l'éther, de l'alcool, de l'aldéhyde et même celle de l'esprit de bois. C'est la vapeur de l'éther qui fournit l'acétylène en plus grande quantité.

3° Combinaison directe du carbone avec l'hydrogène. — Le carbone et l'hydrogène peuvent s'unir

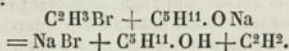


directement pour donner naissance à un hydrocarbure, mais seulement dans des conditions spéciales. C'est en faisant jaillir l'arc voltaïque qui se produit à l'aide de la pile entre deux pointes de charbon, au sein d'un courant d'hydrogène pur et sec, que M. Berthelot est parvenu à former cette combinaison d'une manière continue. Ce chimiste a fait varier les conditions de l'expérience : il a mis en présence de l'hydrogène les diverses espèces de charbon, soit calciné, soit à l'état de division extrême, puis leur mélange a été soumis à la plus haute température possible ; à la chaleur solaire concentrée à l'aide d'une lentille à échelons ; à l'étincelle d'induction, en opérant avec des étincelles tantôt longues et déliées, tantôt larges et courtes ; il ne s'est formé d'hydrocarbure dans aucun cas. Jusqu'à présent, la combinaison ne s'est opérée que sous l'influence de l'arc voltaïque ; elle est instantanée, et l'acétylène est le seul hydrocarbure produit. Entraîné par le courant d'hydrogène à mesure qu'il se forme, l'acétylène est recueilli dans une solution ammoniacale de protochlorure de cuivre. Pour que l'expérience marche convenablement, il faut employer 40 à 50 éléments Bunsen. Dans ces conditions, on peut obtenir environ 10<sup>cc</sup> d'acétylène par minute.

Afin de recueillir le gaz pur de tout mélange, il est nécessaire que le charbon qui sert d'électrode soit purifié avec le plus grand soin. On y parvient en le chauffant au rouge presque blanc, dans un courant de chlore sec. On élimine ainsi de l'hydrogène que le charbon retient constamment dans ses pores, des traces de matières goudroneuses, du soufre, du fer, de l'aluminium, du silicium, etc.

Le charbon de corne ainsi purifié est celui qui présente le plus d'avantages [*Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LXVII, p. 64].

4° M. Sawitsch a indiqué un procédé fort élégant pour produire le gaz acétylène ; il consiste à traiter l'éthylène bromé C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>Br par l'amylate de sodium :



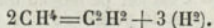
On met équivalents égaux d'amylate de sodium et d'éthylène bromé dans un grand matras en verre vert, qui est ensuite fermé à la lampe ; puis on chauffe au bain-marie pendant une heure environ. Le bromure de sodium formé se dépose et le contenu du ballon redevient liquide, à cause de l'alcool amylique qui est régénéré. Après avoir plongé le matras pendant un certain temps dans un mélange réfrigérant, on en brise la pointe avec précaution, et, à l'aide d'un tube en caoutchouc, on recueille sous l'eau le gaz qui s'est formé [*Compt. rend.*, t. LII, p. 157, 1861].

5° Pour mémoire, on doit rappeler le procédé de M. Reoul, qui a été décrit plus haut.

L'acétylène se produit encore dans une foule de circonstances. En voici quelques-unes :

Quand on fait agir la vapeur du chloroforme sur le cuivre métallique ; dans la distillation de la houille : il existe dans le gaz de l'éclairage.

Quand on soumet à l'action de la chaleur, ou à celle d'une puissante machine d'induction du gaz des marais, il se produit de l'hydrogène et de l'acétylène :

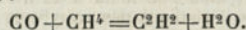


L'acétylène prend naissance en faisant passer l'éther méthylochlordrique dans un tube chauffé à une température inférieure au rouge sombre.

En faisant passer l'oxyde de carbone mêlé de vapeurs chlorhydriques sur du silicium de magnésium chauffé au rouge.

L'acétylène se produit encore, d'après Odling, quand on fait passer à travers un tube chauffé au

rouge un mélange d'oxyde de carbone et de gaz des marais :



Lorsqu'on fait passer un courant d'éthylène bromé, C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>Br, dans une solution ammoniacale de nitrate d'argent, il se forme un précipité qui, traité par l'acide chlorhydrique dilué, dégage de l'acétylène [*Miasnikoff, Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXVIII, p. 330].

M. Berthelot a constaté la production de l'acétylène dans la combustion incomplète d'un mélange d'hydrogène pur et de gaz ou vapeurs carbonés ne contenant pas d'hydrogène, tels que le cyanogène, l'oxyde de carbone, le sulfure de carbone. La chaleur n'a pas d'action sur ces mélanges ; mais si l'on y fait passer l'étincelle électrique, il y a formation immédiate d'acétylène. Ainsi :

1° Avec le cyanogène, il y a formation d'acétylène, mais il faut employer un appareil à forte tension, parce que le cyanogène oppose une grande résistance au passage de l'étincelle.

2° Avec le sulfure de carbone, il y a production d'acétylène, en même temps il se fait un dépôt de soufre, dont une partie sulfure les fils de platine.

3° Un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone donne aussi de l'acétylène, mais il se produit en même temps de l'acide carbonique qui s'oppose à la formation de l'hydrocarbure ; pour que l'opération réussisse, il faut avoir le soin d'introduire dans l'éprouvette un fragment de potasse caustique, très-légèrement humectée à la surface, afin que l'acide soit absorbé à mesure qu'il se forme [*Bull. de la Soc. chim.*, 1866, t. I, p. 169].

M. de Wilde a réussi à reproduire l'acétylène en faisant passer la vapeur du chlorure d'éthylène à travers un tube en porcelaine chauffé au rouge vif. La liqueur des Hollandais subit dans cette décomposition une altération profonde : il se forme de l'acétylène, du charbon qui se dépose, de l'hydrogène, du gaz des marais, etc.

L'acétylène se forme encore dans la combustion incomplète d'un mélange d'un volume de gaz oléifiant et de deux volumes de chlore.

En puisant, à l'aide d'un tuyau en terre de pipe relié à un appareil aspirateur, les gaz qui se forment à l'intérieur d'un jet de gaz éthylène pur et enflammé, M. de Wilde a prouvé qu'il se formait de l'acétylène. Il a obtenu le même résultat en répétant l'expérience avec le gaz de l'éclairage privé préalablement d'acétylène par son passage à travers le réactif cuproammoniacal [*Bull. de la Soc. chim.*, 1866, t. V, p. 172, et *Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, 2<sup>e</sup> sér., 1865, t. XIX, n<sup>o</sup> 1, p. 90].

M. Berthelot a fait voir par de nombreuses expériences que l'acétylène se formait dans toutes les combustions incomplètes, il a institué à ce sujet une expérience élégante, qui peut être reproduite dans les cours. Voici la manière d'opérer :

On verse dans une éprouvette de la solution ammoniacale de protochlorure de cuivre, qu'on étale sur toute la surface interne du vase, puis on y ajoute un peu d'éther ou un liquide organique inflammable quelconque, qu'on allume aussitôt. On incline alors l'éprouvette en la faisant tourner lentement dans la main, de manière à mettre le plus possible en contact l'éther enflammé et le réactif cuivreux : on voit se produire immédiatement le précipité rouge caractéristique d'acétylure cuivreux.

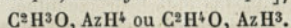
Enfin, l'acétylène se produit toutes les fois qu'un composé organique brûle au contact de l'air, avec production de noir de fumée. E. C.

ACÉTYLURES ou ALDEHYDATES. — On a donné le nom d'acétylures à des corps qu'on



regardait comme dérivés de l'aldéhyde par substitution d'un atome de métal à un atome d'hydrogène; mais l'existence des acétylures d'argent et de potassium est douteuse: on ne connaît avec certitude que l'acétylure d'ammonium.

**ACÉTYLURE D'AMMONIUM.** — [Syn. *Aldéhydate d'ammoniaque, Aldéhyde ammoniaque*],

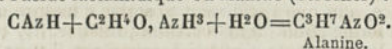


Découvert par Døbereiner, cet acétylure est produit par la combinaison directe de l'ammoniaque avec l'aldéhyde. Il constitue des rhomboédres de 85°, volumineux, incolores, transparents et très-réfringents. Il est très-soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, très-peu soluble dans l'éther. Sa solution possède une réaction alcaline. Il fond entre 70° et 80°, distille sans altération à 100°. Sa vapeur est inflammable. Il s'altère à l'air en brunissant.

Distillé avec l'acide sulfurique étendu, il laisse dégager l'aldéhyde; une solution concentrée de potasse caustique ne l'attaque pas: distillé avec de la chaux, il fournit de l'éthylamine [Diez, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. XC, p. 301].

Lorsqu'on mêle des solutions aqueuses et concentrées d'azotate d'argent et d'aldéhydate d'ammoniaque, il se précipite une substance blanche qui paraît être une combinaison des deux corps. Quand on chauffe le mélange, les parois du ballon se recouvrent d'une couche miroitante d'argent métallique.

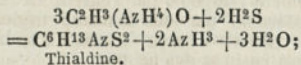
Chauffé avec l'acide cyanhydrique et l'acide chlorhydrique, l'aldéhydate d'ammoniaque fournit l'acide lactamidique ou alanine (Strecker):



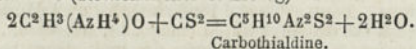
Si le mélange n'est pas chauffé, il se forme, au bout de quelques jours, des cristaux incolores d'un composé  $C^9H^{12}Az^4$ , l'hydrocyanaldine (Strecker).

L'acétylure d'ammonium dissous dans l'alcool absolu absorbe le gaz sulfureux; il se forme du sulfite d'acétyl-ammonium  $C^2H^3O, AzH^4SO^2$ : isomérique avec la taurine [Redtenbacher, 1848, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LXV, p. 37].

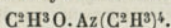
En dirigeant dans une solution aqueuse d'aldéhydate d'ammoniaque un courant d'hydrogène sulfuré, on obtient la thialdine (Wöhler et Liebig):



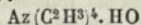
avec le sulfure de carbone, il se forme la carbothialdine (Redtenbacher et Liebig):



Chauffé à 120° en tubes scellés, l'acétylure d'ammonium se décompose; il se forme deux couches de liquide; la supérieure est de l'ammoniaque aqueuse, avec une petite quantité de bases volatiles; l'inférieure, distillée à 200°, laisse pour résidu une substance,  $C^{10}H^{15}AzO$ , considérée comme un aldéhydate de tétravinylium:



L'eau de baryte transforme ce composé en hydrate de tétravinylium:



[Babo, *Journ. für prakt. Chem.*, t. LXXII, p. 88. — *Chem. Gaz.*, 1858, p. 136]. E. G.

**ACHILLÉINE.** [Zanon, *Mem. dell' Imp. R. Ist. veneto di Sc. ed Arti.* t. V, p. 11.] — Matière amère de la millefeuille (*Achillea millefolium*). C'est une substance amorphe d'un jaune brun; elle est soluble dans l'eau et l'alcool bouillant; elle est insoluble dans l'éther: cependant lors-

qu'on l'additionne de très-peu d'acide, elle s'y dissout. Elle est soluble dans l'ammoniaque.

**ACHILLÉIQUE (ACIDE).** [Zanon, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LVIII, p. 31.] — Cet acide se trouve dans la millefeuille: il constitue de petits prismes incolores, solubles dans deux parties d'eau à 12°. Il forme avec les alcalis des sels solubles dans l'eau, mais insolubles dans l'alcool. Les sels de potassium, de sodium et de calcium sont cristallisables: ceux d'ammonium et de magnésium sont incristallisables. Le sel de quinine s'obtient cristallisé, quand la solution aqueuse est étendue d'alcool, bouillie, puis abandonnée au froid.

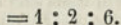
Les solutions des achilléates sont précipitées par l'acétate neutre de plomb; l'acide lui-même n'est précipité que par l'acétate de plomb basique.

Suivant Gmelin, l'acide achilléique ne serait que de l'acide malique impur. — D'après Hlasiwetz, ce serait de l'acide aconitique.

**ACHIRITE.** — Voyez DIOPHASE.

**ACHMATITE (Min.).** — Variété d'épidote verte et riche en oxyde ferrique.

**ACHMITE (Min.).** — Silicate de fer et de sodium renfermant un peu de manganèse, d'acide titanique et de chaux. Rapports de l'oxygène dans les protoxydes, les sesquioxides et la silice



[Rammelsberg, *Poggen-dorff's Ann.*, t. LXVIII, p. 565 et t. CIII, p. 286 et 300.]

Cristaux d'un brun noir, opaques, allongés, engagés dans un granite de Rundermyr, paroisse d'Eger (Norwège). Éclat vitreux.

**Caract.** Faiblement attaqué par les acides avant ou après calcination. Fusible au chalumeau en un globe noir attirable à l'aimant. Avec le carbonate de soude, sur la lame de platine, donne une fritte vert bleuâtre.

Dureté 6. Poussière gris jaunâtre clair. Densité 3,2 à 3,55.

**Forme cristalline.** — Géométriquement isomorphe avec le pyroxène. Prisme clinorhombique  $m = 86^\circ 56'$ ,  $e^1 e^1 = 119^\circ 30'$ ,  $e^1 h^1 = 103^\circ 47'$ .

Clivages:  $m$  faciles,  $h^1$  et  $g^1$  moins faciles. Plan d'hémitropie:  $h^1$ . F. et S.

**ACHROÏTE (Min.).** — Variété incolore de tourmaline.

**ACHTARAGDITE (Min.).** — Cristaux tétraédriques pyramidés, d'un blanc grisâtre terreux, pseudomorphiques, qu'on ne sait encore à quelle substance rapporter. Venant de la rivière d'Achtaragda, Sibérie.

**ACICULITE.** — Voyez AIKINITE.

**ACIDES.** — Jadis le mot acide était synonyme de *aigre*. Ce nom était appliqué à tous les corps jouissant de cette saveur. Plus tard, lorsque Lavoisier fonda vraiment la science chimique, on crut les acides des composés binaires oxygénés, l'eau ne paraissant jouer dans ces corps qu'un rôle de dissolvant [Lavoisier, *Traité élémentaire de Chimie*]. On distinguait d'ailleurs les acides des bases (oxydes basiques) par la propriété qu'ont les premiers de rougir la teinture de tournesol et les seconds de rendre au tournesol rougi sa nuance première. Berzelius compléta la théorie de Lavoisier. Suivant lui, certains oxydes étaient susceptibles de s'unir entre eux pour former des composés ternaires, des *sels* capables de l'élec-

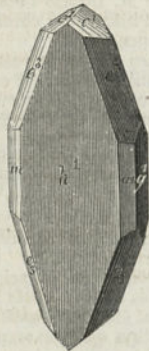


Fig. 2.

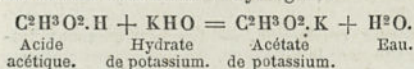


tolyse, de se scinder dans les deux oxydes primitifs. Berzelius appela électro-négatif l'oxyde qu'il supposa se rendre dans ce cas au pôle positif et électro-positif celui qu'il supposa se rendre au pôle négatif. Les oxydes négatifs furent pour lui des acides et les oxydes positifs des bases.

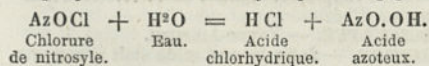
La théorie dualistique de Lavoisier et de Berzelius ne tenait pas compte de l'eau contenue dans les acides. De plus elle ne montrait pas les rapports qui existent entre les hydracides du chlore, du brome et de l'iode et les acides oxygénés. Davy fut le premier à reconnaître cette lacune. Il s'efforça de la combler. A cet effet, il proposa une théorie qui consistait à ne plus considérer comme des acides les acides oxygénés anhydres, mais seulement les acides hydratés; et il admit que tous ces corps sont analogues aux hydracides et forment des sels par la substitution d'un métal à l'hydrogène. Dulong alla plus loin et admit que les acides dérivent de l'union de l'hydrogène avec un radical composé. Mais à cette époque on croyait qu'un radical composé est nécessairement un corps isolable ayant une existence propre. L'hypothèse de Dulong, faisant prévoir une multitude de radicaux jusque-là inconnus, fut considérée comme devant par trop l'expérience et abandonnée, sans qu'il fût cependant possible de la démontrer fautive. C'est par ces considérations que M. Dumas l'écartait en 1836 dans son cours de Philosophie chimique professé au Collège de France.

Les choses en restèrent là jusqu'à Gerhardt. Ce chimiste, ayant été conduit par des considérations tirées de la chimie organique à doubler le poids atomique de l'oxygène et à rapporter tous les corps à 2 volumes de vapeur, reconnut que les acides monoatomiques ne renferment point les éléments d'une molécule d'eau. Dès lors il fallait nécessairement les considérer comme un tout renfermant de l'hydrogène remplaçable par les métaux. C'est la définition qui règne encore aujourd'hui.

Pour nous, les acides sont des composés hydrogénés dans lesquels l'hydrogène est uni à un radical électro-négatif. On les reconnaît surtout à l'action qu'ils exercent sur les hydrates basiques, action qui consiste en une double décomposition ayant pour résultat une production d'eau et la substitution d'un métal à l'hydrogène :



Cette réaction cependant à elle seule ne suffirait point à caractériser les acides. D'autres corps la possèdent également, les phénols par exemple. Nous y joindrons ce caractère de pouvoir fournir un chlorure qui en dérive par la substitution de Cl à OH et qui est susceptible, lorsqu'on le traite par l'eau, de reproduire l'acide primitif en même temps que de l'acide chlorhydrique se dégage :



On explique la propriété qu'ont les acides d'échanger leur hydrogène contre un métal par voie de double décomposition, par les propriétés électro-négatives de leur radical et par les propriétés électro-positives du radical contenu dans l'hydrate, propriétés qui communiquent à ces deux radicaux une puissante affinité l'un pour l'autre. Or, ainsi que M. Dumas l'établissait il y a vingt ans, dans un mélange quelconque, les affinités fortes se satisfont d'abord et laissent les affinités faibles se satisfaire comme elles peuvent. Appliquant cette règle à l'exemple ci-dessus, on se rend très-bien compte de la réaction. Le résidu

électro-négatif  $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2$  de l'acide acétique et le radical positif K de l'hydrate potassique représentent des affinités puissantes. Les radicaux H et OH représentent au contraire des affinités faibles. Dans ces conditions, les deux premiers radicaux s'unissent pour former de l'acétate de potassium  $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2.\text{K}$ , et les deux autres se combinent pour former de l'eau.

Un fait démontre qu'en effet c'est le caractère électro-négatif du radical qui donne ses propriétés spéciales à l'hydrogène des acides : lorsqu'on ajoute un élément fortement négatif comme l'oxygène à un composé hydrogéné neutre ou déjà acide, l'acidité du composé se détermine ou s'accroît considérablement par cette addition.

Ainsi l'hydrogène sulfuré  $\text{H}^2\text{S}$  est faiblement acide. Y ajoute-t-on  $\text{O}^3$ , on obtient l'acide sulfurique,  $\text{H}^2\text{SO}^3$ , dont les propriétés acides sont déjà bien plus prononcées que celles de l'hydrogène sulfuré. Y ajoute-t-on un quatrième O, il se produit un acide puissant : l'acide sulfurique  $\text{H}^2\text{SO}^4$ .

Un fait du même ordre, mais plus frappant encore, s'observe avec l'hydrogène phosphoré  $\text{PH}^3$ . Non-seulement ce corps n'est pas acide, mais encore il est légèrement basique à la manière de l'ammoniaque. Y ajoute-t-on  $\text{O}^2$ , un de ses trois atomes d'hydrogène devient remplaçable par les métaux, on a l'acide hypophosphoreux,  $\text{PH}^3\text{O}^2$ . Lorsqu'on y ajoute un troisième O, deux atomes d'hydrogène deviennent remplaçables par les métaux, on a l'acide phosphoreux,  $\text{PH}^3\text{O}^3$ . Enfin, avec  $\text{O}^4$ , les trois atomes d'hydrogène deviennent remplaçables. On a l'acide phosphorique,  $\text{PH}^3\text{O}^4$ .

Dans l'acide acétique que nous avons cité plus haut comme exemple, un seul atome d'hydrogène était remplaçable; dans l'acide sulfurique, il y en avait deux; dans l'acide phosphorique il y en a trois. On a donné le nom de basicité à cette propriété qu'ont les acides de renfermer un, deux, trois... atomes d'hydrogène remplaçables par les métaux.

Outre l'hydrogène remplaçable par les métaux, les acides peuvent contenir de l'hydrogène qui, tout en étant en dehors du radical, ne soit pas remplaçable par les métaux, mais seulement par les radicaux négatifs; l'acide phosphoreux en offre un exemple. Le potassium ne peut se substituer qu'à deux seulement de ses atomes d'hydrogène, mais le troisième atome d'hydrogène peut être facilement remplacé par l'éthyle. Cet hydrogène remplaçable par des radicaux négatifs ou faiblement positifs a reçu le nom d'hydrogène typique non basique des acides.

Tout acide qui renferme plusieurs H typiques est dit polyatomique (mono, di, tri, tétra,... atomique). Tout acide qui renferme plusieurs H basiques est dit polybasique (mono, bi, tri, tétra,... basique). Lorsque le nombre des hydrogènes typiques des acides est le même que celui de leurs hydrogènes basiques, on dit que leur basicité égale leur atomicité. Ainsi l'acide phosphorique  $\text{PH}^3\text{O}^4$  est à la fois triatomique et tribasique. Dans le cas contraire, on dit que l'atomicité dépasse la basicité; l'acide phosphoreux, par exemple,  $\text{PH}^3\text{O}^3$ , est triatomique et bibasique.

Les acides qui renferment les éléments d'une ou de plusieurs molécules d'eau peuvent, sous certaines influences, se déshydrater et donner de nouveaux corps appelés *anhydrides*. Quand ces anhydrides renferment encore de l'hydrogène typique, ils fonctionnent comme acides, mais leur atomicité diffère de celle de l'acide primitif par  $2n$ ,  $n$  étant le nombre des molécules d'eau éliminées. Il y a cependant quelques exceptions à cette règle. Lorsque le radical d'un acide est lui-même hydrogéné, l'hydrogène peut lui être partiellement emprunté, et les acides obtenus par déshydratation ne sont inférieurs que d'une unité



aux acides générateurs au point de vue de l'atmicité. Ainsi, l'acide citrique  $C^6H^8O^7$  tétratômique donne, en perdant  $H^2O$ , l'acide aconitique  $C^6H^6O^6$  qui, au lieu d'être diatomique, est encore triatomique.

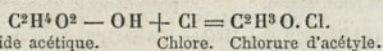
Les acides organiques peuvent, sous certaines influences, perdre de l'anhydride carbonique  $CO^2$ . On observe dans ce cas qu'ils perdent une atmicité basique. Ainsi, lorsqu'on enlève  $CO^2$  à l'acide aconitique qui est triatomique et tribasique, on a l'acide itaconique  $C^5H^6O^4$ , qui est seulement diatomique et bibasique. De même lorsqu'on enlève  $CO^2$  à l'acide salicylique  $C^7H^6O^3$ , qui est diatomique et monobasique, on obtient le phénol  $C^6H^6O$ , corps qui est encore monoatomique, mais qui ne renferme plus d'hydrogène basique, qui n'est plus acide en un mot.

On connaît actuellement des acides monoatomiques; des acides diatomiques, les uns monobasiques, les autres bibasiques; des acides triatomiques mono, bi ou tribasiques; des acides tétratômiques de basicités diverses, et quelques acides d'une atmicité supérieure à 4. Nous passerons en revue les caractères distinctifs de ces principaux groupes d'acides.

**ACIDES MONOATOMIQUES.** — Ils sont nécessairement monobasiques, l'atmicité pouvant dépasser la basicité sans que jamais l'inverse puisse avoir lieu, ainsi que cela ressort de la définition même de l'atmicité et de la basicité. Les caractères de ces acides sont les suivants :

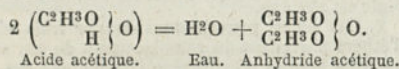
1. Ils forment une seule série de vrais sels, produits de la substitution d'un atome de métal à H. Ainsi, l'on ne connaît qu'un seul groupe d'azotates,  $AzO^3M$ , etc. Il existe, il est vrai, des sels acides dérivés d'acides monoatomiques, comme les biacétates  $C^2H^3MO^2$ ,  $C^2H^4O^2$ ; mais ces corps ne peuvent pas être envisagés comme de vraies combinaisons atomiques; ce sont plutôt des sels neutres qui renferment une molécule d'acide combinée avec eux probablement au même titre que l'eau de cristallisation avec les sels.

2. A chacun de ces acides correspond un chlorure qui peut le régénérer sous l'influence de l'eau, et qui renferme un seul atome de chlore. Ce chlorure dérive de l'acide générateur par substitution de Cl à OH :

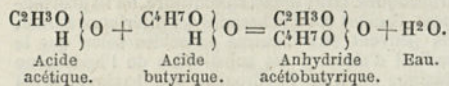


3. Ces acides ne peuvent donner qu'une seule amide et ne forment avec les radicaux alcooliques qu'une seule classe d'éthers.

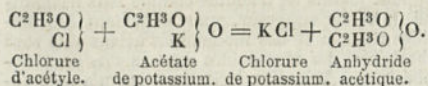
4. Ne renfermant pas les éléments d'une molécule d'eau, ils ne peuvent former d'anhydride qu'en se doublant eux-mêmes :



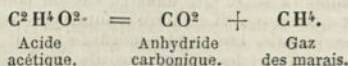
Il en résulte que les deux molécules qui s'unissent en perdant  $H^2O$  peuvent appartenir à deux acides différents, ce qui donne des anhydrides mixtes :



Ces anhydrides ne peuvent jamais s'obtenir par le seul effet des agents déshydratants, mais seulement par des réactions détournées qui consistent à faire agir les chlorures acides sur les sels des mêmes acides :



5. Lorsqu'on leur fait perdre  $CO^2$ , ils perdent par cela même la seule atmicité qu'ils possèdent et donnent un hydrocarbure :

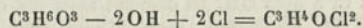


Les principaux acides monoatomiques connus, en chimie inorganique, sont les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, cyanhydrique, hypochloreux, chloreux, chlorique, perchlorique, hypobromeux, bromique, perbromique, iodique, periodique, azoteux, azotique, métaphosphorique, métaarsénique et antimonique. Les acides organiques à 2 atomes d'oxygène appartiennent également à cette catégorie.

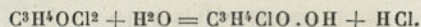
**ACIDES DIATOMIQUES.** — Ils peuvent être mono ou bibasiques.

**Acides diatomiques et monobasiques.** — 1. En qualité de monobasiques, ces acides forment une seule série de sels. Ainsi, il n'existe qu'une classe de lactates : les lactates neutres,  $C^3H^5O^3M$ .

2. Par substitution de 2 Cl à 2 OH, ils peuvent donner un chlorure qui, lorsqu'on le traite par l'eau, échange un seul Cl contre un OH, et fournit ainsi un acide monoatomique chloré. La molécule de ce chlorure renferme toujours deux atomes de chlore :



Acide lactique.                      Chlorure de lactyle.

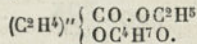


Chlorure                      Eau.                      Acide                      Acide  
de lactyle.                      chloropropionique.                      chlorhydr.

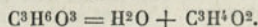
3. A ces acides correspondent deux monamides isomères : l'une acide, l'autre neutre (voyez AMIDES). On conçoit aussi qu'ils puissent fournir des diamides, mais aucun de ces corps n'est connu jusqu'à ce jour.

4. Ils fournissent trois éthers : l'un dialcoolique résultant de la substitution de deux radicaux alcooliques à l'hydrogène, le second monoalcoolique acide résultant du remplacement de l'hydrogène non basique par un radical d'alcool; le dernier monoalcoolique neutre provenant d'une substitution analogue opérée sur l'hydrogène basique.

5. On connaît aussi des composés dérivés de ces acides par la substitution d'un radical d'alcool à l'hydrogène basique et d'un radical d'acide à l'hydrogène typique non basique. Exemple, le lactobutyrate d'éthyle :



6. Ils forment un seul anhydride qui ne renferme plus d'hydrogène typique et qui peut être obtenu directement par l'action des agents déshydratants. La molécule ne se double pas dans la formation de cet anhydride :



Acide                      Eau.                      Anhydride  
lactique.                      lactique (Lactide).

7. Par élimination de  $CO^2$ , toutes les fois qu'une telle élimination est possible, ils fournissent des corps qui renferment encore de l'hydrogène typique, mais qui ne renferment plus d'hydrogène basique. Ainsi, en perdant  $CO^2$ , l'acide salicylique se convertit en phénol.

8. Dans des conditions favorables, plusieurs molécules de ces acides s'unissent en éliminant de l'eau et donnent des acides condensés. Tel est l'acide dilactique  $C^6H^{10}O^5$  que M. Pelouze a obtenu par l'action de la chaleur sur l'acide lactique. On ne connaît aucun acide minéral qui appartient à ce groupe. Tous ceux qui, en chimie or-



ganique, dérivent des glycols par substitution de O à H<sup>2</sup>, en font partie. Il en est de même de ceux qui dérivent de corps moitié alcools moitié phénols, comme la saligénine.

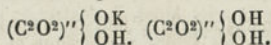
**Acides diatomiques et bibasiques.** — 1. Ces acides forment deux séries de sels avec les métaux monoatomiques, les uns neutres répondant à la formule générale



Les autres acides ayant pour formule

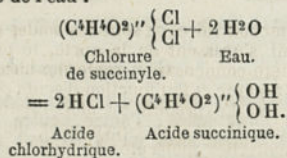


Les sels neutres peuvent renfermer deux métaux différents. On a alors des sels doubles. Quelquefois les acides de ce groupe forment des sels tétracides résultant de l'union d'une molécule d'un sel acide et d'une molécule d'acide libre; tel est le quadroxalate de potassium :



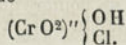
Ces sels ne peuvent point être considérés comme de vraies combinaisons atomiques. Ils sont aux acides bibasiques ce que les sels acides sont aux acides monobasiques.

2. Ces acides peuvent subir la substitution de deux Cl à deux OH. Ils donnent ainsi des chlorures qui régénèrent l'acide primitif sous l'influence de l'eau :

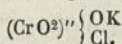


La molécule de ces chlorures renferme toujours deux atomes de chlore.

Quelques acides fournissent en outre un chlorure où un seul atome de chlore est substitué à l'oxydure. Ces derniers chlorures peuvent former des sels en échangeant H contre un métal. Ainsi, il existe des sels qui dérivent d'une chlorhydrine chromique

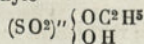


Tel est le corps connu sous le nom impropre de chromate de chlorure de potassium :

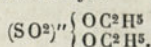


3. Ils donnent naissance à une monamide qui dérive de leur sel ammoniacal acide par élimination de H<sup>2</sup>O et qui est acide (voyez AMIDES), et une diamide neutre qui dérive du sel neutre d'ammonium par perte de deux molécules d'eau.

4. Ils fournissent deux éthers avec chaque alcool monoatomique. L'un est acide et résulte de la substitution d'un radical d'alcool à un H; l'autre est neutre et résulte de la substitution de deux radicaux d'alcool à deux H. Ainsi, l'on connaît le sulfate acide d'éthyle



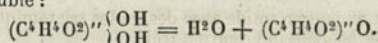
et le sulfate neutre d'éthyle



Ils peuvent encore former des éthers mixtes contenant les radicaux de deux alcools différents.

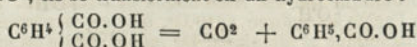
5. Ils donnent un anhydride par l'action directe des agents déshydratants, au moins dans la plupart des cas. Cet anhydride se produit par simple

élimination d'eau et sans que la molécule se double :

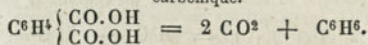


Acide succinique. Eau. Anhydride succiniqu.

Quand ils sont de nature organique et qu'ils perdent CO<sup>2</sup>, ils se convertissent en un acide monoatomique et monobasique. S'ils perdent deux CO<sup>2</sup>, ils se transforment en un hydrocarbure :



Acide phtalique. Anhydride carbonique. Acide benzoïque.



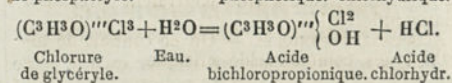
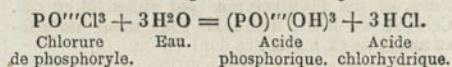
Acide phtalique. Anhydride carbonique. Benzine.

6. Ils peuvent s'unir soit à eux-mêmes, soit à d'autres acides du même groupe ou d'un groupe différent, en perdant H<sup>2</sup>O et en donnant naissance à des acides condensés.

Les acides sulfurique, sulfureux, hyposulfureux, dithionique, trithionique, tétrathionique, sélénieux, séléniq, tellureux, tellurique, diméthaphosphorique P<sup>2</sup>H<sup>2</sup>O<sup>6</sup>, chromique, stannique Sn H<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, et tous les acides qui, en chimie organique, dérivent des glycols par substitution de O<sup>2</sup> à H<sup>2</sup>, appartiennent à cette classe.

**ACIDES TRIATOMIQUES.** — Les acides triatomiques peuvent être mono, bi ou tribasiques. Les propriétés générales de chacune de ces classes peuvent être prévues, d'après ce qui précède.

1. Tous les acides triatomiques, lorsque leur molécule est assez stable, fournissent un chlorure qui en dérive par substitution de trois atomes de chlore à trois atomes d'oxydure. Seulement lorsqu'on traite ce chlorure par l'eau, il régénère l'acide primitif si celui-ci est tribasique. Il échange seulement deux Cl contre deux OH et donne un acide diatomique monochloré s'il dérive d'un acide triatomique et bibasique. Il ne subit qu'une seule fois cette substitution s'il correspond à un acide triatomique et monobasique :



L'acide phosphoreux fait pourtant exception à cette règle. Son trichlorure échange tout son chlore contre de l'oxydure, bien que cet acide ne soit que bibasique. Mais en chimie organique cette règle est absolue.

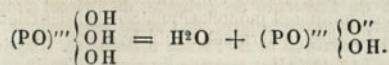
2. Ces acides peuvent tous donner trois séries d'éthers provenant du remplacement de un, deux ou trois atomes d'hydrogène typique par des radicaux d'alcool. Les éthers trialcooliques sont toujours neutres, et les éthers di ou monoalcooliques toujours acides, lorsqu'ils dérivent d'acides tribasiques. Dans le cas, au contraire, où ils proviennent d'acides dont la basicité est inférieure à trois, ils peuvent être neutres ou acides selon que le radical d'alcool y est substitué à de l'hydrogène basique ou à de l'hydrogène non basique. Ainsi l'on connaît un malate diéthylique neutre, bien que l'acide malique soit triatomique.

3. Les acides tribasiques donnent trois amides dont une neutre et deux acides (voyez AMIDES). Les acides mono et bibasiques de cette série ne donnent jamais de triamide comme leur triatomicité le ferait supposer, mais seulement des diamides neutres et des monamides acides s'ils sont bibasiques, des monamides neutres s'ils sont monobasiques. Au moins jusqu'à ce jour n'a-t-on ob-

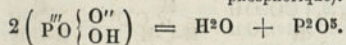


tenu aucune triamide avec des acides triatomiques d'une basicité inférieure à trois.

4. Les acides triatomiques forment deux anhydrides : l'un directement et sans se doubler, l'autre par doublement de leur molécule :



Acide phosphorique. Eau. Acide métaphosphorique (1<sup>er</sup> anhydride phosphorique).

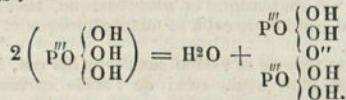


Acide métaphosphorique. Eau. 2<sup>e</sup> anhydride phosphorique.

Leurs premiers anhydrides fonctionnent toujours comme acides dans le cas où les acides sont tribasiques. Si leur basicité est moindre, ces anhydrides peuvent être acides ou neutres selon que c'est l'hydrogène basique ou l'hydrogène non basique qui est éliminé. Toutefois cette dernière propriété n'est encore que théorique. On ne connaît jusqu'à ce jour aucun premier anhydride neutre d'acide triatomique.

5. Les acides triatomiques forment trois séries de sels s'ils sont tribasiques, deux s'ils sont bibasiques, une s'ils sont monobasiques.

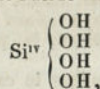
6. Plusieurs molécules de ces acides s'unissent avec élimination d'eau et donnent des acides condensés :



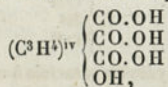
Acide phosphorique. Eau. Acide diposphorique (pyrophosphorique).

L'acide phosphoreux, l'acide phosphorique, l'acide borique, et en chimie organique tous les acides dérivés des glycérides par substitution de O, O<sup>2</sup> ou O<sup>3</sup> à H<sup>2</sup>, H<sup>4</sup> ou H<sup>6</sup> sont triatomiques. Les anhydrides des acides dont l'atomicité est impaire et supérieure à cinq pourraient être aussi triatomiques.

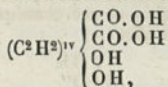
ACIDES TÉTRATOMIQUES. — On en connaît de tétrabasiques, comme l'acide silicique,



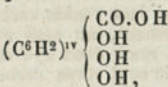
de tribasiques comme l'acide citrique



de bibasiques comme l'acide tartrique



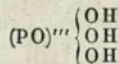
et de monobasiques comme l'acide gallique



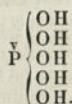
On pourrait répéter, au sujet des propriétés de ces acides, des remarques semblables à celles que nous avons faites sur les classes précédentes. Nous ne le ferons cependant pas, parce que, vu la complication de leur molécule, ces acides sont moins stables et donnent des réactions moins

nettes. Ainsi l'acide tartrique devrait pouvoir donner un tétrachlorure C<sup>2</sup>H<sup>2</sup>O<sup>2</sup>Cl<sup>4</sup>, tandis qu'aucun corps de cette composition n'est connu.

ACIDES DONT L'ATOMICITÉ EST SUPÉRIEURE À QUATRE. — Certains acides triatomiques actuellement connus ne sont que les anhydrides d'acides normaux pentatomiques qui n'existent pas. Ainsi l'acide phosphorique



n'est que l'anhydride de l'acide normal inconnu



On ne connaît jusqu'à ce jour aucun acide pentatomique, et les acides saccharique et malique sont les seuls acides hexatomiques connus.

ACIDES CONDENSÉS. — Lorsque deux molécules d'un acide monoatomique s'unissent en éliminant de l'eau, le produit est un anhydride qui ne renferme plus d'hydrogène typique. Aussi ce corps est-il incapable de perdre une seconde fois de l'hydrogène pour se combiner avec une nouvelle molécule d'acide, et la condensation s'arrête-t-elle là.

Lorsque, au contraire, ce sont des acides polyatomiques qui s'unissent de la sorte, le produit d'une première condensation renferme encore de l'hydrogène typique et fait fonction d'acide comme ses générateurs. Le produit est alors capable de perdre encore H et conséquemment de s'adjoindre de nouvelles molécules de l'acide simple en éliminant H<sup>2</sup>O pour chacune d'elles. Il en résulte que la condensation n'a aucune limite ailleurs que dans la stabilité des corps formés. La théorie de la saturation n'en laisse pas prévoir.

Les acides condensés qui proviennent d'acides diatomiques renferment autant d'hydrogène typique que les corps générateurs. Ceux qui proviennent d'acides d'une atomicité supérieure à deux en renferment un nombre qui va en croissant avec chaque condensation suivant une progression régulière. Ex. :

(S <sup>IV</sup> O <sup>2</sup> ) (OH) <sup>2</sup> Acide sulfurique.	(P <sup>IV</sup> O) (OH) <sup>3</sup> Acide phosphorique.	Si <sup>IV</sup> (OH) <sup>4</sup> Acide silicique.
(S <sup>IV</sup> O <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> (OH) <sup>2</sup> Acide disulfurique.	(P <sup>IV</sup> O) <sup>2</sup> (OH) <sup>4</sup> Acide diphosphorique.	Si <sup>IV</sup> (OH) <sup>6</sup> Acide disilicique (hypothétique).
(S <sup>IV</sup> O <sup>2</sup> ) <sup>3</sup> (OH) <sup>2</sup> Acide trisulfurique (hypothétique). L'hydrogène reste constant.	(P <sup>IV</sup> O) <sup>3</sup> (OH) <sup>5</sup> Acide triphosphorique (hypothétique). L'hydrogène croît d'une unité à chaque condensation.	Si <sup>IV</sup> (OH) <sup>8</sup> Acide trisilicique (hypothétique). L'hydrogène croît de deux unités à chaque condensation.

THÉORIE DES ACIDES. — Nous l'avons déjà dit, les acides résultent de l'union de l'hydrogène avec un radical fortement électro-négatif. Il résulte de cette définition même que les conditions qui peuvent donner naissance à des acides varient avec la nature des éléments que ces acides contiennent.

Les éléments sont-ils assez fortement négatifs, leur simple union avec l'hydrogène peut communiquer à ce dernier des propriétés acides. C'est ce que nous voyons se produire avec le chlore, le brome et l'iode qui, en s'unissant à l'hydrogène,



forment les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique.

D'autres fois, les éléments ne sont point assez négatifs pour rendre directement l'hydrogène basique. Dans ce cas, il faut, pour qu'un acide se produise, qu'un nouvel élément intervienne et que l'hydrogène soit attaché à l'élément fondamental par l'intermédiaire de l'oxygène ou d'un de ses congénères comme dans l'acide silicique



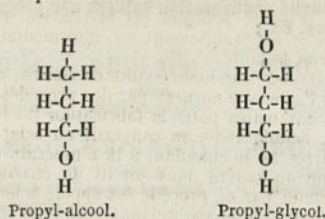
D'autres fois encore, il faut, pour acidifier l'hydrogène, que la molécule du composé renferme plus d'atomes d'oxygène ou d'un de ses congénères qu'elle ne contient d'hydrogène basique. Ainsi, avec le phosphore, l'addition de 3 O à l'hydrogène phosphoré  $\text{PH}_3$  ne fournit qu'un acide bibasique, et il faut un quatrième atome d'oxygène pour rendre basique le troisième atome d'hydrogène. Les acides ont donc une constitution variable suivant l'élément qui les donne. On a surtout bien étudié les lois qui président à la constitution des acides organiques, c'est-à-dire des acides du carbone.

Dans les carbures d'hydrogène, l'hydrogène est directement uni au carbone. Lorsqu'un atome d'hydrogène s'élimine, il peut être remplacé par de l'oxygène qui se fixe sur le carbone par une de ses atomicités, tandis que par l'autre il se soude à l'hydrogène éliminé, comme l'exprime la formule



Alcool méthylique.

L'hydrogène ainsi uni au carbone par l'intermédiaire de l'oxygène est déjà plus facile à remplacer que celui qui tient au carbone. C'est lui que nous avons appelé jusqu'ici hydrogène typique non basique, ou hydrogène alcoolique. Les corps qui contiennent de l'hydrogène rendu typique par un tel mécanisme sont des alcools. Ainsi le propyl-glycol et le propyl-alcool peuvent être représentés par les formules :

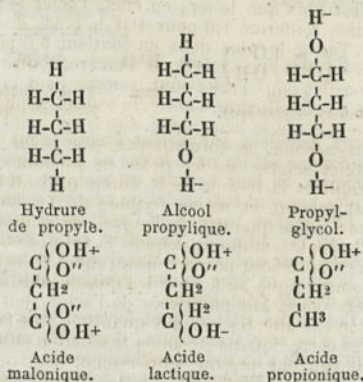


Pour que l'hydrogène typique devienne basique, il faut que, dans son voisinage le plus prochain, un second atome d'oxygène vienne se substituer à deux atomes d'hydrogène directement unis au carbone. On conçoit, d'après cela, que si, dans un alcool polyatomique, la substitution se fait seulement dans le voisinage d'un hydrogène typique et non dans le voisinage des autres, celui-là seul, dans le voisinage duquel cette substitution s'opère, acquiert des propriétés basiques. Pour transformer tous les hydrogènes typiques en hydrogènes basiques, il faut donc introduire autant d'atomes d'oxygène de substitution qu'il y a d'atomes d'hydrogène typique.

Lorsqu'on introduit une quantité moindre d'oxygène de substitution dans la molécule, l'atomicité de l'acide reste égale à celle de l'alcool, mais le degré de sa basicité est déterminé par le nombre des atomes d'oxygène substitués. Cela explique comment un alcool polyatomique peut donner nais-

sance à plusieurs acides, tous de même atomicité que lui, mais d'une basicité variable suivant la quantité d'oxygène de substitution qu'ils contiennent.

Les figures suivantes représentent la constitution de l'hydrure de propyle, de l'alcool propylique, du propyl-glycol, de l'acide propionique, de l'acide lactique et de l'acide malonique. L'hydrogène basique y est marqué du signe + et l'hydrogène alcoolique du signe - :



On y voit comment il se fait que l'acide lactique est diatomique et monobasique, tandis que l'acide malonique est à la fois diatomique et bibasique.

Cette théorie se vérifie dans tous les cas, à l'exception d'un seul, celui de l'acide carbonique. Mais, chose remarquable, cette exception tourne encore à l'avantage de la théorie.

L'acide carbonique  $\text{CH}_2\text{O}_3$  est bibasique. Or cet acide dérive du méthyl-glycol inconnu  $\text{CH}_2\text{O}^2$  par substitution de  $\text{O}^-$  à  $\text{H}^2$ . Il devrait donc être seulement monobasique comme ses homologues, les acides glycolique et lactique. L'anomalie s'explique cependant aisément.

En effet, d'après la loi, pour qu'un acide soit bibasique, il faut que chaque oxydryle ait un oxygène dans son voisinage. En fait, cela conduit, dans tous les cas, moins celui de l'acide carbonique, à dire qu'il faut autant d'oxygènes de substitution qu'il y a d'hydrogènes basiques, puisque, par ce moyen seulement, la première condition peut être remplie.

Avec l'acide carbonique le cas est différent. Le méthyl-glycol



à ses deux oxydryles attachés à un seul et même atome de carbone. Il en résulte que si l'on y remplace  $\text{H}^2$  par  $\text{O}^-$ , les deux (OH) sont tous deux voisins de cet oxygène et par conséquent rendus basiques. On a en effet



En un mot, si dans l'acide carbonique, et dans cet acide seulement, un seul atome d'oxygène de substitution rend deux hydrogènes basiques, c'est que c'est le seul corps carboné où un seul atome d'oxygène substitué se trouve dans le voisinage de deux groupes (OH).

La théorie que nous venons d'esquisser relativement à la constitution des acides organiques a été pour la première fois exprimée par M. Wurtz, lequel a reconnu que les propriétés basiques de l'hydrogène des acides croissaient avec l'oxygène



renfermé dans leur radical. M. Kekulé l'a systématisée, en ajoutant que la basicité est égale au nombre d'atomes d'oxygène substitué (voyez BASICITÉ).

A. N.

**ACIDIMÉTRIE.** — Voyez ANALYSE VOLUMÉTRIQUE.

**ACIER.** — L'acier est un composé de fer et de carbone, durcissant par la trempe et susceptible d'acquiescer par un recuit convenable de l'élasticité et de la souplesse sans perdre toute sa dureté. L'acier, moins carburé que la fonte, l'est plus que le fer; en effet, l'acier le plus fusible renferme 1,9 pour 100 de poids de carbone et l'acier le plus doux en contient 0,6 pour 100. Les corps étrangers que l'on rencontre le plus souvent dans l'acier sont, comme pour la fonte et le fer, le silicium, l'azote, le soufre, le phosphore, l'arsenic et le manganèse. Ces corps, en l'absence du carbone, ne forment pas avec le fer de véritables aciers; un fer riche en silicium est malléable et la trempe ne le durcit pas; un fer azoté est cassant et même friable; un fer combiné à une petite quantité de soufre, de phosphore ou d'arsenic, est dur et cassant, la trempe et le recuit n'en modifient pas la dureté; enfin le manganèse communique au fer par les qualités des meilleurs fers doux. Les propriétés de l'acier sont profondément altérées par des quantités très-faibles de ces corps lorsque, comme le silicium et le soufre, ils peuvent presque entièrement déplacer le carbone sous l'influence de la chaleur. Ces deux métalloïdes rendent les aciers cassants soit à froid, soit à chaud; mais ils ne déclent pas immédiatement leurs défauts lorsqu'ils ont été travaillés avec habileté: plusieurs chaudes successives les altèrent toujours en déterminant le départ d'une partie du carbone que la présence du silicium ou du soufre empêche de rentrer en dissolution par un martelage énergique, opération qui contre-balance les effets destructeurs de la chaleur sur un acier exempt de ces impuretés. Au contraire, les corps qui s'allient au fer et au carbone peuvent exister dans un acier de qualité supérieure. Le manganèse surtout, par sa grande affinité pour le carbone, retient ce corps à l'état de combinaison et donne par suite au métal des qualités qui le font rechercher. Cette affinité du manganèse, jointe à la propriété fort intéressante qu'il possède à un haut degré d'entraîner, en se scorifiant, le soufre et le silicium qui souillent les minerais et les fontes, explique comment les minerais et les fontes manganésifères donnent de bons aciers. L'affinité du fer pour le charbon est donc assez faible et peut être puissamment modifiée par l'introduction d'une substance étrangère.

Le carbone de l'acier est plus ou moins intimement combiné au fer, car tantôt les acides dissolvent en même temps les deux corps, tantôt ces mêmes réactifs laissent un résidu charbonneux insoluble. Les qualités qui constituent l'acier croissent en même temps qu'augmente la proportion de carbone combiné soluble dans les acides. Le martelage et surtout la trempe favorisent cette combinaison intime des deux éléments.

Les effets de la trempe et du recuit sont en rapport avec le degré de carburation du métal. Un métal que la trempe durcit assez pour étinceler sous le briquet renferme au moins 6 millièmes de carbone, et l'acier qui acquiesce par la trempe le maximum de dureté et de ténacité en renferme 10 à 15 millièmes. Lorsque la proportion de carbone excède cette dernière limite, le métal gagne en dureté, mais aux dépens de la ténacité et de la soudabilité. Avec 18 millièmes de carbone, l'acier peut encore être travaillé et martelé; il est très-dur, très-tenace, mais il ne peut plus se

souder. Enfin le métal qui renferme plus de 19 millièmes de carbone n'est plus malléable à chaud.

La trempe communique toujours un peu d'aigreur à l'acier; le recuit lui enlève cette fâcheuse propriété tout en lui conservant de la dureté; le meilleur acier est d'ailleurs celui qui ne perd sa dureté que par un recuit très-intense. Pour proportionner la dureté de l'acier aux usages auxquels on le destine, on le polit après l'avoir trempé, puis on lui fait subir un recuit partiel. On utilise, pour apprécier la température du recuit, la propriété que possède le métal de se colorer par suite d'une oxydation superficielle. L'acier chauffé successivement devient d'abord d'un jaune paille, passe au jaune doré, puis au pourpre, au violet, au bleu clair, au bleu foncé et enfin au bleu noir. D'après la qualité de l'acier et la nature des objets, on recuit jusqu'à telle ou telle couleur. Les instruments destinés à travailler le fer se recuisent au jaune; ceux destinés à mordre sur les métaux moins durs se recuisent au jaune doré; on doit aller jusqu'au pourpre pour les couteaux, au violet et au bleu pour les ressorts de montre, et au bleu noir pour les scies fines et les forets.

La densité de l'acier oscille entre 7,2 et 7,9. Le durcissement de l'acier par la trempe est accompagné, ainsi que l'a reconnu Réaumur, d'une diminution notable de sa densité. M. Caron a constaté que la densité de l'acier diminue avec le nombre des trempes qu'on lui fait subir. La cassure de l'acier est unie, grenue et d'une couleur plus claire que celle du fer. Le grain de l'acier devient plus fin par le martelage et la trempe.

L'importance de l'industrie qui a pour objet la fabrication des aciers s'accroît chaque jour. L'amélioration de la qualité des aciers produits et l'abaissement du prix pour une qualité égale témoignent des progrès de cette branche importante de la métallurgie dont les origines se perdent dans l'Inde, où se fabrique aujourd'hui, par les procédés d'autrefois, l'acier Wootz, véritable type des aciers fins. L'avancement de l'industrie de l'acier est dû au génie inventif des peuples européens, et la France y concourut la première par des recherches scientifiques; car ce sont les remarquables travaux de Réaumur qui établirent que le principe acierant est le charbon pur et que l'acier est simplement un intermédiaire entre le fer et la fonte.

Depuis une longue suite de siècles, on fabrique de l'acier dit *naturel* par des procédés identiques à ceux usités pour la fabrication du fer au bois, et depuis 1630 on convertit en acier le fer en barres en le chauffant à la température de la fusion du cuivre dans un lit de charbon. L'acier obtenu par ce procédé est appelé *acier de cimentation*. La phase suivante de cette industrie est celle de l'acier *fondu*, inaugurée en 1740 à Schefield par Benjamin Huntsman, le créateur des aciéries du Yorkshire. L'emploi des combustibles minéraux dans l'affinage de la fonte pour acier, mis à l'étude en 1838 par le célèbre métallurgiste Karsten, fournit aujourd'hui d'une manière courante l'acier dit *puddlé*. Enfin, depuis quelques années, la conversion de la fonte en acier se fait aussi par le procédé de M. Bessemer, qui permet d'élaborer en quelques minutes plusieurs tonnes d'un acier connu sous le nom d'acier ou de métal *Bessemer*.

**FABRICATION DE L'ACIER NATUREL.** — 1° *Affinage de la fonte pour acier au charbon de bois.* — Les fontes qu'on traite pour acier au bas foyer sont les fontes blanches grenues très-pures ou les fontes spéculaires; ces dernières, toujours très-cristallines, possèdent une forte teneur en carbone et en manganèse. La fonte s'affine sous



le vent de la tuyère en restant couverte d'une couche d'environ 6 centimètres de scories moins riches en oxyde de fer que dans l'affinage pour fer. On se règle pour la rapidité et le poids des charges sur la consistance du métal et sur la nature des scories. La masse métallique doit conserver pendant toute la durée de l'affinage la consistance du beurre; elle ne subit aucun brassage, ni aucun soulèvement. La loupe extraite du four est martelée en forme de plaque et divisée en huit morceaux. Le réchauffage des morceaux se fait pendant l'opération suivante dans le foyer même, ou mieux dans un foyer spécial, et chacun de ces fragments est étiré en forme de barre.

2° *Extraction directe de l'acier d'un minerai de fer par la méthode catalane.* — La fabrication de l'acier naturel s'effectue également dans les forges catalanes. Le travail en acier naturel exige qu'on favorise la carburation du fer et qu'on en prévienne ensuite la décarburation. On satisfait à ces deux conditions en employant une forte proportion de charbon de bois dense, en faisant constamment écouler les scories basiques qui s'accablent au fond du foyer et en donnant peu de vent à la fin de l'opération. Parmi les circonstances qui facilitent la production de l'acier dans

le foyer catalan, on doit mentionner la présence d'une forte proportion de manganèse dans le minerai. L'oxyde de manganèse forme une scorie très-fluide qui garantit de l'oxydation l'acier déjà formé. Le fer aciéré se trouve ordinairement à la partie supérieure du massé. Le cinglage se fait comme pour le fer. Les barres d'acier obtenues par le cinglage sont trempées; elles doivent être triées et affinées.

3° *Affinage de la fonte au feu Rivois.* — Dans la méthode rivoise appliquée aux fontes de l'Isère, on décarbure la surface d'un bain de fonte liquide contenu dans un creuset brasqué, en dirigeant sur le métal le vent d'une tuyère à axe mobile et en ajoutant des scories riches en oxyde de fer. De temps en temps on peut retirer du bain le métal qui se solidifie sous la forme de boules de 20 à 30 kilogrammes. Ces boules sont souvent ferrugineuses et quelquefois incomplètement décarburées. En allure ordinaire, la méthode rivoise ne donne pas plus de 40 pour 100 d'acier moyennement dur. La majeure partie des produits se compose d'aciers doux, qui ne conviennent qu'à la fabrication des instruments agricoles. Le réchauffage des boules se fait dans un four soufflé, voûté et alimenté par de la houille.

FABRICATION DE L'ACIER PUDDLÉ. — Les fontes

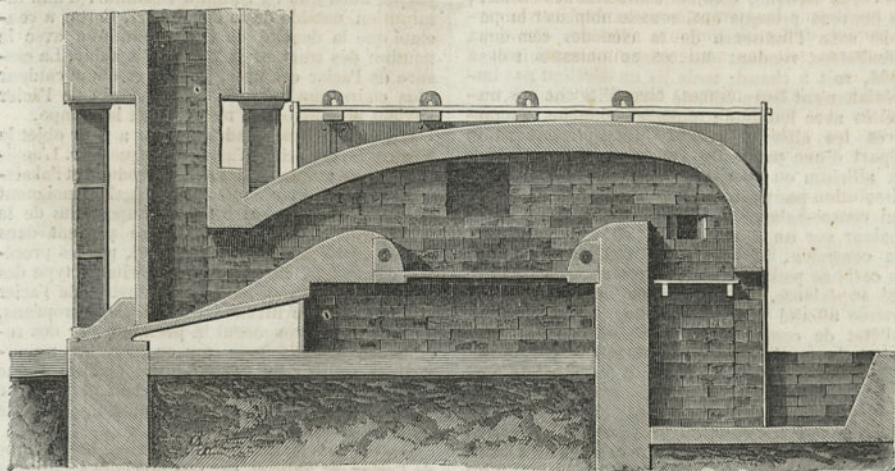


Fig. 3. — Four bouillant pour le puddlage de l'acier.

destinées au puddlage pour acier doivent être manganésifères et très-riches en carbone. Le puddlage se fait dans un four bouillant sur une sole formée avec des scories riches et des crasses de marteau. La conservation du four exige l'emploi de parois en fonte refroidies par un courant d'eau pour le pourtour de la sole, qui doit être assez mince pour que les scories qui la forment ne se liquéfient pas, et assez profonde pour que les flammes n'agissent pas avec trop d'énergie sur le bain métallique. On commence la charge du four dès que la sole a acquis assez de cohésion pour résister au frottement d'un ringard. La fusion de la charge effectuée, on brasse le bain avec un crochet introduit par une petite ouverture ménagée à la porte de travail, tandis qu'on projette dans le four des scories riches en oxyde de fer, du bioxyde de manganèse et du sel marin ou du spath fluor : la fonte s'épure, puis se décarbure partiellement sous la nappe des scories ferrugineuses et manganésifères. D'après M. Gruner, ces scories

sont toujours bibasiques. Dans le puddlage pour acier, le brassage favorise la formation et la réunion de grains solides d'acier en grumeaux blancs ressemblant à des choux-fleurs. On commence la formation des loupes dans une atmosphère réductrice plutôt qu'oxydante, dès que les scories deviennent d'un blanc jaunâtre, se collent au ringard, présentent à l'air des points étincelants nombreux, et que le crochet du puddleur trouve une grande résistance à se mouvoir dans le four. Les 180 kilogrammes d'acier formés à chaque puddlage sont divisés en 6 loupes du poids de 30 kilogrammes qu'on cingle immédiatement. Les loupes sont réchauffées dans un four de chaufferie à la houille ou mieux sur la sole du four à puddler pendant la fusion d'une charge, ainsi que nous l'avons vu pratiquer dans la magnifique aciérie de M. Holtzer, à Firminy-Unieux. Au sortir du four les loupes réchauffées sont étirées au marteau.

FABRICATION DE L'ACIER CÉMENTÉ. — La cément-



tation du fer s'effectue dans des caisses en briques disposées dans un four particulier consacré à cet usage. Les barres de fer y sont rangées par lits avec le ciment. Le fer que l'on soumet à la cémentation doit être en barres plates, de 4 à 6 cent. de large sur 1 à 1,5 cent. d'épaisseur. Un bon acier de cémentation ne s'obtient qu'avec des fers purs et bien corroyés : les aciers des premières marques, tant en France qu'en Angleterre, ne sont guère obtenus qu'avec les meilleurs fers de Suède. Le ciment est formé par du charbon de bois en poudre grossière. On a longtemps, d'après les conseils de Réaumur, fait entrer le sel marin dans la composition du ciment. La suie, le cuir, le carbonate de baryte, associés au charbon, constituent un ciment puissant. Le charbon qui a déjà servi à une cémentation n'acière plus le fer que lentement : toutes choses égales, d'ailleurs le charbon de bois le plus dense est celui qui acière avec le plus de rapidité. Enfin, le charbon animal est un des ciments les plus énergiques.

Les barres de fer, après une cémentation de 10 à 20 jours, présentent à leur surface de petites soufflures ou ampoules dépendant de la présence d'une petite quantité de scories dans le fer. Cet acier ne peut être employé qu'après fusion ou corroyage.

La cémentation des objets confectionnés en fer, connue depuis longtemps, sous le nom de trempe en paquet, s'effectue toujours avec des ciments renfermant soit des matières animales, soit des cyanures.

Le fer en lames minces, chauffé 20 heures en vase clos à la température de la fusion de l'or en contact avec de la tournure grossière de fonte grise, se transforme en un acier d'un grain magnifique, d'après M. Cailletet. Le fer poli et cémenté par ce procédé conserverait son éclat et n'offrirait pas une seule soufflure.

On peut également enlever du carbone à un acier ou à une fonte solide. Ainsi, en chauffant de l'acier avec de la limaille de fer, on désacière assez pour faire acquérir à des instruments en acier fondu la propriété de couper le fer sans se grener.

Ainsi, la fonte chauffée au rouge vif dans de la poussière d'hématite rouge, dans de la craie ou dans des rognures de fer, perd du carbone et acquiert de la malléabilité : elle se convertit en fonte malléable. La découverte de la fonte malléable est due à Réaumur, et c'est lui aussi qui apprit à brûler, par l'acide carbenique, l'excès de carbone des aciers intraitables.

La cémentation, telle qu'elle se pratique industriellement, paraît nécessiter non-seulement la présence du charbon et de l'azote, mais encore celle d'un alcali. Or, ces trois corps mis en présence un rouge forment au cyanure, et les cyanures sont, de tous les corps, ceux qui cémentent le fer avec le plus de régularité et de promptitude. Les cyanures n'agissent pas dans l'aciération en raison de l'azote qu'ils contiennent, mais seulement comme véhicules du carbone. Cette propriété remarquable des cyanures serait due à une fixité qui leur permettrait de ne céder le carbone qu'ils contiennent qu'à la température convenable à la carburation. Ces corps partagent d'ailleurs cette propriété avec les autres corps carburés qui résistent au rouge : le gaz des marais donne, lorsqu'on ménage la température, des cémentations très-belles; l'oxyde de carbone même cède du carbone au fer. Le rôle du charbon lui-même n'est pas négligeable dans une longue cémentation : le charbon de sucre et le diamant peuvent cémenter, d'après M. Marguerite. Seul, le charbon, devenu très-cohésif par une forte calcination, a perdu la faculté de cémenter : il ne se combine

plus au fer qu'à une température voisine de la fusion de ce métal.

La présence constante d'une très-petite quantité d'azote soit dans le fer soumis à la cémentation, soit dans la fonte soumise à l'affinage, n'est pas nécessaire à la constitution de l'acier, et n'est pas même indispensable à l'aciération, ainsi qu'une belle expérience de M. Fremy a permis de le prouver. En effet, ce chimiste ayant fait voir que l'hydrogène pur et sec chasse complètement l'azote du fer, de la fonte et de l'acier à l'état d'ammoniaque, M. Caron a pu constater que l'acier, débarrassé des traces d'azote qu'on y rencontre presque toujours, ne perd aucune de ses propriétés caractéristiques, et que le fer privé d'azote se cimente dans un courant d'hydrogène proto-carboné pur. Enfin, M. Marguerite a réalisé des cémentations également sans azote par le carbone pur et par l'oxyde de carbone. La théorie qui fait de l'acier un azoto-carbone, introduite dans la

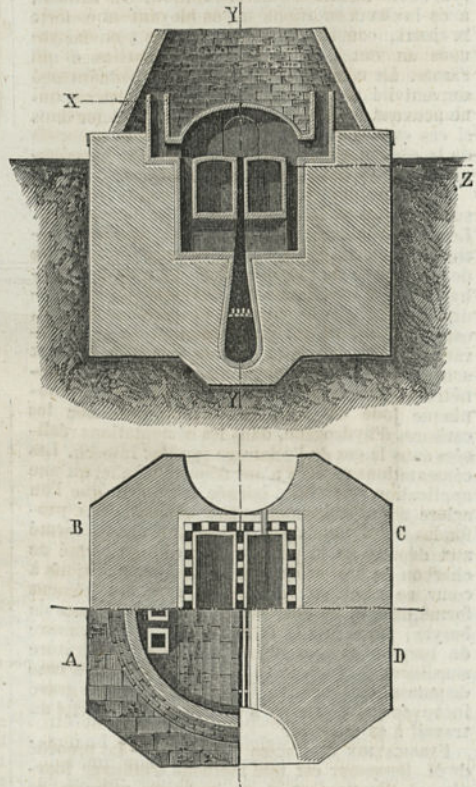


Fig. 4. — Four de cémentation.

science par Schaffhäutl, de Munich, ne résiste donc pas à l'épreuve des faits : elle fut d'ailleurs abandonnée par son auteur lui-même. Il reste à demander à l'expérience la solution de la question suivante : Les fontes et les fers aciéreux sont-ils plus riches en azote que les fers et les fontes avec lesquels on ne peut faire de bons aciers ? L'azote constaté qualitativement dans ces produits par la belle expérience de M. Fremy a été dosé par MM. Marchand, Caron, Bouis, Bous-singault, Rammelsberg. Les recherches docimastiques de ces savants montrent que la fonte contient plus d'azote que le fer et le fer plus que l'acier ; que les fontes et les fers français en contiennent plus que les fontes à acier et les fers de



Suède, et que les fontes lamelleuses les plus propres à la fabrication de l'acier n'en contiennent pas. Il est donc certain que l'azote n'est ni aciérifiant, ni indispensable pour transporter le carbone dans l'intérieur des barreaux de fer soumis à la cémentation.

Les beaux travaux de M. Caron sur l'aciération permettent d'apprécier l'importance relative des différents agents de la carburation du fer dans la trempe en paquet et même dans les caisses de cémentation. En effet, en mettant hors de doute que le fer chauffé avec du charbon sans alcali et sans azote, ou sans l'un de ces deux corps, ne s'assimile que des quantités très-faibles de carbone, et en restituant au ciment épuisé toute son énergie primitive en y ajoutant l'alcali qu'il a perdu, M. Caron montre que les circonstances d'une bonne cémentation industrielle se trouvent être celles qui permettent la formation des cyanures. D'après le même expérimentateur, la baryte et la strontiane peuvent suppléer les alcalis ; mais la chaux ne régénère pas un ciment épuisé : la chaux, comme on sait, ne forme pas de cyanure au rouge en présence du charbon et de l'azote. Le ciment doit donc vraisemblablement son activité aux cyanures alcalins ou terreux qui ne peuvent manquer de s'y produire, et partant, si ces cyanures ne sont pas les agents exclusifs de la cémentation industrielle, ils sont certainement de beaucoup les plus énergiques.

La nature des cyanures n'est pas sans influence sur le temps et la profondeur de la cémentation. Les cémentations superficielles et rapides s'obtiennent en employant pour ciment un mélange de charbon et de savate brûlée : ici c'est le cyanhydrate d'ammoniaque qui cimente. Ce cyanhydrate, ainsi que le constate l'expérience directe, est un des agents les plus puissants de la carburation du fer, mais sa grande volatilité rendant son action un peu éphémère, le carbone ne pénètre pas profondément. Le cyanhydrate d'ammoniaque joue un rôle, concurremment avec les carbures d'hydrogène, dans les cémentations réalisées dans le gaz de l'éclairage par Mac Intosh. Les cémentations rapides n'ont trouvé jusqu'ici qu'une application restreinte, bornée aux objets que l'on aciérait superficiellement. Les cémentations profondes s'obtiennent par le cyanure alcalin formé aux dépens de la potasse d'un ciment formé de charbon de bois et de suie<sup>(1)</sup>. Les cémentations à cœur se réalisent rapidement avec un ciment formé de 3 p. de charbon et 1 p. de carbonate de baryte, parce que la faible volatilité du cyanure de baryum permet d'opérer à une température sensiblement plus élevée qu'avec le ciment à base de potasse ou de soude. Ces mélanges ont le grave inconvénient d'exposer à sacrifier la régularité du travail à sa rapidité.

**FABRICATION DE L'ACIER BESSEMER.** — Le procédé de M. Bessemer est une méthode d'affinage fournissant directement et en quelques minutes de l'acier fondu par grandes masses. L'affinage s'exécute dans un appareil spécial, qui a reçu le nom de *convertisseur*, espèce de cornue à col très-court en tôle de fer garnie intérieurement d'un lut réfractaire *a, b, c, d*. Le fond de la cornue est occupé par une sorte de bouchon mobile *xx'* logé dans son intérieur des tuyères ou canaux en terre réfractaire de 1 centimètre de diamètre qui amènent le vent d'une bonne soufflerie sous une pression

(1) Le ciment de Réaumur (charbon de bois et sel marin) porté à une haute température dans des caisses perméables au gaz du foyer toujours chargés de vapeur d'eau, sera un ciment riche en soude, M. Fouqué ayant prouvé que le gaz aqueux décompose des quantités notables de sel marin en soude et acide chlorhydrique.

d'une atmosphère. Pour faciliter les manœuvres du chargement et de la coulée, cet appareil est mobile autour d'un axe *Z* passant par son centre de gravité. Le convertisseur, après avoir été porté au blanc, est rempli de fonte grise liquide et sa gueule est amenée sous une hotte en communication avec une cheminée pendant qu'on donne

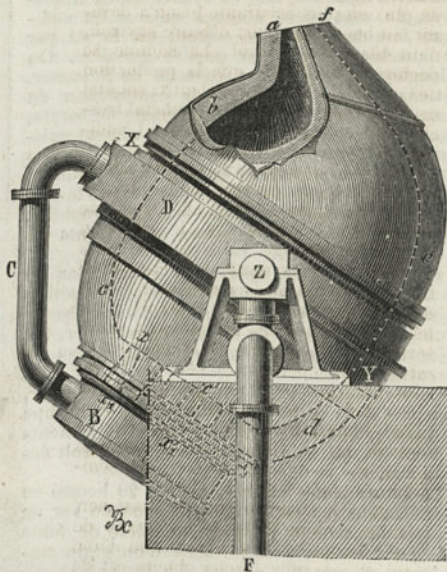


Fig. 5. — Convertisseur Bessemer.

le vent. Le bain de fonte, traversé alors sur une épaisseur de 50 à 60 centimètres par de nombreux filets d'air, fait entendre un clapotement sec qui se transforme en quelques minutes en un bouillonnement sourd, pendant que l'appareil émet une flamme dont l'aspect indique à un œil exercé les phases de la décarburation et le moment précis où la fonte est transformée en un fer suraffiné et brûlé. Ce produit transitoire obtenu, on supprime le vent et on ajoute au métal brûlé 7 % de son poids de fonte manganésifée préalablement fondue<sup>(1)</sup>. Cette addition de fonte produit un bouillonnement tumultueux de toute la masse liquide. On coule, au bout de quelques secondes, le mélange dans une poche de fonderie qui sert à distribuer le métal dans des moules.

Les fontes grises qu'on affine par ce procédé doivent renfermer 5 % environ de carbone et 2 % de silicium et, au maximum, 0,04 % de soufre. Leur teneur en manganèse ne doit pas dépasser 1 % si l'on veut éviter les explosions qui accompagnent souvent un affinage tumultueux. La fonte d'addition est une fonte blanche miroitante renfermant 5 % de carbone, 0,5 % de silicium et de 5 à 10 % de manganèse. Ces fontes, au prix moyen de 18 fr. les 100 kilog., fournissent un acier Bessemer brut à 30 fr. les 100 kilog. Le déchet est d'environ 15 % et chaque 1000 kilog. de fonte exige, par minute, l'injection de 14 mètres cubes d'air pris à 15° et à la pression normale de 0,760.

Au début de l'affinage Bessemer le silicium et le manganèse sont les principaux aliments de la combustion qui s'établit au sein de la masse de

(1) En Suède on arrête l'affinage lorsque la fonte est arrivée au degré voulu de décarburation.



fonte grise incandescente; mais, après quelques minutes, le carbone et le fer sont en pleine combustion, soit directement, soit indirectement, comme dans toutes les méthodes d'affinage. La température s'élève rapidement et l'oxyde de carbone, produit en abondance, vient brûler à la gueule du convertisseur, d'abord avec une flamme rougeâtre, puis de plus en plus éclairante jusqu'à devenir, au bout d'un quart d'heure environ, d'un blanc éblouissant. La flamme se déchire et tombe dès que la production de l'oxyde de carbone se ralentit: cet état de la flamme coïncide avec un métal très-chaud et chargé d'oxyde de fer. L'addition de la fonte miroitante faite à ce moment réduit l'oxyde de fer, recarburé le fer dans une proportion connue, et par son manganèse donne au laitier une grande fluidité et entraîne le soufre en se scorifiant. Malgré l'abaissement de la température déterminé par cette addition, nous avons pu constater dans l'usine de MM. Petin et Gaudet, à Assailly, que le métal Bessemer, au moment où il sort du convertisseur, est à une température bien supérieure à celle de la fusion des aciers doux: le jet métallique apporte à la rétine l'impression d'un blanc éblouissant possédant cette nuance violette que M. H. Sainte-Claire Deville a signalée comme le caractère des températures supérieures à 1800°.

L'affinage pneumatique de Bessemer, installé comme à Assailly, permet de couler des pièces de 1 mètre cube d'une manière courante. L'acier obtenu est de composition constante, homogène et exempt de soufflures; il tient bien au feu et présente une soudabilité plus grande que les aciers fondus ordinaires.

FABRICATION DE L'ACIER WOOTZ. — On le fabrique par fusion dans les Indes orientales: il possède des qualités qui le rendent préférable à tout autre acier. Le tungstène et le chrome seraient, d'après quelques savants, les métaux auxquels cet acier devrait ses propriétés. Faraday a constaté que lorsqu'on chauffe de la fonte très-carburée intimement mélangée avec de l'alumine, pendant longtemps, à la température de la fusion du fer, l'on obtient un culot renfermant de l'aluminium qui ressemble au wootz et se damasque sous l'influence des acides, comme l'acier indou. On se procure également cet acier en fondant 100 p. de fer doux avec 2 p. de noir de fumée. Cette fusion du fer et du charbon est pratiquée dans quelques usines pour fabriquer des aciers fondus: le fer est alors chauffé avec 1 à 2 % de charbon de bois et 1 % de bioxyde de manganèse. Dans cette fabrication de l'acier fondu, on a remplacé avec avantage le charbon et le bioxyde de manganèse par de la fonte miroitante manganésifère. Depuis que l'on fond des aciers doux d'une manière courante, ce dernier mode de génération de l'acier s'est beaucoup répandu.

DE LA FUSION DE L'ACIER. — La fusion de l'acier s'effectue dans des creusets ou au four à réverbère.

Les creusets à fondre l'acier exigent des soins extrêmes dans leur fabrication: ils ne doivent être recuits qu'après avoir séjourné au moins six semaines dans un séchoir. Ces creusets ont 20 cent. de diamètre et 50 à 60 cent. de hauteur; ils peuvent contenir de 20 à 40 kilog. d'acier. On les chauffe à la houille ou au coke: à la houille ils font 5 à 6 coulées, au coke ils ne font que 3 coulées. La charge formée de 20 kilog. d'acier cassé en fragments est introduite dans les creu-

sets (1) lorsqu'ils commencent à se ramollir par la haute température développée dans le four. Un four chauffé au coke, contenant 2 ou 4 creusets, peut faire 3 coulées en 12 heures. Un four chauffé

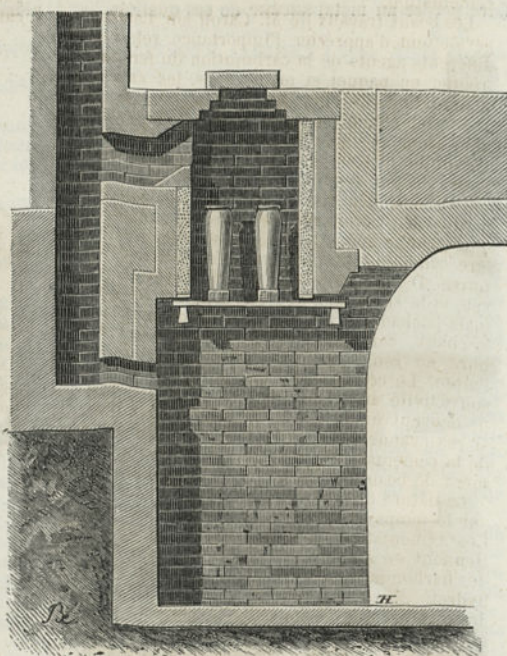


Fig. 6. — Fusion de l'acier au coke.

à la houille, contenant 9 creusets, peut, avec un chauffeur habile, faire 5 coulées en 24 heures.

La fusion de l'acier est amenée au point convenable pour la coulée lorsqu'une baguette d'acier, plongée rapidement dans le creuset, en sort sans étinceler. La coulée se fait en lingotières huilées ou mieux flambées à la flamme du goudron. Le poids des lingots peut varier depuis celui de l'acier contenu dans un creuset jusqu'à celui de l'acier fondu au même moment. On coule directement l'acier fondu des creusets dans la lingotière à moins que le lingot ne doive peser plus de 400 kilog.; lorsqu'on atteint ce poids, il est presque toujours préférable de se servir de la poche des fonderies de fonte. Dès que le lingot est coulé, on pose dessus un morceau de fonte qui entre exactement dans la lingotière. L'effet de cet obturateur est de solidifier la surface qu'il touche et d'empêcher par là les gaz de s'échapper en produisant un acier bulleux. Ce sont d'ailleurs les aciers doux dont la trempe modifie peu la dureté qui sont les plus sujets à être dépréciés par des cavités nombreuses. Les aciers bulleux sont, d'après M. Caron, ceux qui, comme les aciers doux, se solidifient à la température à laquelle l'oxyde de fer dissous dans l'acier peut produire de l'oxyde de carbone aux dépens du charbon de l'alliage. L'acier très-carburé et les fontes qui sont plus fusibles rochent avant la solidification et, par conséquent, ne présentent pas de soufflures.

La fusion de l'acier au four à réverbère s'ef-

(1) Dans les usines du bassin de la Loire on fabrique un acier recherché pour les limes et les outils tranchants en fondant l'acier dans des creusets avec 1 à 3 % de wolfram réduit.



fectue parfaitement, comme l'a montré M. Sudre, en préservant l'acier du contact de l'air par un laitier formé par du verre à bouteille ou des scories de haut fourneau au bois. La fusion de plusieurs tonnes d'acier s'opère sous ce laitier sans faire perdre au métal aucune de ses qualités.

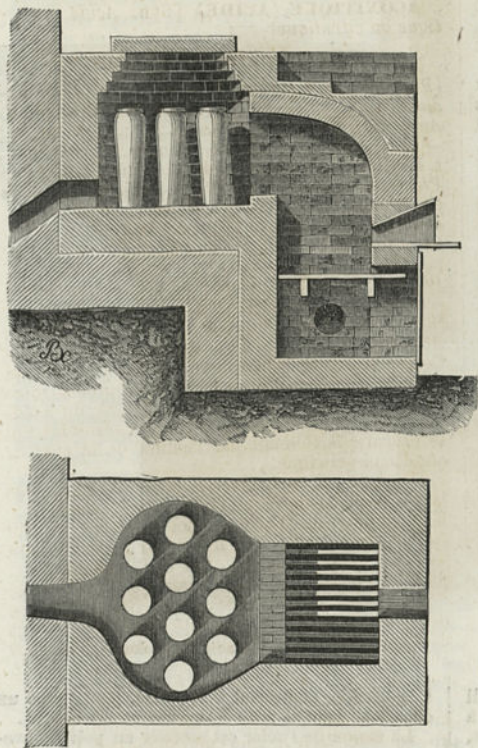
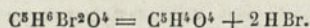


Fig. 7. — Fusion de l'acier à la houille.

L'acier fondu l'emporte sur les autres aciers en homogénéité, en dureté et en finesse; mais il ne peut être travaillé sans se détériorer que par des ouvriers exercés, et encore aujourd'hui son prix est fort élevé. Les aciers naturels, puddlés et cémentés, sont indistinctement soumis à la fusion. Les lingots d'acier sont étirés en barres minces au moyen du marteau; un ou deux étirages successifs suffisent pour faire acquérir à l'acier fondu la finesse de grain requise pour toutes les applications: il porte, ainsi préparé, le nom d'acier fondu étiré.

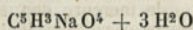
**ACONIQUE (ACIDE),**  $C^5H^4O^4$ . — Lorsqu'on neutralise par la soude une solution d'acide bibromopyrotartrique, et qu'on porte la liqueur à l'ébullition, elle prend une réaction acide. En saturant pendant l'ébullition par le carbonate de sodium, de manière à avoir 3 molécules d'hydrate de sodium pour 1 molécule d'acide bibromopyrotartrique, on obtient, par le refroidissement de la solution concentrée, des cristaux d'aconate de sodium.

On sépare l'acide aconique par l'addition de l'acide chlorhydrique au sel de sodium. Il est cristallisable et très-soluble dans l'eau. Il prend naissance en vertu de la réaction suivante :



L'aconate de sodium est très-soluble dans l'eau;

il cristallise en tables rhomboïdales; il s'effleurit lentement à l'air sec. Il renferme



[Kekulé, 1861, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, supplém., t. I, n° 3. — *Répert. de Chim. pure*, 1862, p. 305].

**ACONITINE,**  $C^{30}H^{47}AzO^7$ . — M. Hep, le premier, a retiré de l'aconit napel (*Aconitum napellus*, famille des Renonculacées) un alcaloïde d'apparence cristalline, doué de propriétés vénéneuses énergiques et auquel il a donné le nom d'aconitine [*Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. VII, p. 269]. D'autres chimistes, tels que Vauquelin, Braconnot, Marson, Hottot, T. et H. Smith, etc., ont fait aussi des recherches chimiques sur cette plante. Ainsi, M. Marson en a extrait une substance cristallisée pour laquelle il a proposé le nom de napelline [*Ann. de Poggend.*, t. XLII, p. 175]. Plus tard, par des études chimiques et physiologiques sur le même sujet, le docteur Hottot fit voir : 1° que l'aconitine de M. Hep possède toutes les propriétés toxiques de l'aconit, mais qu'elle est une substance incristallisable; 2° que la napelline de M. Marson est un principe bien cristallisé, jouissant aussi de propriétés toxiques, mais à un degré bien moindre que l'aconitine [*Journ. de Pharm. et de Chim.*, t. XLIV, p. 130, et t. XLV, p. 304, 3<sup>e</sup> sér.].

Enfin, MM. T. et H. Smith ont retiré de l'aconit un principe cristallin qu'ils ont fait connaître sous le nom d'aconelline, et qui, par ses propriétés, se rapprocherait de la narcotine [*Journ. de Pharm. et de Chim.*, t. I, p. 142, 4<sup>e</sup> sér.]. Comme elle, en effet, elle se colore en rouge lorsqu'on la met en contact avec de l'acide sulfurique contenant de petites quantités d'acide azotique. Elle paraîtrait privée de propriétés toxiques. 0,30 centig. donnés à un chat ont été sans effet sur lui. — Pour la préparation de l'aconelline, voir à la fin de l'article.

En résumé, l'aconit napel contiendrait :

1° L'ACONITINE, matière pulvérulente et incristallisable douée des propriétés les plus énergiques de la plante.

2° LA NAPELLINE, substance cristalline possédant aussi des propriétés toxiques, mais moins énergiques que celles de l'aconitine.

3° L'ACONELLINE, matière cristallisable, paraissant privée de l'action toxique de l'aconit.

L'aconitine pure se présente sous la forme d'une poudre blanche très-légère, contenant 20 pour 100 d'eau; chauffée à 85°, elle perd son eau d'hydratation et devient anhydre; dans cet état, elle offre alors l'aspect d'une masse résineuse de couleur ambrée; à 120°, elle brunît; à 140°, elle se volatilise en se décomposant en grande partie. Elle n'a pas d'odeur, mais elle possède une amertume et une acreté persistantes.

L'aconitine est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, dont elle exige environ 50 parties pour se dissoudre; cette solution ramène au bleu le papier de tournesol rougi par un acide. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide azotique dissout l'aconitine sans la colorer.

L'acide sulfurique à chaud la colore d'abord en jaune, puis en rouge violacé.

Cet alcaloïde sature les acides et forme avec eux des sels incristallisables, non déliquescents, solubles dans l'eau et dans l'alcool, et peu étudiés jusqu'à présent.

Le tannin donne avec leur solution un précipité abondant.

La teinture d'iode, l'iode ioduré de potas-



sium forment un précipité couleur kermès; ce dernier réactif, d'après le docteur Hottot, paraît être son meilleur antidote.

Le bichlorure de mercure donne un précipité blanc cailléboté assez soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque et l'acide chlorhydrique.

Le chlorure d'or, un précipité jaunâtre, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Le sulfocyanure de potassium, un précipité blanc.

L'acide picrique, un précipité jaune insoluble dans l'ammoniaque.

Le chlorhydrate d'aconitine s'obtient en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique sur la base chauffée à 100°; d'après le dosage du chlore, ce sel semble renfermer  $C^{30}H^{47}AzO^7$  (2 HCl).

L'iodeure double de mercure et de potassium forme un précipité blanc jaunâtre cailléboté.

Le bichlorure de platine, le phosphate de soude ne forment pas de précipité dans la solution des sels d'aconitine.

Différents procédés ont été indiqués pour isoler l'aconitine. Voici celui que M. le docteur Hottot a employé, et qui doit être suivi de préférence, parce qu'on isole par ce moyen un principe qui renferme les propriétés les plus énergiques de l'aconitine.

On prend la racine d'aconit réduite en poudre et on la fait macérer pendant huit jours dans l'alcool à 85°; la teinture filtrée est ensuite distillée au bain-marie. Le solum aqueux est alors mélangé avec une quantité suffisante de chaux éteinte et agitée de temps en temps; la solution filtrée de nouveau et précipitée par un très-léger excès d'acide sulfurique est évaporée en consistance sirupeuse. On ajoute enfin au produit de l'évaporation deux ou trois fois son poids d'eau; on laisse reposer afin d'enlever une huile verte solidifiable à 20° qui vient surnager sur le liquide, puis on se débarrasse des dernières portions de cette huile en versant le tout sur un filtre mouillé. On ajoute de l'ammoniaque dans la liqueur filtrée, et on la porte à l'ébullition pour chasser l'excès d'alcali volatil et rassembler le précipité qui est recueilli sur un filtre; enfin ce précipité est lavé, séché et traité par de l'éther pur.

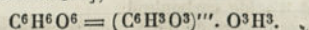
Ce précipité est un mélange d'aconitine et de matière résinoïde, peu soluble dans l'éther. La solution éthérée, filtrée, abandonnée à l'évaporation spontanée, laisse l'aconitine encore impure. Pour obtenir l'alcaloïde à l'état de pureté parfaite, il faut le dissoudre de nouveau dans l'acide sulfurique dilué, le précipiter par l'ammoniaque, faire bouillir, recueillir le précipité, le laver, le sécher et le traiter encore par l'éther. En répétant ce traitement deux ou trois fois, et en ayant la précaution au dernier traitement de ne verser l'ammoniaque que goutte à goutte, afin de pouvoir séparer le premier précipité encore coloré, on finit par obtenir de l'aconitine blanche, amorphe et très-pure. Par ce procédé, 10 kilog. de racine d'aconit donnent en moyenne 4 à 6 grammes d'aconitine.

L'aconelline de MM. T. et H. Smith s'obtient en suivant le procédé qui vient d'être indiqué plus haut, seulement au lieu d'employer l'ammoniaque pour neutraliser la liqueur acide, on se sert de carbonate de sodium, en ayant soin de ne pas neutraliser complètement la liqueur; il faut qu'elle ait une légère réaction acide. Dans ces conditions, l'aconitine reste en solution et l'aconelline cristallise au bout d'un jour ou deux sur les parois du vase.

L'aconitine est un poison violent; elle irrite fortement les muqueuses et détermine la dilatation de la pupille. Prise à doses convenables, elle agit comme un sédatif puissant; on l'emploie pour combattre les douleurs nerveuses, le rhu-

matisme articulaire aigu. Elle rend encore des services dans certaines maladies des oreilles, en rétablissant promptement la sécrétion du cérumen. Elle est ordinairement prescrite sous forme de granules, qui contiennent 0,0002 d'aconitine. D'après le docteur Hottot, la dose peut être élevée progressivement jusqu'à 0,003 au maximum dans les vingt-quatre heures. E. C.

**ACONITIQUE (ACIDE)** [Syn. *Acide équisétique ou citridique*],



[Peschier, 1820, *Journ. der Pharm. v. Trommsdorff*, t. V, 1, 93; t. VIII, p. 266. — Braconnot, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (2), t. XIX, p. 10. — Buchner, *Repert. f. d. Pharm. v. Buchner*, t. LXIII, p. 145. — Regnault, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (2), t. LXII, p. 268. — Crasso, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. I, p. 311. — Baup., *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XXX, p. 312. — Pébal, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XLVII, p. 379. — Wichelhaus, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXXXII, p. 61, oct. 64, et *Bull. de la Soc. chim.*, 1865, t. III, p. 72. — Marchand, *Journ. für prakt. Chem.*, t. XX, p. 319. — Wicke, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. XC, p. 98.] — Cet acide a été trouvé dans le suc d'*Aconitum napellus*, dans certaines espèces de prêles (*equisetum*), et dans les parties herbacées du pied-d'alouette des champs (*Delphinium consolida*). On le prépare facilement par l'action de la chaleur sur l'acide citrique.

*Préparation.* — 1. *Avec l'aconit.* — Le suc de la plante, concentré au bain-marie, abandonné de l'aconitate de chaux. Ce sel bien lavé à l'eau froide est décomposé par un carbonate alcalin. On sature l'excès de carbonate par de l'acide acétique, puis on précipite l'aconitate alcalin par l'acétate de plomb. L'aconitate de plomb ainsi formé est décomposé par l'hydrogène sulfuré; la solution est évaporée, reprise par l'éther et filtrée; puis on chasse l'éther et l'on reprend par l'eau; la solution aqueuse est évaporée dans le vide (Buchner).

2. *Avec les prêles.* — Les prêles omeilles au moment de la floraison sont hachées, puis pilées dans un mortier. Le suc exprimé est porté à l'ébullition, filtré, saturé par un alcali, puis traité par l'acétate de baryum qui enlève les phosphates et sulfates, filtré et précipité par l'acétate de plomb; puis comme ci-dessus (Regnault).

3. *Avec l'acide citrique.* — On introduit dans une cornue de verre 70 à 80 grammes d'acide citrique cristallisé, et on chauffe en poussant la température très-vivement; il commence par se dégager de l'eau, puis on voit apparaître des nuages blancs formés en majeure partie d'acétone, et, peu après, on observe la formation de gouttes oléagineuses se condensant le long du col de la cornue; à ce moment, on arrête l'opération; on reprend le résidu par l'éther qui dissout l'acide aconitique. Par évaporation, on obtient l'acide assez pur. On l'obtient dans un état de pureté complet en reprenant le résidu huileux par cinq fois son poids d'alcool absolu et faisant passer dans la solution un courant d'acide chlorhydrique; dans ces conditions, il se forme un éther aconitique (il ne se forme pas d'éther citrique) qu'il suffit de précipiter par l'eau et de décomposer ensuite par une solution alcoolique de potasse. L'aconitate de potassium est transformé en sel de plomb, qui, décomposé par l'hydrogène sulfuré, donne une solution d'acide aconitique. Cette solution évaporée se prend en une masse cristalline feuilletée (Crasso).

*Propriétés.* — L'acide aconitique se dépose de sa solution éthérée à l'état d'une croûte mamelonnée; on n'en a pu déterminer la forme cristalline.

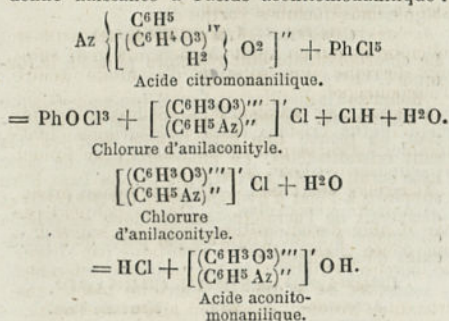
Il est facilement soluble dans l'eau, l'éther,





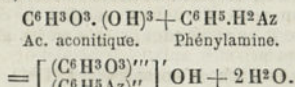


donne naissance à l'acide aconitomonanilique :

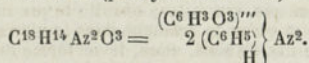


Le sel d'argent de l'acide aconitomonanilique se précipite à l'état de flocons rosés quand on ajoute du nitrate d'argent à de l'aconitomonanilate d'ammoniaque.

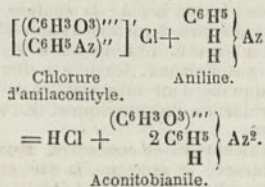
L'acide aconitomonanilique représente 1 molécule d'acide aconitique, plus 1 molécule de phénylamine, moins 2 molécules d'eau :



ACONITOBIANILE (phényl aconitimide) :



— On l'obtient en traitant le chlorure d'anilaconityle par l'aniline ou en chauffant l'acide aconitique à 130° avec de l'aniline, ou enfin en faisant réagir l'acide oxychlorocitrique sur l'aniline :



C'est un corps cristallisé en fines aiguilles d'un jaune clair, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

Traité par l'ammoniaque en vase clos, l'aconitobianile se dissout et est décomposé. L'acide chlorhydrique précipite de la solution des flocons incristallisables, insolubles dans l'eau, fort solubles dans l'alcool et l'ammoniaque.

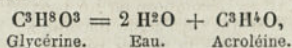
ACONITANILIDE. — Dans la préparation de l'aconitobianile par l'acide aconitique, on observe généralement la production d'un corps amorphe, insoluble dans l'eau, fort soluble dans l'alcool et qui paraît être l'aconitanilide. Ch. L.

ACONITYLE (CHLORURE D'). — Ce chlorure est probablement constitué par le liquide cerise foncé qu'a obtenu Pebal en traitant l'acide aconitique par le perchlorure de phosphore [*Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. XXVIII, p. 67]. Ce liquide, en effet, régénère l'acide aconitique quand on l'additionne d'eau.

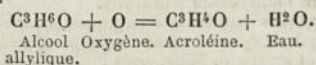
On obtient ce même chlorure en traitant l'acide citrique par le perchlorure de phosphore et maintenant longtemps la chaleur.

ACROLÉINE, C<sup>3</sup>H<sup>4</sup>O. [Syn. *Aldéhyde acrylique.*] — On a donné ce nom au corps qui se produit lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur la glycérine et les corps gras qui en dépendent. Il a été obtenu pour la première fois par Brandes en 1838 [*N. Archiv. de Brandes*, t. XV, p. 129];

c'est seulement en 1843 que Redtenbacher l'a préparé à l'état de pureté et analysé [*Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. XLVII, p. 114]. L'aldéhyde acrylique se forme soit par la déshydratation de la glycérine :



soit par l'oxydation de l'alcool allylique au moyen du noir de platine ou d'un mélange d'acide sulfurique et de dichromate de potasse [Cahours et Hofmann, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. L, p. 438] :



On a généralement recours, pour la préparer, à la déshydratation de la glycérine. A cet effet, on distille ce dernier corps dans une cornue très-spacieuse avec du bisulfate de potassium ou avec de l'anhydride phosphorique. L'anhydride phosphorique donne un produit plus pur, mais avec le bisulfate potassique il y a moins de mousse et la distillation est plus facile à conduire. Le produit distillé et recueilli dans un récipient bien refroidi contient, outre l'acroléine, des acides acrylique et sulfureux. On le fait digérer sur de l'oxyde de plomb. On le rectifie ensuite au bain-marie, puis on le dessèche sur du chlorure de calcium fondu, et on le distille de nouveau. Toutes ces distillations doivent être faites dans un courant d'anhydride carbonique pour éviter l'oxydation de l'aldéhyde acrylique. Il faut aussi conduire, dans une bonne cheminée, les vapeurs qui échappent à la condensation, parce qu'elles sont fort incommodes pour l'opérateur.

Hübner et Geuther, qui se sont occupés de la préparation de l'aldéhyde acrylique, admettent que, lorsqu'on opère au moyen du bisulfate potassique, la réaction s'exécute en deux phases [*Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXIV, p. 35. — *Repert. de Chim. pure*, 1860, p. 226]. Dans l'une il se formerait du sulfoglycérate de potassium et de l'eau, puis dans la seconde le glycérosulfate se décomposerait avec production d'acroléine.

L'acroléine pure est un liquide incolore, limpide et très-réfringent. Sa vapeur irrite si fortement les yeux et les organes respiratoires, qu'il suffit d'en répandre quelques gouttes dans un appartement pour en rendre l'atmosphère insupportable. Sa saveur est brûlante.

L'acroléine est plus légère que l'eau. Elle bout à 52°,4 suivant Hübner et Geuther. Sa densité de vapeur = 1,897. Elle est soluble dans 40 p. d'eau environ et beaucoup plus soluble dans l'alcool. Neutre au moment où elle vient d'être préparée, sa solution s'acidifie promptement au contact de l'air. L'acroléine brûle aisément avec une flamme blanche et lumineuse.

L'acroléine se conserve difficilement, même dans des vases fermés. Elle se transforme en une matière floconneuse nommée par Redtenbacher disacryle. Quelquefois aussi il se produit une substance résineuse, la résine disacrylique. Il arrive que l'acroléine se concrète immédiatement après avoir été préparée, et l'on n'évite même pas cette métamorphose en l'enfermant dans des tubes scellés à la lampe. La même transformation s'opère sous l'eau, mais alors le liquide se charge d'acide acrylique, d'acide formique et de beaucoup d'acide acétique.

Les alcalis caustiques transforment l'acroléine en substances résineuses analogues aux corps qui se forment lorsqu'on fait agir les mêmes agents sur l'aldéhyde ordinaire. Suivant Gerhardt, l'air intervient probablement dans leur production [*Traité de Chim. organique*, t. I, p. 781].

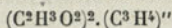


L'acroléine, comme l'aldéhyde, se combine directement avec l'ammoniaque en formant une substance blanche, cristalline, sans odeur.

Le chlore et le brome attaquent vivement l'acroléine. Il se produit des huiles pesantes ainsi que de l'acide chlorhydrique ou bromhydrique. A travers un tube chauffé au rouge l'acroléine se détruit avec formation d'hydrogènes carbonés et dépôt de charbon. Le perchlore de phosphore la convertit en dichlorure d'allylène et en un autre chlorure huileux qui paraît être isomérique avec ce dernier [Hübner et Geuther, *loc. cit.*]. L'acide sulfurique concentré la noircit en dégageant de l'anhydride sulfureux.

Les agents oxydants énergiques convertissent l'aldéhyde acrylique en un mélange d'acides formique et acétique. Mais, sous l'influence des oxydants moins énergiques, cette aldéhyde fixe seulement de l'oxygène et se convertit en acide acrylique. Elle réduit facilement l'oxyde d'argent. En présence de l'azotate de ce métal elle donne un précipité blanc qui paraît correspondre à la formule  $C^3H^3AgO$  [Gerhardt, *loc. cit.*]. Ce précipité se réduit à la longue et se transforme en acrylate argentique. On favorise cette dernière réaction par l'addition de quelques gouttes d'ammoniaque. L'argent devenu libre n'a pas l'aspect miroitant comme lorsque la réduction a lieu au moyen de l'aldéhyde ordinaire.

L'anhydride acétique se combine facilement avec l'acroléine en formant un diacétate

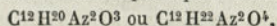


que Geuther et Hübner considèrent comme identique à tous les points de vue avec celui qui se forme lorsqu'on traite le bichlorure d'allylène par l'acétate d'argent. L'acroléine se combine avec le bisulfite de sodium.

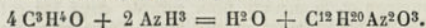
ACROLÉINE-AMMONIAQUE. [Hübner et Geuther, *loc. cit.* — Claus, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXXX (nouv. sér., t. LIV), p. 185, et *Bull. de la Soc. chim.*, 1864, t. II, p. 458.]

Préparation. — Hübner et Geuther obtiennent ce corps en faisant agir directement le gaz ammoniac sur l'acroléine dissoute dans l'alcool, et précipitant par l'éther. Claus préfère diriger les vapeurs d'acroléine produite par l'action du bisulfate de potassium sur la glycérine, dans de l'ammoniaque aqueuse. Il chasse ensuite l'excès d'ammoniaque par l'ébullition et précipite par l'alcool et l'éther.

L'acroléine-ammoniaque a pour formule



si on la considère à l'état d'hydrate d'ammonium. Elle se forme d'après l'équation :

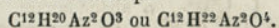


Acroléine, Ammoniaque, Eau. Acroléine-ammoniaque.

C'est un composé amorphe, blanc ou légèrement jaunâtre (Hübner et Geuther), jaune rougeâtre (Claus), soluble dans l'eau froide et l'alcool chaud, insoluble dans l'éther et peu soluble dans l'eau même bouillante. Il commence à se décomposer vers 100°. Les acides le transforment d'abord en une masse gélatineuse et le dissolvent ensuite en donnant des sels incristallisables; les alcalis le précipitent de ces solutions salines.

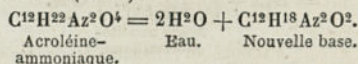
L'acroléine-ammoniaque se comporte donc comme une base. Son chlorhydrate aurait pour formule, d'après Claus,  $C^{12}H^{20}Az^2O^2Cl^2$ . Il dériverait de l'hydrate par la substitution de 2 Cl à 2 OH. Suivant Hübner et Geuther, le bichlorure de platine donnerait dans la solution chlorhydrique de l'acroléine-ammoniaque un précipité jaune qui, après dessiccation à 100°, répondrait à la formule  $C^{12}H^{22}Az^2O^2Cl^2.PtCl^4$ . Cette formule est peu probable. On ne voit pas, en effet, com-

ment un tel corps pourrait se former au moyen de l'acroléine-ammoniaque



Le chloroplatinate doit répondre plutôt à la formule  $C^{12}H^{20}Az^2O^2Cl^2.PtCl^4$ .

Soumise à la distillation, l'acroléine-ammoniaque se décompose. Parmi ses produits de décomposition, on trouve une base liquide dont les sels sont cristallisables. Le chloroplatinate de cette base serait  $C^{12}H^{16}Az^2O^2Cl^2.PtCl^4$ . La base libre supposée à l'état d'hydrate serait  $C^{12}H^{18}Az^2O^2$  et dériverait de l'acroléine-ammoniaque considérée elle-même à l'état d'hydrate par perte de 2 molécules d'eau (Claus) :



BISULFITE DE SODIUM ET D'ACROLÉINE. — On prépare ce corps en évaporant au bain-marie un mélange de bisulfite de sodium et d'aldéhyde acrylique dissous dans l'eau. C'est un liquide sirupeux d'où l'on ne peut ni séparer l'acroléine au moyen des carbonates alcalins, ni séparer l'acide sulfureux au moyen de l'acide sulfurique. Ce bisulfite ne ressemble donc en rien à ceux que fournissent les aldéhydes grasses ou les aldéhydes aromatiques.

CHLORHYDRATE D'ACROLÉINE,  $C^3H^3O, HCl$ . — Lorsqu'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux sec à travers de l'acroléine chauffée au bain-marie, qu'on lave ensuite le produit avec de l'eau et qu'on le dessèche dans le vide en présence de l'acide sulfurique, il se forme de petits cristaux veloutés qui fondent à 32° en une huile épaisse dont l'odeur rappelle celle de la graisse rance. Ces cristaux consistent en chlorhydrate d'acroléine. Ce corps ne se dissout pas dans l'eau; l'alcool et l'éther le dissolvent et l'abandonnent sous la forme d'une huile; la chaleur le transforme en acide chlorhydrique et acroléine; l'eau bouillante et les solutions alcalines étendues ne paraissent pas l'altérer. Chauffé à 100° avec de l'ammoniaque dans un tube scellé à la lampe, il donne du chlorure d'ammonium et de l'acroléine-ammoniaque.

L'acide chlorhydrique concentré, ainsi que les acides sulfurique et azotique, le décomposent en mettant l'acroléine en liberté. La solution alcoolique de chlorhydrate d'acroléine ne donne pas de combinaison avec le perchlore de platine et ne réduit pas sensiblement l'azotate d'argent en présence de l'ammoniaque.

L'acide iodhydrique se combine aussi avec l'acroléine. La combinaison s'accompagne même d'un sifflement comme lorsqu'on plonge du fer rouge dans l'eau. Le corps qui se produit est une résine insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, qui perd de l'iode quand on la chauffe et qui abandonne un peu d'iode au sulfure de carbone [Geuther et Cartmell, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXII, p. 1. *Répert. de Chim. pure*, 1860, p. 13].

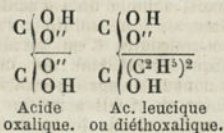
MÉTACROLÉINE. — Lorsqu'on décompose le chlorhydrate d'acroléine par l'hydrate de potassium et qu'on distille, il se produit une huile qui cristallise en petites aiguilles déliées et incolores isomériques et probablement polymériques avec l'acroléine; c'est à ce corps qu'on a donné le nom de métacroléine. La métacroléine a une saveur fraîche et une arrière-saveur brûlante. Elle fond à 50° et se solidifie à 45°. Elle émet déjà des vapeurs avant de fondre, aussi peut-on facilement la distiller avec l'eau. La chaleur la convertit en acroléine; avec l'acide chlorhydrique elle régénère le chlorhydrate qui a servi à la préparer; avec l'acide iodhydrique elle fournit un iodhydrate qui cristallise à la température ordinaire après avoir été bien lavé, et qui ressemble au chlorhydrate



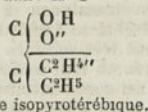




phosphore, soit par l'action de l'anhydride sulfurique :



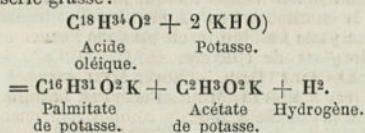
qui devient en perdant H<sup>2</sup>O



Ajoutons qu'en faisant bouillir le cyanure d'allyle avec la potasse alcoolique, M. Claus a réussi à préparer un acide isomère ou identique avec l'acide crotonique.

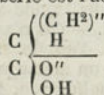
Les acides naturels de cette série sont susceptibles de s'unir à l'hydrogène naissant et de se transformer en acides saturés C<sup>n</sup>H<sup>2n</sup>O<sup>2</sup>. Il est probable que les acides artificiels se comporteraient de même.

Lorsqu'on les traite par la potasse fondue, les acides de cette série tant naturels qu'artificiels se décomposent avec dégagement d'hydrogène et se transforment en sels potassiques de deux acides de la série grasse :

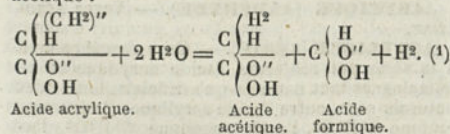


CONSTITUTION DES ACIDES DE LA SÉRIE ACRYLIQUE.

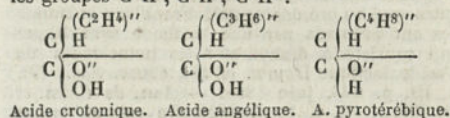
M. Frankland admet que ces acides renferment comme noyau une chaîne de deux atomes de carbone qui ont échangé entre eux une atomicité. Chacun d'eux conserve donc 3 atomicités libres qui sont saturées soit par de l'oxygène, soit par des groupes hydrocarbonés, soit par de l'oxydure. L'acide le plus simple de la série est l'acide acrylique :



En se dédoublant, sous l'influence de la potasse fondue, il se convertit en acide acétique et en acide formique, réaction qui s'opère par l'oxydation de la chaîne latérale CH<sup>2</sup> qui devient acide formique, et par le remplacement de CH<sup>2</sup> par H<sup>2</sup> dans la chaîne principale qui devient ainsi acide acétique :



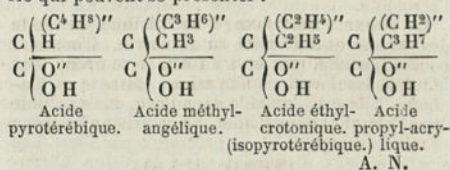
Dans les homologues supérieurs de l'acide acrylique, la chaîne latérale CH<sup>2</sup> est remplacée par les groupes C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>, C<sup>3</sup>H<sup>6</sup>, C<sup>4</sup>H<sup>8</sup> :



(1) Il est bien entendu que l'eau représente ici théoriquement l'hydrate de potassium, et les acides les sels de potassium.

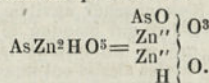
Ce sont là les acides naturels. En se dédoublant sous l'influence de la potasse tous donnent de l'acide acétique, qui est produit comme dans le cas précédent par la substitution de H<sup>2</sup> à la chaîne latérale, tandis que celle-ci en s'annexant O<sup>2</sup> donne de l'acide acétique dans le cas de l'acide crotonique, de l'acide propionique dans le cas de l'acide angélique, et de l'acide valérique dans le cas de l'acide pyrotérébique.

Indépendamment de cette série d'acides naturels, M. Frankland en a d'artificiels, isomériques avec les précédents et qui se rattachent à ceux-ci par la substitution d'un radical C<sup>n</sup>H<sup>2n-1</sup> à l'hydrogène du premier atome de carbone. Les formules suivantes font comprendre quelques cas d'isomérisie qui peuvent se présenter :



**ACTINOTE.** — Voyez AMPHIBOLE.

**ADAMINE (Min.).** — Arséniate de zinc hydraté renfermant un peu de fer :



Cristaux violacés, ou grains cristallins d'un jaune de miel et d'un éclat vitreux, accompagnés d'émboïte, d'argent natif et de calcite, et venant de Chañarcillo (Chili).

**Caractères.** — Soluble dans les acides. Sur le charbon, fond en émettant une légère odeur arsenicale et en s'entourant d'une auréole blanche. Le globule devient cristallin en se solidifiant. Avec le borax, perle jaune à chaud, incolore à froid. Sur la lame de platine, avec de la soude, donne une fritte verdâtre.

Durété 3.5. Poussière blanche. Densité 4.33.

**Forme crist.** — Prismes rhomboïdaux droits de 91° 33'; a<sup>1</sup> a<sup>1</sup> = 107° 20'.

Clivages faciles a<sup>1</sup>.

Isomorphe avec l'olivénite et avec la libéthénite. F. et S.

**ADAMSITE (Min.).** — Variété de mica à deux axes écartés, de Derby en Vermont (États-Unis).

**ADINOLE (Min.).** — Pétersilix rouge de chair et translucide.

**ADIPIQUE (ACIDE), C<sup>6</sup>H<sup>10</sup>O<sup>4</sup>.** — [Laurent (1837), *Ann. de Chim. et de Phys.*, (2), t. LXVI, p. 166. — *Revue scientif.*, t. X, p. 126. — Bromeis, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. XXXV, p. 105. — Smith, *ibid.*, t. XLII, p. 252. — Gerhardt, *Revue scientif.*, t. XIII, p. 362. — Malaguti, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XVI, p. 84. — Wirz, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CIV, p. 257. — Crum-Brown, *ibid.*, t. CXXV, p. 19; *Bull. de la Soc. chim.*, 1863, p. 372.] — Cet acide est le cinquième terme de la série d'acides diatomiques et bibasiques dont l'acide oxalique est le premier terme. On l'obtient par l'oxydation de diverses matières grasses, telles que les graisses, le suif, la cire ou le blanc de baleine, et par la réduction de l'acide mucique.

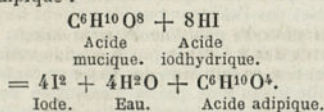
**Préparation.** — 1° Laurent et plus tard Malaguti ont obtenu l'acide adipique par l'oxydation des matières grasses citées plus haut. Malaguti conseille de faire bouillir du suif avec de l'acide azotique de concentration ordinaire, en cohobant le produit distillé jusqu'à ce qu'il ne reste plus de substance grasse dans l'appareil distillatoire et que le liquide donne des cristaux par le refroidissement. On évapore alors le liquide au bain-



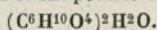
marie. La liqueur concentrée se prend en une masse cristalline. Cette masse est jetée sur un entonnoir, lavée d'abord avec de l'acide azotique concentré, ensuite avec de l'acide azotique étendu, et finalement avec de l'eau froide. On achève la purification du produit en le faisant cristalliser dans l'eau bouillante.

2° Wirz traite d'une manière analogue les acides gras de l'huile de noix de coco. Il se produit en même temps que l'acide adipique d'autres corps de la même série dont on le sépare par des cristallisations fractionnées.

3° M. Crum-Brown a obtenu l'acide adipique en chauffant pendant 20 heures à 140° dans un tube scellé à la lampe, un mélange d'acide mucique, d'acide iodhydrique et de phosphore. En ouvrant les tubes il s'est dégagé de l'anhydride carbonique. Le liquide a été saturé par le carbonate de plomb, puis filtré; on a ensuite décomposé les liqueurs par l'acide sulfhydrique, filtré et évaporé. Il s'est déposé, dans ces conditions, une petite quantité de cristaux que l'on a reconnus être de l'acide adipique :



**Propriétés.** — L'acide adipique forme des tubercules radiés agglomérés. Ces cristaux sont souvent hémisphériques parce que, le plus souvent cet acide cristallisant à la surface de la solution, la surface de chaque cristal reste aplatie, tandis que la partie inférieure s'arrondit. Desséchés à 100°, ils renferment suivant Wirz de l'eau de cristallisation et ont pour formule :



L'acide adipique se dissout très-bien à chaud dans l'alcool, l'éther et l'eau. Ce dernier liquide à 18° dissout 7,73 p. d'acide cristallisé. Mais si on le sature à l'ébullition et qu'on le laisse ensuite refroidir, il en retient 8,61 p. à la même température de 18° (Wirz).

Le point de fusion de l'acide adipique est mal connu. Suivant Laurent et Malaguti, il serait situé à 130°, suivant Wirz à 140°, et suivant Bromeis et Crum-Brown, à 145°. — L'acide adipique distille sans altération et se sublime sous forme de barbes de plumes. Fondu avec de la potasse, il dégage de l'hydrogène sans se colorer et donne un sel d'où l'acide sulfurique expulse un acide volatil qui a l'odeur de la sueur (Gerhardt).

**ADIPATES MÉTALLIQUES.** — L'adipate ammonique cristallise en aiguilles. Les chlorures de baryum, de strontium et de calcium; les sulfates de magnésium, de manganèse, de nickel et de cadmium et l'azotate de cuivre et de plomb ne troublent pas la dissolution de ce sel. Ce caractère permet de distinguer l'acide adipique de l'acide pimélique, ce dernier étant précipité par les sels solubles de cuivre et de plomb. L'adipate d'ammonium précipite le perchlorure de fer en rouge briqueté.

L'adipate de baryum desséché avec de l'acide sulfurique se présente en masses blanches, opaques et anhydres.

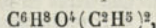
L'adipate de strontium,  $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^4\text{Sr}'' + 3\text{aq.}$ , se précipite en aiguilles microscopiques, par l'addition de l'alcool à un mélange d'adipate ammonique et de chlorure de strontium.

L'adipate de calcium,  $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^4\text{Ca}'' + 2\text{aq.}$ , se précipite comme le sel de strontium.

Le sel de plomb renferme 56,16 de plomb métallique.

Le sel d'argent est un précipité blanc.

ETHER ADIPIQUE. — L'adipate d'éthyle,



le seul éther adipique connu, a été préparé par Malaguti par l'action d'un courant d'acide chlorhydrique sec sur une solution d'acide adipique dans l'alcool concentré. C'est une matière huileuse un peu ambrée dont l'odeur rappelle la pomme de reinette et dont la saveur est amère et caustique. Sa densité est de 1,001 à 20° 5; il bout à 230° en s'altérant. Les alcalis le saponifient aisément. Le chlore l'attaque avec dégagement d'acide chlorhydrique et le transforme à la longue en une masse qui présente la consistance de la térébenthine (Malaguti). A. N.

**ADIPOCIRE.** — On a donné ce nom à une substance blanche qui se forme lorsque des matières animales se décomposent sous l'influence de l'humidité et à l'abri de l'air. L'analyse a montré que l'adipocire est un mélange de margarates d'ammonium, de potassium et de calcium.

**ADULAIRE.** — Voyez ORTHOSE.

**EDELFORSE.** (Min.) [Syn. *Edelforsite*, Kobbell.] — Silicate de chaux renfermant un peu de magnésie, d'alumine et d'oxyde de fer  $\text{Ca}^2\text{Si}^2\text{O}^8(?)$ . Masses compactes ou fibreuses, translucides, blanches et brillantes.

**Caractères.** — Fait gelée avec les acides. Fond au chalumeau en un verre incolore. Dureté 5,5. Densité 2,58.

**EDELFORSITE.** (Retzius.) — Substance rouge d'Edelfors (Suède), se rapportant probablement à la stilbite ou à la Laumonite.

**EGIRINE.** (Min.), ou plus correctement OEGIRINE. — Variété de pyroxène.

**AÉROLITHES.** — Voyez MÉTÉORITES.

**ÆSCHYNITE.** (Min.) [Berzelius, *Jahresb.*, t. IX, p. 195.] — Substance de composition encore mal déterminée, analysée par Hartwall [Berzelius, *Jahresb.*, t. XXV, p. 371] et par Hermann [Journ. für prakt. Chem., t. XXXI, p. 89, t. XXXVIII, p. 116, t. L, p. 170-193, t. LXVIII, p. 97]. Renferme les oxydes de titane, niobium, zirconium (?), cerium, fer, yttria, lanthane, calcium et une petite quantité d'eau et de fluor. Cristaux en prismes orthorhombiques presque noirs; translucides et d'un jaune foncé sous une faible épaisseur; d'un éclat résineux. Se trouve dans une roche granitoïde de Miask (Oural) accompagnée de zircon.

**Caractères.** — Dans le matras, donne de l'eau; dans le tube ouvert, des traces de fluor. Sur le charbon, se gonfle et prend une couleur jaune sans fondre. Avec le borax, forme un verre jaune foncé qui devient incolore à froid et rouge au feu de réduction en présence de l'étain.

Dureté 5-6. Poussière grise ou brun jaunâtre. Densité 4,9 à 5,14.

**Forme crist.** — Prisme orthorhombique:  $mm = 127^\circ 19'$ ;  $e^1 e^1 = 73^\circ 34'$ . Cliv.  $h^1$  tracas.

F. et S.

**AFFINAGE.** — Généralement *affinage* signifie purification, et l'on dit affinage du cuivre, affinage de la fonte, etc.; mais lorsque le mot affinage est employé seul, il s'applique principalement aux métaux précieux. C'est à ce dernier point de vue que nous consacrerons cet article, renvoyant aux mots cuivre, fonte, etc., la description des procédés à l'aide desquels on purifie ces divers corps.

L'affinage a essentiellement pour but de séparer l'or et l'argent des alliages, ou bien d'isoler l'or contenu en minime proportion dans l'argent ou réciproquement. Ainsi, la loi fixe le titre des matières d'or et d'argent en n'indiquant que le métal qui entre en plus forte proportion dans l'alliage. Les monnaies d'or, par exemple, étant à 0,900, les 0,100 restant peuvent ne pas contenir d'argent; de même les monnaies ou les ouvrages d'argent, à un titre déterminé, peuvent ne renfermer aucune trace d'or. Il y a donc tout intérêt à retirer des monnaies ou ouvrages d'or et d'argent



les faibles proportions d'argent ou d'or qui, dans ces alliages, ne sont comptés que comme ayant la valeur du cuivre. L'analyse des monnaies et médailles égyptiennes et même romaines prouve que les procédés d'affinage étaient inconnus des anciens; on employait souvent l'or et l'argent natifs à leur fabrication. A mesure qu'on s'éloigne de notre époque, on constate que les objets en argent renferment plus d'or et les objets en or plus d'argent. La séparation de ces métaux s'est d'autant mieux effectuée que les arts chimiques ont progressé. L'oxydation par la fusion prolongée au contact de l'air, la cémentation, le salpêtre, le soufre, le sulfure d'antimoine, le sublimé corrosif, etc., ont été mis en pratique pour séparer l'or de ses alliages avec les métaux oxydables. Quant à l'argent, on l'extrait au moyen du salpêtre ou de la coupellation; plus tard ces divers modes ont été remplacés par le *départ* au moyen de l'acide azotique; mais ce procédé, encore suivi de nos jours dans les laboratoires, ne pouvait utilement et économiquement être appliqué dans l'industrie lorsque les alliages ne contenaient pas plus de 2 à 3 millièmes d'or. En 1820 Dizé a proposé l'emploi de l'acide sulfurique pour l'affinage des métaux précieux.

L'art de l'affineur dépendait autrefois des hôtels monétaires et était une des prérogatives de la couronne. Divers édits, de 1689, 1692, 1721, 1757, etc., réglaient que les opérations de l'affinage ne pouvaient se pratiquer qu'en présence et sous l'inspection des officiers des hôtels monétaires, et cet état de choses dura jusqu'au moment où la loi du 19 brumaire an VI supprima la ferme des affinages et rendit libre l'exercice de cette profession.

Dans l'ancien procédé d'affinage, les alliages, amenés au titre convenable pour le *départ*, étaient grenillés et traités par l'acide azotique dans des vases en platine, en grès, ou dans des cornues en verre, lutées et chauffées au bain de sable; l'argent et le cuivre étaient dissous, l'or n'était pas attaqué; l'argent était ensuite réduit à l'état métallique par des lames de cuivre. Le prix élevé de l'acide azotique, sa perte inévitable, ont fait abandonner ce procédé, qui n'était adopté, il y a quelques années, que dans une seule usine en Angleterre.

Le procédé actuel, par l'acide sulfurique, a permis d'affiner avec avantage les anciennes matières d'or et d'argent qui se trouvent dans le commerce; car il suffit qu'un alliage d'or contienne 0,020 d'argent ou qu'un alliage d'argent et de cuivre renferme 0,0004 d'or pour affiner avec bénéfice.

Depuis la création des grands ateliers d'affinage, c'est-à-dire depuis 1825, on peut évaluer à plusieurs milliards l'argent aurifère qui a passé dans les affinages, et comme les anciennes monnaies d'argent renfermaient 0,001, 0,002 et jusqu'à 0,003 d'or, on voit que cette industrie chimique a accru la fortune publique de plusieurs centaines de millions. De nos jours on affine annuellement pour une somme de 400 à 500 millions provenant des piastres du Mexique ou du Pérou, des lingots arrivant de la Chine ou de la Cochinchine, des anciennes monnaies, de l'argent des mines d'Amérique ou des déchets d'orfèvrerie.

Le procédé d'affinage employé aujourd'hui repose sur ces faits : 1° que l'acide sulfurique concentré et chaud transforme l'argent et le cuivre en sulfates solubles, sans attaquer l'or; 2° que le sulfate d'argent est réduit par le cuivre à l'état d'argent métallique, en produisant du sulfate de cuivre.

L'alliage, avant de passer à l'affinage, est soumis à un essai indiquant sa composition; car s'il renferme trop d'or, tout l'argent n'est pas attaqué; s'il contient trop de cuivre, il produit du sulfate

de cuivre très-peu soluble dans l'acide sulfurique concentré. L'alliage le plus convenable pour ce traitement doit contenir de 0,800 à 0,950 d'argent et de 0,050 à 0,200 de cuivre et d'or. La proportion d'or ne peut dépasser sans inconvénient 0,200.

La première opération consiste donc à ramener, autant que possible, l'alliage dans les conditions que nous venons d'énoncer. Si l'alliage renferme trop de cuivre, on le grille au rouge sombre dans des fours particuliers et on le traite par de l'acide sulfurique étendu qui ne dissout que l'oxyde de cuivre; on l'enrichit ainsi de manière à élever le titre à 0,700 ou 0,800. Autrefois on fondait les alliages avec du salpêtre et on donnait à cette opération le nom de *poussée*.

L'alliage, obtenu dans des proportions convenables, est fondu et grenailié en le projetant dans des tonneaux remplis d'eau froide, au fond desquels se trouvent des vases en cuivre. Les grenailles égouttées sont desséchées et traitées par l'acide sulfurique concentré à 66°. Ajoutons, avant d'aller plus loin, que certains affineurs ne grenailient pas l'alliage et qu'ils traitent directement des lingots du poids de 30 à 35 kilogrammes. On emploie de 2 à 2 1/2 son poids d'acide sulfurique et l'opération se fait dans des vases en fonte. On fait bouillir jusqu'à ce que la dissolution de l'argent et du cuivre soit complète. Pendant la réaction il se forme du sulfate d'argent, du sulfate de cuivre, il se dégage de l'acide sulfureux et il distille de l'acide sulfurique. Ces acides sont recueillis dans des chambres de plomb de petite dimension; l'acide sulfurique se condense d'abord et l'acide sulfureux est transformé de nouveau en acide sulfurique par les procédés ordinaires; c'est du moins ce qui se pratique dans les usines bien installées.

Les vases en platine, qu'on avait substitués aux vases de fonte, sont maintenant abandonnés et exclusivement remplacés par la fonte.

Après la dissolution de l'argent et du cuivre on fait bouillir quelques instants le contenu de la chaudière avec de l'acide sulfurique à 58° et on laisse reposer. On décante dans des chaudières en plomb et, par l'addition d'eau, on amène la dissolution à 20° Baumé environ.

L'or est resté dans le vase sous forme de poudre noire; il est à l'état spongieux dans le cas où l'on agit directement sur les lingots sans les grenailier. Cet or, recueilli et lavé, est traité comme nous le verrons plus loin.

Dans la dissolution des sulfates on plonge des lames de cuivre et on fait circuler, dans des tubes en plomb, de la vapeur pour élever la température. L'argent se dépose à l'état métallique et il se forme du sulfate de cuivre; lorsque l'on a constaté, au moyen du chlorure de sodium, qu'il ne reste plus d'argent en dissolution, on détache l'argent métallique (appelé *chaux d'argent*), on le lave, on le sèche rapidement et on le comprime par la presse hydraulique; après l'avoir séché graduellement, on le fond et on le coule en lingots.

L'argent d'affinage ne contient que des traces impondérables d'or et 0,003 à 0,004 de cuivre; beaucoup de lingots d'affinage sont à 0,996 ou 0,998.

L'or en poudre, ou à l'état d'éponge, est ordinairement traité à deux reprises par de l'acide sulfurique concentré afin de lui enlever les dernières traces d'argent ou de cuivre; il est ensuite fondu seul ou avec l'addition de salpêtre. L'or d'affinage est habituellement au titre de 0,998, et on trouve beaucoup de lingots à 0,999.

La dissolution acide de sulfate de cuivre est évaporée dans des chaudières en plomb jusqu'à ce qu'elle marque 40° B. Il se dépose des cristaux de



sulfate de cuivre anhydre qu'on enlève; une nouvelle concentration fournit de nouveaux cristaux qu'on réunit aux premiers et qu'on fait recristalliser dans des vases revêtus de plomb.

Les cristaux ainsi purifiés et égouttés sont livrés au commerce. Dans le traitement des alliages par l'acide sulfurique on observe quelquefois la formation d'une poudre rouge qui n'est autre chose que du sulfite de protoxyde et de bioxyde de cuivre.

Des tarifs, déterminés par le gouvernement, indiquent les droits que l'on doit acquitter pour les frais d'affinage, lorsqu'on présente des alliages aux hôtels de monnaie; mais, dans l'industrie, ces droits sont discutés avec l'affineur et varient selon les circonstances et la concurrence. On peut cependant prendre pour point de départ que l'affinage de 1 kilogramme d'argent revient environ à 0<sup>f</sup>,90 ou 1 franc.

J. B.

**AFFINITÉ (Hist.).** — On appelle *affinité* la cause quelle qu'elle soit des combinaisons chimiques. Quand un mélange de chlore et d'hydrogène se transforme en acide chlorhydrique, il y a phénomène chimique, et l'on dit que l'*affinité* a réuni les deux corps primitifs en un composé unique; quand on plonge une lame de zinc dans du chlorure de cuivre, et quand celui-ci se transforme en chlorure de zinc pendant que le cuivre se dépose, on dit que l'*affinité* du zinc pour le chlore a vaincu l'*affinité* plus faible du cuivre pour ce métal. L'*affinité* est donc pour le chimiste quelque chose de déterminé et, jusqu'à un certain point, de susceptible de mesure; il sait, à la vérité, que dans les phénomènes chimiques les forces physiques interviennent d'une façon non douteuse, qu'il y a une grande part à faire, dans la réaction du chlore sur l'hydrogène, à la chaleur et à la lumière, ou dans la réduction du chlorure de cuivre par le zinc, à l'électricité; mais toujours est-il qu'il se croit en droit de distinguer dans ces différents cas *ce qui* porte l'hydrogène ou le cuivre sur le chlore de tout autre agent naturel, et c'est *cela* qu'il désigne sous le nom d'*affinité*.

Le mot a été introduit dans la science par les alchimistes. On le trouve pour la première fois dans la *Pyrosophia* de Barchusen, mais dans un sens plus rapproché de sa signification étymologique et par conséquent assez différent de celui qu'on lui attribue aujourd'hui. Vouant expliquer l'impossibilité où l'on se trouve d'isoler les quatre premiers principes qu'on admettait alors dans la constitution de tous les corps, Barchusen disait que ceux-ci se trouvaient toujours mélangés de quelque chose de terrestre ou d'une autre nature; « car ils ont entre eux une affinité étroite et réciproque qui fait que tel qu'on croyait avoir entièrement purgé de tel autre, finit par reprendre celui-ci sous l'influence d'une exposition prolongée à l'air, toujours riche en particules de tous genres (1). »

*Affinitas* était donc pour Barchusen *ce commun lien de parenté* qui existe entre les éléments et qui fait qu'ils se recherchent; et il n'y a pas aussi loin qu'on pourrait le croire de cette opinion à celle que se sont faite de l'*affinité* les chimistes du siècle suivant. On a admis pendant longtemps que la similitude de nature ou de propriétés des composants était une des conditions les plus favorables de la combinaison; Becher traduisant

(1) Restat et insuper admonendum, hæc quatuor a nobis jamjam recensita Principia, non esse tam simplicia neque tam pura, quantumvis optime deparata, quin non aliquid terrestre vel aliquid aliud ab eo possit separari; arctam enim et reciprocam inter se habent affinitatem, quod illud, quod a se separatim modo videbatur, tractu temporis ab aere ambiente, omnis generis particulis abundante, id sibi demum adisciscat; quapropter impossibile quid arbitror, inveniendum elementum quodpiam simplicissimum, quod non peregrinis heterogeneis gaudeat particulis.

la phrase d'Hippocrate, *ὁμοίον ἔρχεται πρὸς τὸ ὁμοίον*, disait que *les semblables saisissent plus volontiers leurs semblables*; l'école de Stahl soutenait ce principe à outrance, et Lavoisier lui-même dans son *Traité de Chimie* dit que les métaux, ayant de l'*affinité* pour l'oxygène, doivent s'unir entre eux, en vertu du principe, *quæ sunt eadem uni tertio sunt eadem inter se*. Nous n'avons pas besoin de démontrer le peu de généralité de ce principe qui, pour être applicable, suppose précisément que l'*affinité* soit un fait de similitude; car s'il est vrai que deux choses semblables à une troisième soient semblables entre elles, il n'est pas dit pour cela que deux choses différentes d'une troisième diffèrent entre elles de la même façon. Du reste, Bergman a fait justice de cette opinion bizarre en montrant que l'expérience lui donnait à chaque instant un démenti; l'on sait, en effet, que les sels ont moins d'*affinité* pour un excès de base ou d'acide que la base libre n'en a pour l'acide libre; et cependant, dans le premier cas, on est sûr, expérimentalement, d'avoir mis en présence des corps ayant un principe commun.

Mais revenons à Barchusen et à sa *Pyrosophia*; si nous n'y trouvons pas une définition satisfaisante de l'*affinité*, ce dont nous ne devons pas être surpris en lisant la date de l'ouvrage (1698), du moins y rencontrons-nous, au milieu des vœux alchimiques du temps, quelques expériences bien faites et quelques idées justes qui nous éclairent sur la valeur scientifique de l'homme. L'axiome premier, notamment, contient une explication très-nette et très-philosophique des phénomènes chimiques qui se manifestent par la voie sèche; le voici: Axioma I. *Non novas antehac non existentes producit ignis substantias; sed Principia corporum, mire inter se intricata, ab igne a se invicem separantur, vel separata, eodem auxiliante, variis modis tantum conjunguntur.* « Le feu ne crée rien, il ne produit pas de substances nouvelles; mais sous son influence le merveilleux assemblage d'éléments qui constitue les corps se détruit et ces éléments se séparent les uns des autres, ou simplement se *groupent* entre eux de diverses manières. »

Boerhaave, le célèbre médecin de Leyde, est le premier qui ait attribué la cause de la combinaison des corps à une force spéciale, c'est donc à lui qu'on doit réellement l'idée d'*affinité*. Voici ce qu'il dit à ce sujet. « Une observation journalière nous apprend que dans beaucoup de cas les particules du menstrue, après avoir agi comme dissolvant, s'unissent aux particules du corps dissous et forment ainsi un composé très-différent par ses propriétés des corps dont il dérive; telle est l'action de l'esprit de nitre sur le fer, de l'eau régale sur l'or. Dans ce dernier cas pourquoi les particules d'or, dix-huit fois plus denses que l'eau régale, ne se réunissent-elles pas au fond du vase? Ne voyez-vous pas clairement qu'il y a entre chaque particule d'or et chaque particule d'eau régale une force en vertu de laquelle elles se recherchent, s'unissent et se retiennent? Ne faut-il pas qu'il y ait une cause pour que les particules du menstrue, se séparant les unes des autres, aillent chercher les particules du corps à dissoudre plutôt que de rester dans leur état primitif? Et, la désagrégation une fois opérée par l'action dissolvante du menstrue, ne faut-il pas admettre une raison semblable, pour que les particules de ce menstrue et celles du corps dissous restent unies ensemble, plutôt que de se rechercher à leur tour entre elles, et de se réunir de nouveau selon l'*affinité* de leur nature en corps homogènes? (1) » Comme on le voit,

(1) Igitur causa certa hic requiritur, quæ efficit, ut particule dissolventis a se mutuo recedentes potius pe-



si l'idée d'affinité a été clairement définie par Boerhaave, le sens dans lequel il emploie le mot est singulièrement différent de celui qu'on lui donne à présent; l'affinité de Boerhaave fonctionne comme la *cohésion* de Berthollet. Voici en effet une phrase de la *Statique chimique*: « Le premier effet de l'affinité sur lequel je fixe l'attention, est celui qui produit la cohérence des parties qui entrent dans la composition d'un corps. C'est l'effet de l'affinité réciproque de ces parties que je distingue par le nom de force de *cohésion* et qui devient une force opposée à toutes celles qui tendent à faire entrer dans une autre combinaison les parties qu'elle tend au contraire à unir. » Berthollet procède plutôt de Boerhaave que de Lavoisier: ses idées et son style le montrent.

Pour Boerhaave, l'union des corps dissemblables, la véritable combinaison chimique est une espèce de mariage; lorsque l'acide nitrique dissout le fer, c'est moins une désagrégation violente qu'une union intime, cela provient plutôt de l'amour que de la haine: « *magis ex amore quam ex odio.* » Les circonstances mêmes qui accompagnent le phénomène servent à Boerhaave à continuer sa métaphore; l'effervescence, la chaleur, le bruit, la lumière qui se manifestent pendant les combinaisons sont comparables aux fêtes et à la joie qui accompagnent les noces. Il faut convenir avec M. Dumas qu'il y a quelque vérité dans cette image poétique, qui a le mérite de résumer les principaux caractères du phénomène chimique,—dissemblance des composants, manifestation de forces physiques au moment de la combinaison, union intime après celle-ci.

En même temps que Boerhaave développait ces idées dans son cours de Leyde, Geoffroy l'aîné publiait à Paris, la première table d'affinité sous le titre de: *Table des rapports observés entre les différentes substances.* C'est un recueil de listes comprenant les noms de divers corps, classés dans un ordre tel que le premier — celui qui occupe le haut de chaque colonne — est considéré comme ayant plus d'affinité pour le second que pour le troisième, pour celui-ci que pour le quatrième, et ainsi de suite. Il y a donc une idée nouvelle dans l'œuvre de Geoffroy. C'est l'idée de plus ou de moins appliquée à l'affinité; l'affinité est déjà une quantité, tous les efforts du XVIII<sup>e</sup> siècle vont tendre à lui trouver une mesure.

Mais en réalité que représentent ces tables? L'ordre de décomposition des sels d'un même acide par les différentes bases ou inversement; or cet ordre n'est constant que dans des circonstances identiques: il faut donc une infinité de tables,—une

tant illas materiæ dissolvendæ particulas, quam ut in antiqua statione maneant.

An non similis ratio existit, quum particulae solvendi, jam divisæ per virtutem solventis, sicque jam separatæ, potius maneant nunc unitæ illis menstrui partibus, per quas solutio facta fuit, quam ut iterum, post solutionem peractam, particulae solventes et solutæ denovo se affinitate suæ naturæ colligant in corpora homogenea? Oro vos, auditores, cum cura perpendite id quod dico, dignissima est cogitatione et memoria observatio...

Quotidianum habetur observatum quod particulae menstrui, postquam actione sua jam dissolverunt suum solvendum, tunc statim ita nectant suas particulas solventes ad particulas soluti, ut mox oriatur ex concretis his novum coalescens compositum, multum sæpe distans a natura simplicis, resoluti, corporis.

Dum aqua regia solvit subtipulum auri in liquorem flavum, partes auri dissolutæ manent unitæ partibus aquæ regis dissolventis, ut auri particulae, aqua regia decies et octies graviore, maneant suspensæ in aqua regia, neque in fundum delapsæ se colligant sub leviori aqua. Nonne evidenter cernitis hinc inter unamquamque auri et aquæ regis particulam, virtutem quamdam mutuan, qua auri pars illam, hæc vero auri particulam amat, unit, retinet? (Boerhaave, *Elem. chymicæ*, 1733.)

pour chaque circonstance particulière, si on veut qu'elles soient bonnes, ou sinon elles seront d'autant plus fautive qu'elles seront moins nombreuses.

C'est ce qui fait l'inexactitude flagrante des tables de Bergman; il voulut identifier les tables d'affinité correspondant à plus de six acides différents et ne réussit qu'à donner une liste également mauvaise pour les divers acides considérés. — Voici quelques colonnes de rapports prises dans les ouvrages qui eurent le plus de renommée.

## TABLES DES RAPPORTS (GEOFFROY).

## Acide vitriolique.

Principe huileux du soufre primitif.  
Sel alcali fixe.  
Sel alcali volatil.  
Terres.  
Fer.  
Cuivre.  
Argent.

## TABLES SYMBOLIQUES.

⊕ Acide vitriolique.	▽ Eau.
⊕ Phlogistique.	▽ Esprit de vin.
⊕ Sel alcali fixe.	⊖ Sel.
⊕ Sel alcali volatil.	
▽ Terre absorbante.	
⊕ Fer.	
⊕ Cuivre.	
⊕ Argent.	

## TABLES DE BERGMAN, éd. française, 1780.

Acide aérien (carbonique).      Acide du sucre (1) (oxalique).

La terre pesante pure.	La chaux.
La chaux pure.	La terre pesante.
L'alcali fixe végétal pur.	La magnésie.
L'alcali fixe minéral pur.	L'alcali fixe végétal.
La magnésie pure.	L'alcali fixe minéral.
L'alcali volatil pur.	L'alcali volatil.
Le zinc.	L'argile.
La manganèse.	
Le fer.	

## ATTRACTIONS ÉLECTIVES SIMPLES (BERGMAN). (1788.)

## Voie humide.

Acide vitriolique. Liste exactement pareille  
Baryte pure. pour les acides sulfureux, nitreux (nitrique),  
Potasse pure. nitreux phlogistique  
Soude pure. (nitreux), marin (chlorhydrique), marin déphlogistique (chlore),  
Chaux vive. et pour l'eau régale.  
Alcali volatil pur?  
Magnésie pure?  
Argile pure.

Chaux de zinc.  
— fer.  
— ...  
— cuivre.  
— ...  
— antimoine.  
— ...  
— mercure.  
— argent.  
— or.  
— platine.

Eau.  
Esprit de vin.

(1) « Il cède les *alcalis* aux acides vitriolique, nitreux marin, arsenical et phosphorique, la chaux à aucun, la terre pesante à l'acide vitriolique, la magnésie à l'acide spathique, l'argile aux acides vitriolique, nitreux et marin, l'argent et l'antimoine à l'acide marin, etc. »



ATTRACTIONS ÉLECTIVES DOUBLES (YOUNG).

Les dissolutions de deux sels étant mélangées, chaque base reste unie à l'acide qui s'en rapproche le plus dans la table.

<i>Acide sulfurique.</i>	<i>Acide sulfurique.</i>
Baryte.	Baryte.
Strontiane.	Potasse.
Chaux.	Soude.
Potasse.	Strontiane.
Soude.	Ammoniaque.
Mercure?	Magnésie (1).
Fer?	Alumine.
Magnésie.	Chaux.
Ammoniaque.	<i>Acide sulfureux.</i>
Alumine.	
Cuivre?	

*Acide muriatique.*

TABLE NUMÉRIQUE D'ATTRACTION (YOUNG).

*Acide oxalique.*

Chaux.....	9,60
Baryte.....	9,30
Strontiane.....	8,25
Magnésie.....	8,20
Potasse.....	6,50
Soude.....	6,45
Ammoniaque.....	6,11
Etc.	

Nous voyons par ces exemples le peu de portée scientifique de ces tables. Au point de vue de la théorie, elles ne nous apprennent rien sur l'affinité, puisque Berthollet a démontré qu'un acide faible déplaçait un acide fort, pourvu que l'insolubilité ou la volatilité du sel qu'il produit le mit à l'abri d'une réaction inverse. Au point de vue de la pratique, elles donnent des indications vagues et trop souvent fautives; l'on sait qu'une usine s'est montée pendant la Révolution pour fabriquer industriellement de la baryte afin de précipiter avec elle la soude du sel marin; réaction impossible, et qui pourtant était manifestement indiquée par la place que Bergman donnait à la baryte dans la liste correspondant à l'acide muriatique.

Cependant les tables d'affinité eurent le plus grand succès, chaque chimiste faisait la sienne; l'Académie des sciences ne leur reprochait guère que de supposer l'intervention d'une force attractive, singulière raison, au milieu de tant de bonnes, pour ne pas les adopter; on les modifiait de toutes les manières, on cherchait à y introduire l'élément numérique qui les aurait rendues parfaites; Lavoisier même donnait une table des affinités du principe oxygène, mais sans y attacher une grande importance et en faisant fort bien ressortir ce qu'il y avait d'illogique dans la plupart de ces listes. « Une telle table, dit-il, ne peut représenter des résultats vrais qu'à un certain degré de chaleur... Il en faudrait une pour chaque degré de thermomètre. Un second défaut est de ne faire entrer pour rien les effets de l'attraction de l'eau et peut-être de sa décomposition, dans les combinaisons par la voie humide. Une troisième imperfection est de ne pouvoir exprimer les variations qui surviennent dans la force attractive des molécules des corps, en raison des différents degrés de saturation; il y a certaines combinaisons pour lesquelles il y a deux ou trois degrés de saturation

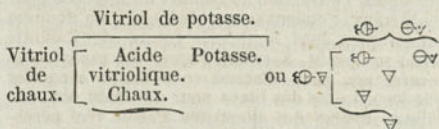
(1) « Il se forme un sel composé. A chaud la magnésie prime l'ammoniaque. »

marqués, d'autres pour lesquelles il y en a un plus grand nombre... » Remarquons en passant combien d'aperçus profonds l'on trouve dans cette phrase, comme dans presque toutes celles de son illustre auteur; qui donc, en 1782, pensait qu'une solution pût contenir de l'eau décomposée?

Bergman, l'auteur des tables qui furent le plus consultées, apporta dans la chimie les idées d'un astronome. En tant qu'observateur, il nous apparaît comme un des meilleurs chimistes de son temps, mais ses théories le mènent aux plus étranges conséquences. Frappé de ce fait que Newton avait pu résumer en une formule unique le mouvement de tous les corps célestes, il crut pouvoir ramener les attractions chimiques à un même degré de simplicité. Malheureusement, s'il est vrai que le plan de la nature est toujours simple, ce plan ne nous apparaît souvent que derrière des perturbations nombreuses qu'il faut savoir éliminer. Celui qui veut trouver la simplicité dès l'abord, qui cherche une loi approchée pour résumer les faits bruts et non débarrassés des circonstances accessoires, celui-là risque beaucoup de se laisser tromper par quelque rapprochement fortuit, de généraliser des idées qui ne sont pas susceptibles de généralisation, et de donner, en résumé, des phénomènes une explication peut-être simple mais inexacte. Tel est le sort de Bergman. Ce chimiste admettait qu'en général l'ordre des affinités est constant; c'est une opinion qui a pu se soutenir le jour où l'on a considéré l'affinité comme n'ayant qu'une part accessoire dans le phénomène du déplacement des différents corps les uns par les autres; mais, du temps de Bergman, alors qu'on attribuait ce déplacement à l'attraction élective seule, c'était une grave et déplorable erreur: déplorable surtout à ce point de vue qu'elle introduisait dans la science chimique une simplicité illusoire au mépris des faits les mieux observés, car s'il est vrai que l'ordre des affinités de bases pour l'acide sulfurique soit celui-ci: *baryte, potasse, argent*, il est impossible que ce tableau puisse servir à l'acide chlorhydrique, nitrique, etc. L'on voit que Bergman réagissait contre l'expérience lorsqu'elle lui donnait tort; il aurait fallu, disait-il, éviter certaines causes perturbatrices, comme l'élévation de température, etc., et il regardait les exceptions trop nombreuses à ses lois comme des irrégularités dont on aurait la cause dans la suite. Lorsque Berthollet découvrit cette cause, il s'aperçut qu'elle expliquait également bien non-seulement les exceptions, mais la règle elle-même.

Les imitateurs de Bergman voulurent couronner son œuvre en lui ajoutant l'élément numérique qui lui manquait; or, c'est la marque des théories fausses de ne pouvoir supporter l'introduction du calcul, et l'inconséquence des tables éclata bientôt dans tout son jour. Voici comment on s'y prit pour exprimer les affinités par des nombres.

Bergman figurait ainsi les décompositions :



Ce schema revenant à celui-ci :

{ Avant : Vitriol de chaux et potasse en solution.  
Après : Vitriol de potasse en solution et chaux précipitée.

Il exprimait donc que la potasse avait plus d'affinité pour l'acide vitriolique que la chaux. Elliot fut



conduit à représenter ces affinités par des nombres tels que 62 et 54. Ex. :

Vitriol de potasse.										
Vitriol de chaux.	<table style="border-collapse: collapse; margin: 0 auto;"> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 2px 5px;">Acide vitriolique.</td> <td style="padding: 2px 5px;">62</td> <td style="padding: 2px 5px;">Potasse.</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 2px 5px;">54</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 2px 5px;">Chaux.</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>	Acide vitriolique.	62	Potasse.	54			Chaux.		
Acide vitriolique.	62	Potasse.								
54										
Chaux.										

Comme  $62 > 54$ , la décomposition s'effectue. Elliot s'occupa de même des doubles décompositions et représenta ainsi l'action du nitrate d'argent sur le sulfate de potasse :

Nitrate de potasse.											
Vitriol de potasse.	<table style="border-collapse: collapse; margin: 0 auto;"> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 2px 5px;">Potasse.</td> <td style="padding: 2px 5px;">8</td> <td style="padding: 2px 5px;">Ac. nitreux.</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 2px 5px;">9</td> <td style="padding: 2px 5px;">+</td> <td style="padding: 2px 5px;">2</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 2px 5px;">Acide vitriolique.</td> <td style="padding: 2px 5px;">4</td> <td style="padding: 2px 5px;">Chaux d'argent.</td> </tr> </table>	Potasse.	8	Ac. nitreux.	9	+	2	Acide vitriolique.	4	Chaux d'argent.	Nitrate d'argent.
Potasse.	8	Ac. nitreux.									
9	+	2									
Acide vitriolique.	4	Chaux d'argent.									
Vitriol d'argent.											

Comme la somme des affinités des bases pour les acides avec lesquels elles sont combinées actuellement,  $(9+2)$ , est inférieure à la somme des affinités de ces bases pour les acides avec lesquels elles seraient combinées après la double décomposition  $(8+4)$ , cet échange s'effectue. Les affinités qui tendent à laisser le système dans l'état primitif furent dites quiescentes (Kirwan), les autres divellentes. La somme de ces dernières est-elle plus grande que la somme des premières, la double décomposition se fait. Mais comment déterminer ces différents nombres? Par la méthode des approximations successives. L'acide sulfurique a plus d'affinité pour la potasse que l'acide nitrique, puisqu'il le déplace; figurons ces affinités par 9 et 8; la potasse a plus d'affinité pour l'acide sulfurique que l'oxyde d'argent, puisqu'elle le précipite: l'affinité de l'oxyde d'argent pour cet acide est donc  $< 9$ ; faisons-la = 4. L'affinité de l'acide nitrique pour l'oxyde d'argent doit être moindre que 8, et que 4; de plus, ajoutée à 9, elle doit faire un total inférieur à  $8+4$ : nous la supposons égale à 2.

Le choix des nombres est donc de plus en plus restreint et de moins en moins indéterminé puisqu'il doit satisfaire à une multitude d'inégalités tirées de toutes les décompositions connues: la méthode n'est donc pas tout à fait dépourvue d'esprit scientifique. — Mais il arrive ceci: l'affinité de A pour B, d'après un groupe de réactions, doit être comprise entre 28 et 32; or un autre groupe de réactions assigne à cette affinité une valeur intermédiaire, entre 4 et 11 par exemple. Il y a donc impossibilité complète de faire concorder les faits avec la théorie.

Cependant l'idée de mesurer l'affinité était si naturelle et si séduisante que la plupart des chimistes du temps s'en occupèrent. Guyton de Morveau chercha à déterminer par des moyens physiques l'attraction au contact du mercure pour les métaux: c'étaient suivant lui autant de données numériques dont la théorie future de l'affinité ferait son profit. Kirwan, d'après des expériences incorrectes, posa d'abord ce principe singulier que les affinités des bases pour un acide sont en raison inverse des quantités d'acide réel nécessaire pour en saturer une même quantité, et les affinités des acides en raison directe des quantités de base qui lesaturent; Wenzel, au contraire, adoptait cette opinion d'une certaine valeur, que l'affinité des métaux pour un dissolvant commun (l'acide nitrique) était en raison inverse du temps nécessaire à la solution, les surfaces attaquées étant égales et invariables. — L'expérience se faisait avec de petits cylindres enduits de cire ex-

cepté sur l'une de leurs bases. — Voyez plus loin AFFINITÉ ET ÉLECTRICITÉ.

Fourcroy, voyant l'acide nitrique et le mercure s'unir avec violence et former un sel qui se décompose très-aisément, tandis que l'acide chlorhydrique donne avec plus de difficulté un composé sur lequel la chaleur est sans action, disait que l'affinité devait plutôt se mesurer par les difficultés qu'on a à séparer un composé en ses principes que par la vivacité de leur union.

Lavoisier entrevoyait un moyen tout à fait nouveau de mesurer les affinités. Il se proposait de l'employer à la suite de ses recherches calorimétriques. Voici le passage du mémoire sur la chaleur dans lequel, avec Laplace, il développa ses vues à ce sujet. « ... L'équilibre entre la chaleur qui tend à écarter les molécules et leurs affinités réciproques qui tendent à les réunir peut fournir un moyen très-précis de comparer entre elles les affinités; si l'on mêle par exemple, à une température quelconque au-dessous de zéro, un acide avec de la glace, il la fondera jusqu'à ce qu'il soit assez affaibli pour que sa force attractive sur les molécules de glace soit égale à la force qui fait adhérer ces molécules les unes aux autres, et qui est d'autant plus grande que le froid est plus considérable; ainsi le degré de concentration auquel l'acide cessera de dissoudre la glace sera d'autant plus fort que la température du mélange sera plus abaissée au-dessous de zéro, et l'on pourra rapporter aux degrés du thermomètre les affinités des acides avec l'eau, suivant ces divers degrés de concentration. Réciproquement un acide affaibli soumis à un froid donné devra perdre de l'eau à l'état de glace jusqu'à ce qu'il ait acquis le degré de concentration correspondant à cette température. » — Lavoisier concevait de même toutes les dissolutions, il espérait généraliser ce procédé de mesure.

Séguin pensait que le degré de température (compté à partir du zéro réel), auquel deux corps s'unissent, est inversement proportionnel à leur affinité.

Les recherches de Berthollet sur l'affinité vinrent modifier profondément les idées des chimistes sur ce sujet si controversé. Avec lui les forces de cohésion et d'expansibilité prennent une part considérable et même prédominante dans les phénomènes chimiques. L'attraction élective, celle qui suppose l'union entière d'une substance avec une autre de préférence à une troisième qui est en présence, est définitivement rayée de la science. L'affinité, dans l'action des corps les uns sur les autres, n'intervient plus seule: un facteur nouveau est introduit dans l'expression de cette action, les quantités pondérales des corps en présence. Enfin cette même affinité est définie à nouveau, elle devient fixe et inversement proportionnelle à la quantité saturante, c'est-à-dire à l'équivalent. L'objection faite par Lavoisier aux tables d'affinité s'était présentée à tous les bons esprits: aussi donnait-on pour chaque corps deux listes différentes représentant les affinités dans deux circonstances bien définies, la voie humide et la voie sèche. On admettait donc que l'affinité était variable selon que les circonstances ou l'état physique variaient: Berthollet établit ce principe nouveau et fécond que l'on pouvait expliquer toutes les réactions en admettant une affinité fixe et une force antagoniste variable, la cohésion ou l'expansibilité. Il est clair que l'inégalité entre ces deux forces n'étant donnée que par l'expérience, et pour chaque cas particulier, la nouvelle règle ne devait pas avoir d'exceptions: c'est ce qui fit son succès. Mais les idées théoriques qui lui donnèrent naissance méritent d'être rapportées: en voici un aperçu. La force chimique agit en raison de l'affinité et de la quantité pondérale des corps en présence, c'est-à-dire proportionnellement à la



*masse chimique* ainsi définie, ou bien, pour les chimistes modernes, au nombre d'équivalents (1). Il y a combinaison chimique dans toutes les proportions possibles entre deux limites déterminées par la cohésion ou l'expansibilité. La cohésion ou l'expansibilité des composants existe en tant que force vaincue, comme un ressort comprimé mais agissant, dans des combinaisons chimiques. La cohésion tend à ramener le corps à l'état solide, l'expansibilité à l'état gazeux; — ces deux forces sont fonctions de la température. La force chimique, en mettant ces corps en contact intime, a le plus souvent à vaincre une de ces forces, mais elle développe la cohésion par le rapprochement des parties; lorsqu'on la fait varier en faisant varier continuellement les proportions des corps en présence, on voit qu'il y a certains points pour lesquels la condensation est la plus grande; il est naturel qu'à ce point, qui correspond à une composition chimique constante, corresponde aussi la plupart du temps la plus grande tendance à la précipitation. Ce sera le plus souvent le point où les affinités sont le mieux satisfaites (masses égales). C'est ainsi qu'on peut expliquer la fixité à peu près absolue des espèces chimiques. L'on conçoit qu'une pareille théorie devient infiniment peu probable lorsqu'elle arrive à expliquer la formation de l'eau et qu'elle est radicalement renversée par le fait de la combinaison sans condensation du chlore et de l'hydrogène. Ajoutons que, pour Berthollet, la cohésion joue un si grand rôle, que c'est elle qui provoque la double décomposition, lorsqu'on précipite un sel neutre par un autre sel neutre: elle agit donc chimiquement. Voici ce qu'il dit à ce sujet: « La force de cohésion est souvent une cause qui détermine des combinaisons... Toutes les fois qu'il se produit quelque substance solide soit par une séparation soit par une *combinaison*, il faut chercher dans l'action réciproque (cohésion) des parties qui acquièrent la solidité, la cause même qui la produit quoiqu'elle ne se manifestât pas auparavant. L'alcalinité et l'acidité n'ont aucune influence sur l'action réciproque des sels qui sont à l'état neutre; mais tous les phénomènes qu'elle produit doivent dépendre des propriétés qui émanent de l'action réciproque de leurs parties intégrantes... Dans le mélange de substances liquides (neutres), des combinaisons qui doivent jouir d'une force de cohésion capable de les séparer doivent se former et se séparer en effet. » (*Stat. chim.*, passim).

En somme, Berthollet a changé totalement le sens du mot *affinité*. Il *prouve* que les phénomènes qui ont été jusqu'à lui considérés comme dépendant uniquement de l'affinité ou de la force chimique, en dépendent en réalité très-peu; puis il *définit* l'affinité à nouveau et d'après une notion qui en fait quelque chose de fixe, d'après la quantité saturante, c'est-à-dire celle qui produit la neutralisation. Enfin il *suppose* que l'action chimique est en raison composée des quantités en poids et des affinités (ainsi définies) des corps en présence; ce qui l'amène à penser que les combinaisons s'effectuent en proportions indéfinies (2), tant que la cohésion ou l'expansibilité ne leur prescrivent pas de limite. Voilà à quelles conséquences la considération unique des *forces* en chimie mena

un des plus illustres savants de ce siècle. Il ne serait pas tombé dans de telles erreurs si son esprit se fût plus préoccupé de la constitution des corps, s'il eût mieux connu la théorie atomique qui naissait alors en Angleterre, ébauchée par Higgins et agrandie par Dalton; ou plutôt s'il n'eût pas regardé avec dédain cette théorie qui ne semblait alors qu'un jeu de l'imagination, qu'une simple hypothèse proposée par Dalton pour rendre compte de ses lois. L'imagination n'est pas aussi contraire qu'on le pense au véritable esprit scientifique; pourvu que celui-ci commande, elle lui fait gagner en pénétration beaucoup plus qu'elle ne lui enlève en rigueur; et si c'est un instrument souvent trompeur, on peut dire qu'il vaut mieux apprendre à s'en servir, que d'en être privé.

Les lois de Berthollet furent admises comme représentant bien des faits, mais leur interprétation fut modifiée à mesure que la théorie atomique se précisa davantage. Thenard disait: « 1° que rien ne prouve que l'affinité d'un acide pour un oxyde soit proportionnelle à sa capacité de saturation; 2° qu'il paraît même que cela n'est pas; 3° qu'on suppose que la cohésion peut s'exercer entre les particules d'un corps qui n'est pas formé et qu'il est difficile d'admettre cette supposition. Mais on peut répondre, ajoute-t-il, que, quand deux dissolutions salines sont mêlées, la distance des molécules change probablement par l'agitation; que ce changement faisant varier l'affinité, il doit en résulter çà et là des portions de sels insolubles et des portions de sels solubles; qu'en vertu de la cohésion ces premières portions ne peuvent point se désunir, tandis que les autres peuvent se décomposer, par cela même qu'elles se sont formées; et que par conséquent il doit arriver une époque où toutes celles qui sont insolubles doivent être précipitées. »

Plus tard les illustres disciples de Berthollet et enfin M. Dumas donnèrent à ces lois la forme suivante sous laquelle elles devaient rester: Dans un mélange de deux sels « il y a partage de chaque acide entre les bases et de chaque base entre les acides. » Ce partage est un fait d'affinité. Il se forme donc quatre sels qui, si rien ne vient troubler l'équilibre, subsisteront indéfiniment. Mais il n'en est plus de même si l'un d'eux, par une cause quelconque, insolubilité ou volatilité, est écarté de la sphère d'activité des autres... La portion de ce sel existant dans le mélange s'élimine, mais l'équilibre se rétablit par la formation d'une quantité nouvelle du sel éliminé; celui-ci se soustrayant encore à l'action réciproque, un nouveau partage a lieu, et ainsi de suite jusqu'à l'élimination totale du sel insoluble ou volatil.

La différence capitale entre cette explication et celle de Berthollet est que l'insolubilité ou la volatilité du corps qui s'élimine n'intervient plus que parce que le corps *existe* dans le mélange, tandis que Berthollet voyait dans son insolubilité ou dans sa volatilité la cause même de sa formation. De plus on admet que c'est l'affinité qui décide du partage entre les sels neutres. Il est clair que dans le cas de la précipitation des bases par les bases ou des acides par les acides on n'admet pas non plus que « la force chimique de l'acide, se partageant entre les deux bases, n'est plus suffisante pour vaincre la cohésion de la base insoluble, laquelle s'isole avec une quantité d'acide proportionnelle à la force que l'acide total manifestait à son endroit l'instant de la précipitation. » (*Stat. chim.*) On suppose simplement le partage, la mise en liberté de la base en nature, et sa précipitation en vertu de son insolubilité comme dans le cas des sels neutres. Ainsi modifiées, les lois de Berthollet apparaissent comme très-logiques et comme très-générales; l'existence du partage sur lequel elles

(1) La quantité en poids P est égale à nE, E étant le poids de l'équivalent. L'affinité est inversement proportionnelle à l'équivalent: d'où  $\frac{n}{E} = A$ . La force chimique est proportionnelle à la *masse chimique* AP, c'est-à-dire à n.

(2) « Les chimistes ont souvent regardé comme une propriété générale des combinaisons de se constituer dans des proportions constantes. C'est une hypothèse qui n'a d'autre fondement que la distinction entre la combinaison et la dissolution. »



se fondent à été d'ailleurs mise hors de doute par une foule d'expériences, parmi lesquelles nous citerons celles de Margueritte, de Malaguti, etc.

Qu'on prenne une solution de chlorate de potasse assez concentrée pour qu'elle soit légèrement louche, et qu'on y jette un cristal de chlorure de sodium ou d'ammonium; le louche disparaîtra, parce qu'il se forme ainsi quatre sels dont aucun n'est à sa limite de saturation. (Margueritte.)

Le sulfate de baryte n'est pas absolument insoluble dans l'eau; il se dissout dans environ 200,000 parties de ce liquide. L'on conçoit que dans la plupart des cas cette solubilité est absolument négligeable; mais si l'on ajoute une liqueur saline à l'eau, le sulfate paraîtra devenir plus soluble, parce qu'il y aura partage et que la portion de baryte et d'acide sulfurique dissoute ne sera pas tout entière à l'état de sulfate de baryte. Une expérience peut se faire à ce sujet. On jette une goutte de chlorure de baryum dans un verre d'eau, puis on étend la moitié de cette solution, déjà si faible, d'eau distillée et l'autre d'un volume égal de solution de sel ammoniac. Si l'on ajoute du sulfate de soude dans ces deux liqueurs qui contiennent de la baryte en égale proportion, on obtiendra un précipité dans la première et non pas dans la seconde.

Qu'on mêle enfin équivalent à équivalent deux sels dissous dans l'eau qui puissent par le partage en donner deux solubles et deux insolubles dans l'alcool; puis qu'on projette la solution dans l'alcool en grand excès. On doit admettre que la composition du précipité représentera celle de la partie insoluble dans l'alcool qui existait dans le mélange au moment de la précipitation; or voici ce qu'on trouve dans ce cas :

## MÉLANGES PRIMITIFS.

## APRÈS LE PARTAGE.

1 éq. azotate de plomb et 1 éq. acétate de pot.	0,92 Azotate de potasse.	0,92 Acétate de plomb.
	0,08 Azotate de plomb.	0,08 Acétate de potasse.
1 éq. acétate de plomb et 1 éq. azotate de pot.	0,91 Azotate de potasse.	0,91 Acétate de plomb.
	0,09 Azotate de plomb.	0,09 Acétate de potasse.
1 éq. sulfate de zinc et 1 éq. chlorure de potass.	0,84 Sulfate de potasse.	0,84 Chlorure de zinc.
	0,16 Sulfate de zinc.	0,16 Chlorure de pot.
1 éq. sulfate de pot. et un éq. chlorure de zinc.	0,83 Sulfate de potasse.	0,83 Chlorure de zinc.
	0,17 Sulfate de zinc.	0,17 Chlorure de pot.

L'on voit par ce tableau que l'état du système présente un équilibre auquel on parvient quelle que soit la façon dont les éléments mis en présence ont été groupés au début; les bases fortes s'unissent aux acides forts en une plus grande proportion que les bases faibles aux acides forts et inversement; lorsque les acides et les bases sont à peu près égaux en énergie, ils se partagent à peu près également entre eux, de façon que si on appelle coefficient de décomposition d'un couple de sels la portion d'équivalent qui fait la double décomposition, ce coefficient se rapproche de 0,50.

Voici un tableau qui nous éclairera à ce sujet, il est dû à Malaguti [*Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XXXVII, p. 198].

## COEFFICIENTS DE DÉCOMPOSITION :

Azotate de plomb et acétate de potassium . .	0,92
Sulfate de zinc et chlorure de potassium . .	0,84
Azotate de plomb et acétate de baryum . .	0,77
Sulfate de zinc et chlorure de sodium . . . .	0,72
Azotate de strontium et acétate de potassium .	0,67
Azotate de plomb et acétate de strontium . .	0,66
Sulfate de sodium et acétate de potassium . .	0,62
Sulfate de manganèse et chlor. de potassium .	0,58
Sulfate de magnésium et chlor. de potassium .	0,56
Sulfate de magnésium et chlorure de sodium .	0,54

Lorsqu'un des deux sels mis en présence est solide, il y a lieu de distinguer la façon dont les éléments ont été groupés au début. L'état final du système sulfate de baryte et carbonate de soude ne sera pas le même, par exemple, que celui du système carbonate de baryte et sulfate de soude. Il y a bien dans les deux cas échange partiel de bases et d'acides, comme le prouvent les expériences de Dulong [*Annal. de Chim.*, t. LXXXII, p. 273]; — mais dans le premier cas (et dans la supposition d'équivalents égaux mis en présence) 1/5 de la baryte se transforme en carbonate à l'ébullition, et dans le second 1/3 du carbonate de baryte reste non attaqué. Ces fractions sont loin d'être identiques. On peut expliquer ces faits en admettant que les sels dits insolubles agissent comme des sels très-peu solubles et qu'en réalité à cause de leur différence de solubilité, le sulfate de baryte étant bien moins soluble que le carbonate de baryte, on ne fait pas entrer en réaction le même nombre d'équivalents de sulfate ou de carbonate. Un excès de carbonate de soude décompose une plus grande portion de sulfate de baryte; il suffit de 5 équivalents du premier sel pour 1 du second pour que la décomposition soit à très-peu près complète. Mais si l'on veut tirer des conséquences théoriques de ces expériences, on doit prendre dans de telles déterminations la masse du liquide en sérieuse considération.

Tout le monde sait que le sulfate de cuivre, qui est bleu, devient vert par l'addition de chlorure de sodium. Il y a donc formation d'une portion de chlorure de cuivre. Gladstone a étudié avec soin de semblables phénomènes au moyen de solutions de couleurs très-riches [*Phil. Trans.*, 1855, p. 179]. Il a pris du sulfocyanate de potassium et y a ajouté divers sels ferriques. Il se forme par double décomposition un sel rouge très-colorant et il est facile, d'après l'intensité de la coloration, d'évaluer les proportions dans lesquelles il s'est produit. Or on trouve ainsi que cette proportion croît continuellement lorsqu'on ajoute à 1 équivalent de nitrate ferrique de 1 à 375 équivalents de sulfocyanate. Un équivalent de nitrate ferrique ne donne avec 3 équivalents de sulfocyanate de potassium que 0,194 équivalent du composé rouge, et avec 375 équivalents de sulfocyanate il y a encore du nitrate ferrique non décomposé. L'influence de la quantité est donc ici évidente; lorsqu'elle augmente progressivement, la proportion de sel décomposé varie continuellement : il n'y a de saut brusque que lorsque les substances en présence peuvent s'unir en plusieurs proportions; l'on remarque en outre que l'équilibre s'établit la plupart du temps dans un instant très-court, mais que dans certains cas l'état final n'est atteint qu'au bout de quelques heures. Cette question de la vitesse des réactions a été étudiée avec grand soin par Berthelot et Péan de Saint-Gilles au sujet de la formation des éthers, c'est-à-dire de ce cas particulier de double décomposition où l'on met en présence, au lieu de sels métalliques, un alcool et un acide. — Voyez ÉTHÉRIFICATION.

Bunsen a prouvé que lorsqu'il s'agit de gaz, corps pour lesquels la combinaison s'effectue avec une égale facilité et simultanément dans un intervalle de temps également court, l'influence de la quantité est singulièrement modifiée [*Ann. de Phys. et de Chim.*, (3), t. XXXVIII, p. 344]. « Lorsqu'on offre, dit-il, au corps A, dans des circonstances qui permettent la combinaison, deux ou plusieurs corps B, B',... qui se trouvent en excès, le corps A choisit de chacun des corps B, B',... des quantités qui se trouvent entre elles dans des rapports atomiques simples, de sorte qu'il se forme 1, 2, 3,... équivalents d'une des combinaisons pour 1, 2, 3, 4,... équivalents de



l'autre. Dans le cas où il se forme ainsi, avec 1 équivalent du corps AB, 1 équivalent du corps AB', on peut augmenter jusqu'à une certaine limite la masse du corps B par rapport à celle du corps B' sans que le rapport atomique des combinaisons qui se forment soit modifié. Mais dès que cette limite est dépassée, ce rapport change brusquement; de 1 à 1 il devient 1 à 2 ou 1 à 3, etc. Dans ces conditions, la masse du corps B peut être augmentée de nouveau sans que ce nouveau rapport change, et cela jusqu'à ce qu'on ait atteint une certaine limite au delà de laquelle il éprouve une nouvelle modification. Enfin lorsqu'un corps A exerce une action réductrice sur un corps BC qui se trouve en excès, de telle sorte que C soit mis en liberté avec formation du composé AB, et dans le cas où C peut réduire à son tour le composé AB, le résultat final de la décomposition est tel que la portion de la combinaison qui est réduite se trouve dans un rapport simple avec la portion qui ne l'est pas. La masse d'un des corps variant, on observe des sauts brusques dans ce rapport. »

Voici les expériences qui ont permis d'établir ces lois :

Volume des gaz mélangés avant la combustion eudiométrique.      Volume de gaz combustibles ayant subi la combustion.

CO	H	O	CO	H
72,57	18,29	9,14	2,18	6,10 = 2 : 1
59,93	26,71	13,36	13,06	13,66 = 1 : 1
36,70	42,17	21,13	10,79	31,47 = 1 : 3
40,12	47,15	12,73	14,97	20,49 = 1 : 4

Rapports des volumes après la combustion.

CAz	Az	O	CO	CO <sup>2</sup>	Az
18,05 (1)	53,08	28,87	11,93	22,90	17,42 = 2 : 4 : 3

Rapports des volumes après la combustion.

CO <sup>2</sup>	H	O	CO	CO <sup>2</sup>
8,52	70,33	21,15	18,61	12,48 = 3 : 2
CO <sup>2</sup>	CO	H	CO brûlé	CO restant
2,96	4,41	68,37	14,02	= 1 : 3
	O			
	24,26			

Produit de la décomposition de la vapeur d'eau par le charbon chauffé au rouge.

1 vol. CO<sup>2</sup>; 2 vol. CO; 4 vol. H.

Bunsen fait remarquer avec raison que ces lois ne peuvent pas s'appliquer aux cas où les réactions simultanées s'établissent avec plus de difficulté ou de lenteur l'une que l'autre. En effet, soient les corps B et B' agissant sur A, de telle sorte que la combinaison AB s'effectue en moins de temps que la combinaison AB'; on peut admettre que dans le principe le rapport atomique de AB à AB' est un rapport simple; mais la composition du mélange qui reste à décomposer se modifie constamment à cause de la plus grande rapidité de la réaction AB; le rapport change donc bientôt; il peut changer ainsi plusieurs fois; et le résultat final sera un rapport compliqué.

Il faut rapprocher de ces faits si bien étudiés par Bunsen, ceux qui ont été observés par Debus dans la précipitation de mélanges d'eau de chaux

(1) CAz (1 vol.) + O<sup>2</sup> (2 vol.) = CO<sup>2</sup> (2 vol.) + Az (1 vol.). Il n'y a donc pas de changement de volume pour une combustion complète du carbone; mais CAz (1 vol.) + O (1 vol.) = CO (2 vol.) + Az (1 vol.). Il y a donc augmentation d'un volume par chaque double volume d'oxyde de carbone formé. On n'a par conséquent qu'à faire une lecture pour évaluer la proportion de CO qui existe après la détonation.

et d'eau de baryte par une solution d'acide carbonique, ou de chlorures de calcium et de baryum par du carbonate de soude très-étendu. Dans des solutions très-faibles, les molécules jouissent d'un état chimique qu'on a souvent rapproché de l'état gazeux, et l'analogie que Debus a signalée dévoile entre ces deux états un nouveau trait de ressemblance. Si le chlorure de calcium est mélangé de 5 parties de chlorure de baryum, une petite quantité de la solution étendue de carbonate de soude précipitera du carbonate de chaux presque pur; si la proportion eût été de 1 à 5,7, le carbonate eût précipité deux ou trois fois plus de chlorure de baryum que de chlorure de calcium [Ann. der Chem. u. Pharm., t. LXXXV, LXXXVI, LXXXVII]. On savait depuis longtemps que l'acide borique ne met pas en liberté une quantité appréciable d'acide sulfurique lorsqu'on le mélange avec du sulfate de soude (Thenard). Il semble donc, en résumé, que dans certains cas il n'y a nullement partage, celui-ci pouvant peut-être s'effectuer lorsqu'on fait varier les proportions : mais ces cas sont assez peu nombreux, et l'on peut dire que l'interprétation actuelle des lois de Berthollet est suffisamment d'accord avec l'expérience.

Nous nous sommes sans doute trop étendu sur toutes ces questions de statique chimique, mais nous nous y croyions forcé par l'importance du sujet et par cette considération que le mot *affinité* rappelle inévitablement à l'esprit les lois de Berthollet. Nous pensons qu'il fallait, pour montrer les modifications progressives qu'elles ont subies dans leur énoncé et dans leur interprétation, réunir tous les travaux auxquels elles ont donné lieu, mais nous regrettons d'avoir eu, à ce sujet, à abandonner un instant l'ordre chronologique; nous devons maintenant y revenir.

Higgins, le précurseur de Dalton dans la théorie atomique, semble s'être beaucoup plus occupé que celui-ci des forces qui unissent entre eux les atomes, c'est-à-dire de l'affinité. Il avait des idées très-nettes sur la manière dont les « dernières particules » se groupent pour faire des composés et sur la valeur des forces qui les retiennent. Voici un passage de son ouvrage [A comparative view of the phlogistic and antiphlogistic theories] qui montrera l'état de la chimie moléculaire avant le XIX<sup>e</sup> siècle.

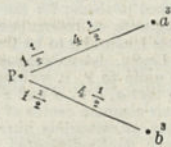
« L'air nitreux, selon Kirwan, contient 2 parties d'air déphlogistiqué pour 1 d'air phlogistiqué... Je pense que chaque particule primaire d'air phlogistiqué (*azole*) est unie à deux particules d'air déphlogistiqué (*oxygène*) et que ces molécules sont entourées d'une commune atmosphère de calorique.

« Pour faire mieux saisir ma pensée, supposons que P soit une particule ultime d'air phlogistiqué (dans le langage actuel, un *atome d'azole*) qui attire l'*oxygène* avec une force égale à 3; soit a un *atome d'oxygène* dont l'attraction pour l'*azole* est supposée aussi égale à 3; la force qui les unit est égale à 6.

$$\begin{matrix} 3 & 6 & 3 \\ P & \text{---} & a \end{matrix}$$

« Considérons ce nombre comme la valeur maximum de la force qui peut exister entre l'*oxygène* et l'*azole*. Supposons maintenant qu'un second *atome d'oxygène* b s'unisse à l'*azole*, il ne pourra être retenu par une force égale à 6, mais seulement à 4 1/2;

c'est-à-dire que la force de P qui est de 3 se divisera également et sera dirigée vers les deux points a et b, de telle sorte que les





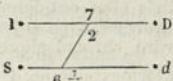
atomes P et *a, b* seront unis entre eux avec les forces qui leur sont attribuées, *a* et *b* agissant sur P avec leur attraction entière, et P partageant son action entre *a* et *b*. Telle est, à mon sens, la véritable structure du gaz nitreux. Supposons maintenant qu'un autre atome d'oxygène s'unisse à P; il ne pourra s'y combiner qu'avec une force = 4; ce sera la force d'attraction avec laquelle *a, b, c* et P graviteront les uns vers les autres. Telle est la structure des vapeurs nitreuses ou de l'acide nitreux rouge...

« En dernier lieu qu'un cinquième atome d'oxygène s'unisse à P, il se combinerait avec une force égale à  $3\frac{3}{5}$ , de sorte que *a, b, c, d, e* graviteront chacun vers P, comme vers leur commun centre de gravité. C'est l'acide nitreux (azotique) à l'état de pureté. Selon moi, l'azote ayant dépensé toute sa force d'attraction sur les atomes *a, b, c, d, e* ne peut plus s'unir à l'oxygène.

« Nous apercevons donc pourquoi l'oxygène est moins retenu dans l'acide nitreux (azotique) que dans les vapeurs rouges ou dans l'air nitreux; ce qui nous explique la séparation facile de cet oxygène et la conversion de l'acide nitreux en vapeurs nitreuses, etc. (1) »

La phrase suivante contient une idée excessivement remarquable sur la constitution des sels :

« Soit I du fer, D de l'oxygène uni au fer avec une force égale à 7; supposons que D soit la quantité nécessaire pour saturer I, de façon à former une chaux parfaite (un oxyde parfait); soit S du soufre, *d* de l'oxygène attaché au soufre par une force de  $6\frac{7}{8}$ . Supposons que S ait une tendance à s'unir à plus d'oxygène, et supposons de même qu'il y ait une attraction entre le soufre et le fer, ce qui existe en réalité. Faisons la somme des forces développées entre S,



D et I, égale à 2. Cette force totale ne pourra pas séparer I (le fer) de D (l'oxygène) ou D (l'oxygène) de S (du soufre), mais elle sera capable de combiner I-D (l'oxyde de fer) à S-d (l'acide sulfurique), lorsque ces corps se trouveront en contact et qu'il n'y aura pas de force antagoniste en jeu. »

Certes, il y a beaucoup à dire sur cette conception du chimiste anglais; mais ne retrouvons pas des idées analogues soutenues avec

(1) Nitrous air, according to Kirwan, contains 2 of dephlogisticated to 1 of phlogisticated air...

I am of opinion that every primary particle of phlogisticated air is united to two of dephlogisticated air, and that these molecules are surrounded with one common atmosphere of fire.

To render this more explicable, let us suppose P to be an ultimate particle of phlogisticated air, which attracts dephlogisticated air with the force of 3; let *a* be a particle of dephlogisticated air, whose attraction to P we will suppose to be 3 more, by which they unite with the force of 6: the nature of this compound will be here after explained.

Let us consider this to be the utmost force that can subsist between deph. and phl. air. Let us suppose another particle of dephl. air *b* to unite to P, they will not unite with the force of 6, but with the force of  $4\frac{1}{2}$ ; that is the whole power of P, which is but 3, will be equally divided and directed in two points toward *a* and *b*, so that P and *a, b* will unite with the forces annexed to them; for the attraction of *a* and *b* to P meeting with no interruption, will suffer no diminution. — This I consider to be the true state of nitrous air....

Lastly, let us suppose a fifth particle of deph. air *e* to unite to P, it will combine with the force of  $3\frac{3}{5}$ , so that *a, b, c, d* and *e* will each gravitate toward P as their common centre of gravity. This is the most perfect state of colourless nitrous acid; and in my opinion no more dephlogisticated air can unite to the phlogisticated air, as having its whole force of attraction expended on the particles of dephlogisticated air *a, b, c, d, e*.

succès de notre temps? N'est-ce pas là en un mot l'image de nos combinaisons moléculaires?

Dalton s'occupa presque uniquement de la constitution moléculaire et laissa de côté les forces qui menaient Berthollet à un système radicalement opposé au sien. Depuis, cette scission entre les dynamistes et les atomistes semble s'être perpétuée, au grand détriment de la science, pour laquelle l'heure où un rapprochement s'effectue entre deux branches de connaissances jusqu'alors distinctes est toujours marquée par quelque découverte importante.

On put croire un instant que Berzelius était destiné à opérer ce rapprochement; malheureusement le fait physique sur lequel il fonda sa théorie, — la décomposition par la pile, — ne pouvait mener et ne mena effectivement qu'au dualisme; on n'avait pas encore posé les lois de nombre qui régissent l'électrolyse; la notion électrochimique se réduisait donc à une classification linéaire des corps (1) et à la subdivision dichotomique des formules. Pour Berzelius, l'affinité n'est autre que l'électricité, et il fait remarquer que la théorie dualistique, qui est la conséquence de ce principe, explique fort bien tous les faits observés. « Si les vues électrochimiques sont justes, il s'ensuit que toute combinaison chimique dépend uniquement de deux forces, qui sont l'électricité positive et la négative, et qu'ainsi chaque combinaison doit être composée de deux parties constituantes réunies par l'effet de leur réaction électrochimique, attendu qu'il n'existe pas une troisième force. De là découle que tout corps composé, quel que soit d'ailleurs le nombre de ses principes constituants, peut être divisé en deux parties, dont l'une est positivement et l'autre négativement électrique... qui l'une et l'autre peuvent être encore divisées en deux éléments, l'un positif et l'autre négatif, etc. (Prop. chimiques, 1835). »

Dans cette manière de voir, la dissolution n'est pas une combinaison ou plutôt c'est une combinaison d'un autre ordre, comme Berzelius le dit très-explicitement. « Il est une combinaison d'une nature tout à fait différente de celles dont nous avons parlé jusqu'ici; c'est lorsqu'un corps solide, en contact avec un liquide, se fond, rend latente une portion de calorique et se mêle avec

(1) Voici les raisonnements de Berzelius à ce sujet et la liste électrochimique des corps simples qui remplace les tables d'affinité du siècle précédent; les corps les plus éloignés dans la série ont entre eux le plus d'affinité.

« Les expériences faites sur les rapports électriques mutuels des corps nous ont appris qu'ils peuvent être partagés en deux classes: les électropositifs et les électronégatifs. Les corps simples qui appartiennent à la première classe, ainsi que leurs oxydes, prennent toujours l'électricité positive lorsqu'ils rencontrent des corps simples ou des oxydes appartenant à la seconde; et les oxydes de la première classe se comportent toujours avec les oxydes de l'autre, comme les bases salifiables avec les acides.

« On a cru que la série électrique des corps combustibles différait de celle de leurs oxydes; mais, quoique les différents degrés d'oxydation de quelques composés présentent des exceptions, l'ordre électrique des corps combustibles s'accorde en général avec celui des oxydes, de telle manière que les degrés d'oxydation des divers radicaux, qui sont doués des affinités les plus fortes, sont entre eux comme les radicaux eux-mêmes.

« En rangeant les corps dans l'ordre de leurs dispositions électriques, on forme un système électrochimique qui, à mon avis, est plus propre qu'aucun autre à donner une idée de la chimie...

« Voici à peu près l'ordre dans lequel les corps simples se suivent, relativement à leurs propriétés électrochimiques générales et à celles de leurs plus forts oxydes: « O. S. Az. Fl. Cl. Br. I. Se. Ph. As. Cr. Va. Mo. W. Bo. C. Sb. Te. Ta. Ti. Si. H. Au. Os. Ir. Pt. Rh. Pd. Hg. Ag. Cu. Ur. Bi. Sn. Pb. Cd. Cb. Ni. Fe. Zn. Mn. C6. Th. Zr. Al. Yt. Gl. Mg. Ca. Sr. Ba. Li. Na. K. »



le corps liquide, ce que nous appelons se dissoudre. Ce phénomène n'est pas accompagné d'une neutralisation électrique et chimique; le corps conserve sa réaction électrique sans diminution et l'exerce plus vivement par la mobilité de ses particules que lorsqu'il était à l'état solide; aussi ne se dégage-t-il pas de calorique; au contraire, il y en a d'absorbé, et les expériences nous portent à croire que cette absorption augmente en raison de la distance qui sépare les molécules du corps qui était solide. C'est pourquoi, si l'on verse de l'eau sur un sel qui n'est pas susceptible d'absorber de l'eau combinée ou qui en contient déjà la quantité qu'il peut en retenir, la température baisse pendant la dissolution du sel et la dissémination de ses atomes dans l'eau; mais si le sel peut prendre de l'eau combinée, il se dégage premièrement du calorique dû à la combinaison de l'eau avec le sel, et ensuite, lorsque le sel contenant de l'eau combinée commence à se dissoudre, la température baisse... L'action intime d'une dissolution est tout à fait différente d'une combinaison chimique et ne peut être envisagée comme un degré différent du même phénomène. »

L'idée de Berzelius est tout à fait conforme aux nôtres, car nous définissons aujourd'hui la dissolution simple une fusion suivie d'une diffusion (voyez ces mots); nous sommes cependant amenés à faire en outre une seconde distinction entre la combinaison atomique (la vraie combinaison chimique) et la combinaison moléculaire, combinaison qui dégage aussi de la chaleur — celle, par exemple, qui unit un sel à son eau de cristallisation.

On voit que l'affinité occupe de moins en moins de place dans la chimie à mesure qu'on avance vers notre époque. Le problème semble abandonné aux physiciens, et tandis que Gay-Lussac, Dumas, Gerhardt font faire à la théorie chimique des progrès considérables, c'est à peine si l'on trouve dans leurs ouvrages un chapitre sur l'affinité. Pendant ce temps, Faraday, De la Rive, Joule, et enfin Favre et Silbermann préparaient les éléments d'une future théorie mécanique de la chimie, et l'on peut dire que leurs travaux ont plus fait pour la théorie de l'affinité que ceux de tous les chimistes qui les ont précédés. On en trouvera un peu plus loin le résumé, sous le titre de Thermochimie et d'Électrochimie.

Ce qui n'a pas peu contribué à l'amoindrissement de la notion d'affinité entre les mains des chimistes, c'est la théorie des substitutions; il semblait, en effet, que le dualisme électrochimique, qui représentait en 1840 l'opinion générale sur l'affinité, était manifestement contraire à la notion nouvelle. Nous savons aujourd'hui que cette contradiction ne prouve que l'insuffisance du premier système. Voici ce que dit à ce sujet l'illustre inventeur de l'isomorphisme :

« Si tous les atomes d'une combinaison pouvaient être remplacés par d'autres de n'importe quelle nature, cela serait en contradiction flagrante avec la loi d'affinité chimique qu'on considère comme fondamentale dans les combinaisons minérales. Mais ce point n'a encore été prouvé par aucun fait, et l'on n'est pas encore parvenu à remplacer le carbone par du chlore ou d'autres corps analogues. Ainsi, si cela était vrai, on obtiendrait pour chaque type une combinaison composée d'atomes similaires, par conséquent composée uniquement d'atomes de chlore, qui tiendraient ensemble par leur groupement. » [Mitscherlich, *Compt. rend. de l'Acad. de Berlin*, fév. 1841.]

On répondrait aujourd'hui que le fait existe pour le premier type, le chlore n'étant que de l'acide chlorhydrique chloré, et qu'il ne peut exister pour les autres types, précisément parce que les atomes ne tiendraient pas ensemble.

Chevreul a introduit dans la science le mot *affinité capillaire* pour exprimer le caractère électif de la force qui fixe les couleurs sur les tissus. — Voyez à ce sujet l'article *TEINTURE*.

Avogadro a trouvé une relation très-inattendue entre le volume atomique et l'ordre électrochimique; cette relation l'a conduit à des nombres dits *affinitaires*, qui devaient représenter l'énergie chimique des corps simples [*Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XXIX, 1850]. Nous renvoyons aux sources, parce que les vues qui y sont développées sont singulièrement hypothétiques (1); toujours est-il que le volume de la molécule intégrante paraît être d'autant plus grand, que le corps est plus électropositif.

Williamson a formulé sur la nature du phénomène de la combinaison une hypothèse qui laisse peu de place à l'affinité, ou plutôt qui en modifie considérablement la notion. Selon lui, les atomes changent continuellement de place dans les combinaisons fluides; dans l'acide chlorhydrique, par exemple, le même atome de chlore est successivement en rapport avec les divers atomes d'hydrogène; l'échange s'effectue de même entre les atomes non similaires, mais alors il est d'autant moins rapide que ces atomes se ressemblent moins [*Chem. Soc. Q. J.*, VI, 110. — *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LXXVII]. Ainsi le sulfate de cuivre étant mis en contact avec l'acide chlorhydrique, le cuivre et l'hydrogène changent de place entre eux, et l'on admet que l'échange est d'autant moins rapide que les corps sont moins semblables; ce qui explique pourquoi dans les mélanges de sels il se forme une plus grande quantité des composés AB et ab que des composés Ab et aB (A et B étant les acides et les bases énergiques et a et b les acides et les bases faibles). C'est, comme on le voit, une forme rajeunie des lois de Berthollet destinée à mettre la théorie chimique en harmonie avec les idées de mouvement qui tendent à prévaloir aujourd'hui en physique. Elle est conforme à la théorie de l'éthérification telle que la conçoit Williamson. — Voyez *ÉTHÉRIFICATION*.

Clausius a adopté une manière de voir analogue pour expliquer le phénomène de l'électrolyse; mais l'une et l'autre de ces théories, qui expliquent fort bien ce qu'explique le dualisme de Davy, deviennent très-difficiles à concilier avec les réactions d'un autre ordre [*Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LIII].

Plus récemment, Deville a introduit dans l'étude de l'affinité un élément expérimental nouveau, la Dissociation (voyez ce mot), qui est appelé à servir à l'éclaircissement de plusieurs questions importantes. Enfin Berthelot a appelé l'attention des savants sur la thermochimie, qui, considérée au point de vue purement mécanique, peut singulièrement élucider certains problèmes du domaine de l'affinité. — Voyez plus loin *THERMOCHEMIE* et l'article *CHALEUR*.

**HYPOTHÈSE SUR LA NATURE DE L'AFFINITÉ.** — Newton est le premier qui ait fait une hypothèse sur la nature de l'affinité. Selon lui, elle procède de l'attraction universelle. Il est vrai que devant la grande diversité des phénomènes chimiques dont il était bien instruit, car on sait qu'il s'occupait de chimie, il est tenté d'admettre aussi des forces différentes. «...La nature, dit-il à la fin du troisième livre de son *Optique*, produit presque tous les petits mouvements des particules des corps par d'autres forces attractives et répulsives entre ces particules. » Clairaut soutenait contre

(1) Le nombre affinitaire est donné par la formule 
$$\sqrt[3]{\frac{V}{K}}$$
, V étant le volume atomique et K une constante.



Buffon, à l'Académie des sciences (1745), que la loi du carré des distances ne devait pas intervenir seule dans l'attraction au contact. Buffon faisait remarquer avec beaucoup de sens que la figure des molécules devait modifier la loi de l'attraction newtonienne, de telle sorte qu'il était inutile de chercher une autre cause pour expliquer les anomalies apparentes de l'attraction moléculaire. Voici un passage de sa *Seconde vue sur la nature* : « La figure qui, dans les corps célestes, ne fait rien ou presque rien à la loi de l'action des parties les unes sur les autres, parce que la distance est très-grande, fait tout ou presque tout quand la distance est petite ou nulle. » Bergman donne à l'affinité le nom d'*attraction élective* et la dérive de l'attraction universelle modifiée seulement par la configuration des corps entre lesquels elle s'exerce, « et enim non solum totius sed partium quoque figura et situs attractionum effectus magnopere variant. » (*Opuscul.*) C'est aussi l'avis de Macquer et de de Morveau. Celui-ci démontre que l'attraction newtonienne de deux tétraèdres formés chacun de dix sphères matérielles que l'on oppose par la base ou par le sommet est pour des distances 1, 2 et 3 comme 9,80 : 5,95 : 4,07 dans le premier cas, et comme 25 : 10 : 6 dans le second. Berthollet admet aussi l'affinité comme une attraction particulière.

Plus tard, lorsque les idées atomiques eurent pénétré dans la science et que l'on considéra les molécules comme des solides formés d'atomes séparés et tenus à des distances déterminées, on admit une force attractive variant avec une puissance quelconque de la distance et une force répulsive variant avec une puissance plus élevée que celle-ci, ou bien on compara la molécule à un système planétaire, et alors le mouvement des atomes était suffisant pour contre-balancer la force attractive.

Les vues électrochimiques donnèrent un autre tour aux idées. Davy, Oerstedt, Grothuss, Ampère, Becquerel et surtout Berzelius firent des hypothèses nombreuses sur la manière dont les atomes s'attiraient électriquement.

Davy pensait que les attractions chimiques et électriques étaient produites par une même cause agissant dans un cas sur les molécules et dans l'autre sur les masses.

Selon Ampère, chaque atome est doué d'une électricité spéciale neutralisée temporairement par une couche, une sorte d'atmosphère d'électricité inverse. La combinaison était la neutralisation des atmosphères de deux atomes inversement électrisés et le groupement de ceux-ci en vertu de l'attraction de leurs deux fluides. La décomposition consistait à restituer aux atomes leurs atmosphères. Selon Berzelius, les atomes étaient plus ou moins chargés d'électricité. Ils avaient deux pôles et contenaient les deux fluides, mais avec une tendance à abandonner l'un plus facilement que l'autre. « L'affinité n'est que l'effet de la polarité électrique des particules; l'électricité est la cause première de leur action chimique; elle est la source de la lumière et de la chaleur (*dégagées dans les combinaisons*) qui n'en sont peut-être que des modifications... » Faraday alla plus loin; selon lui, l'électricité est l'affinité transportée à distance : « The forces called electricity and chemical affinity are one and the same. »

Enfin, pour une troisième classe de savants, l'affinité est une force spéciale, convertible en forces physiques, mais différant de celles-ci au même titre qu'elles diffèrent entre elles. C'est l'opinion la plus prudente, celle qui peut le mieux expliquer ce qu'il y a de caractéristique dans son mode d'action.

Aujourd'hui toute théorie de l'affinité serait prématurée; on est cependant assez avancé pour

préciser l'étendue et les difficultés du problème, ce qui est un premier pas fait vers sa solution. Il est clair, par exemple, que la théorie de l'électricité y conduira tôt ou tard, car l'action chimique est intimement liée aux phénomènes électriques qui, nous le ferons voir, en reproduisent fidèlement les diverses particularités. Mais la théorie de l'électricité est elle-même à établir.

Le fait de la production indéfinie de chaleur sans perte ni transformation de matière, mais avec dépense correspondante d'activité dynamique (frottement, etc.), semble imposer à l'esprit l'idée de la nature dynamique de la chaleur. Or la chaleur peut se transformer, presque sans complication étrangère, en courant électrique (piles thermo-électriques) ou en force chimique (décomposition, restitution aux éléments de leur activité chimique). Les mêmes raisons qui ont milité en faveur de la théorie mécanique de la chaleur, doivent donc être invoquées pour l'établissement de la théorie mécanique de l'électricité et de l'affinité. Mais en même temps on voit quelle sera la première difficulté à résoudre : c'est le fait de l'*attraction*, qui n'intervenait pas dans la théorie de la lumière et de la chaleur et qui serait inexplicable par un mouvement selon la surface de l'onde, c'est-à-dire sans résultante dans le sens du rayon. Il est probable que l'étude de l'attraction électrique nous forcera à admettre l'intervention active de l'espace qui entoure les corps attirés dans le phénomène de l'attraction; mais jusqu'ici les hypothèses manquent du degré de netteté qui indique la marche d'une vérification expérimentale, et une étude raisonnée des rapports qui existent entre les forces ou, si l'on veut, les manifestations du mouvement qu'on appelle chaleur et électricité d'une part, et la force chimique, doit tenir lieu aujourd'hui de théorie mécanique de l'affinité.

#### AFFINITÉ ET CHALEUR. THERMOCHEMIE (*Théor.*). (Voyez aussi CHALEUR.)

1<sup>o</sup> INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE. — *a. Gaz.* — Supposons tous les corps de la nature portés à une température excessivement élevée. On peut imaginer qu'ils se présentent tous alors à l'état gazeux et se mêlent sans se combiner. Leurs atomes sont libres, doués de mouvements extrêmement rapides dans toutes les directions, et leur écartement est assez considérable pour que, dans leurs trajets, la portion d'espace où ils s'influencent l'un l'autre soit négligeable. C'est l'état gazeux parfait. Dans cet état une paroi idéale qui serait choquée par les atomes d'un gaz subirait de leur part une certaine pression proportionnelle au nombre N des atomes qui la viendraient frapper dans un temps donné, à la vitesse V de ceux-ci et à leur masse M; or le nombre N est lui-même proportionnel au nombre D d'atomes contenus dans l'unité de volume et à la vitesse V de ces atomes. La pression est donc, en définitive, proportionnelle à DMV<sup>2</sup>. Dans ce cas, la loi de Mariotte et celle de Gay-Lussac seraient exactes, c'est-à-dire que, pour un accroissement de pression donné, la densité recevrait un accroissement proportionnel (puisque D, pour un même gaz, est proportionnel à la densité), et que la pression varierait elle-même proportionnellement à la température, celle-ci étant comptée à partir du zéro absolu et représentant la force vive atomique MV<sup>2</sup>. La loi de Dulong et Petit serait aussi vérifiée très-vraisemblablement, car les atomes seraient dans un état strictement comparable.

Faisons décroître maintenant la température. Les atomes vont s'influencer, et leur action réciproque aura pour effet de les réunir en molécules formées de différents nombres d'atomes similaires ou non similaires. En un mot, l'affinité commen-



cera à agir; mais par une réaction des molécules entre elles il s'établira communément, au bout d'un certain temps, un rapport fixe entre le nombre des atomes combinés d'une certaine façon et celui des atomes combinés différemment ou restés libres, et cet équilibre variera avec la température et aussi avec d'autres conditions, pression, dilution, etc. Au sein d'un tel mélange, qui représente dans les idées atomistiques le pélemèle des bases et des acides de Gay-Lussac, des corps qui ont entre eux une grande affinité peuvent coexister en petites quantités sans se combiner; la présence d'un excès des produits de la réaction est un obstacle suffisant à sa continuation ultérieure. Ce point important a été acquis à la science par H. Deville. C'est la base de la théorie que nous développons. Si la température baisse encore, on atteindra un certain point de l'échelle thermométrique au-dessous duquel les molécules n'auront plus d'action les unes sur les autres. Ce point est variable pour les différents corps; il est influencé par la pression, l'état de dilution, la présence de corps poreux, etc.; c'est ce point que la température doit atteindre lorsque l'on provoque la réaction en chauffant. Nous l'appellerons *point de réaction*. L'existence d'un pareil point est bien connue. L'hydrogène et l'oxygène mêlés à 200° ne détonent pas; à 500° ils se combinent immédiatement. Si ce degré de température varie avec l'état de dilution des corps, on peut concevoir que ce que nous avons d'abord appelé point de réaction occupe un certain espace sur l'échelle thermométrique; car, en supposant qu'une réaction commence à 200°, elle ne pourra se compléter si elle a besoin de 205° pour s'effectuer lorsque les corps réagissants sont dilués dans le double de leur volume des produits de la réaction (nous négligeons à dessein l'influence thermométrique de la chaleur produite par la réaction). Mais cela importe peu dans l'éclaircissement de la question que nous allons traiter.

Supposons, pour simplifier, que nous ayons affaire à un mélange de deux corps susceptibles de se combiner intégralement et d'une façon unique. A la température T, il n'y a pas du tout de combinaison formée; à une température un peu inférieure, une petite portion de mélange s'est combinée; à une température plus élevée, cette portion augmente à mesure que la température baisse; à T' et au-dessous, nous n'avons plus qu'une combinaison sans trace de mélange.

La figure ci-contre représente graphiquement cette réaction progressive; elle n'a pas besoin d'explication.

Faisons maintenant intervenir la considération du point de réaction. Ce point peut tomber au-dessus de T, au-dessous de T' ou entre les deux, et, selon le cas, on dit qu'on a un exemple de décomposition, de dissociation ou de décomposition partielle. Expliquons

ces distinctions: 1° Le point de réaction A tombe au-dessous de T', c'est-à-dire qu'entre T' et A il ne peut pas exister de mélange et que, la température baissant depuis T, tout se combinera suc-

cessivement, à moins que le refroidissement ne soit assez rapide pour que la combinaison n'ait pas le temps de s'effectuer en totalité lorsqu'on atteindra A; à ce point, l'action cessant, le mélange présentera au-dessous et à partir de A une composition identique. Si donc on est parti d'une combinaison existante qu'on a chauffée à T degrés, on dit qu'elle s'est *dissociée* par la chaleur et que ses éléments se sont réunis intégralement par le refroidissement, circonstance qu'on peut éviter en rendant l'abaissement de température depuis celle de la dissociation jusqu'au-dessous de A très-rapide et presque instantané, comme H. Deville nous a appris à le faire. — Voyez DISSOCIATION.

2° Le point A tombe au-dessus de T. Dans ce cas, il n'y a pas de combinaison par le refroidissement, et si l'on est parti d'un corps existant, on dit qu'on l'a *décomposé*.

3° Le point A tombe entre T et T'. En refroidissant le gaz au-dessous de A, il présentera toujours la composition qu'il offrait en ce point, et si l'on est parti d'un mélange, on dira qu'il s'est combiné partiellement, tandis que, si l'on est parti d'une combinaison, on dira qu'elle a subi une décomposition incomplète.

Si, dans le cas de dissociation (1°), on réussit à abaisser instantanément la température depuis un point intermédiaire entre T et T' jusqu'au-dessous de A, on pourra juger par l'analyse du rapport de la partie mélangée à la somme du mélange et de la combinaison pour la température donnée. Ce rapport BC : DB prend le nom de *tension de dissociation*, si l'on convient d'exprimer les quantités de gaz en *volumes* et d'introduire le facteur 760. Il peut être facilement déterminé par la densité du gaz dans le cas fréquent où la partie combinée a une densité différente de celle de la partie mélangée. — Voyez DENSITÉS DE VAPEUR.

Nous ne développerons pas la série de raisonnements qu'on peut faire sur l'état des gaz lorsque leur température croît; ils seraient analogues à ceux que nous venons d'exposer.

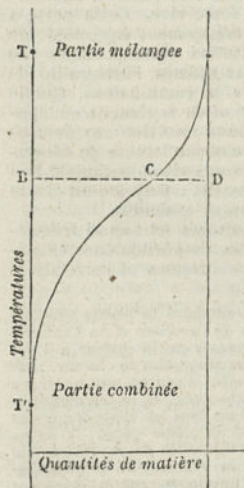
*β. Liquides.* — Lorsqu'on refroidit suffisamment un gaz, il se liquéfie. Que se passe-t-il alors? C'est un problème qu'il ne se peut de notre ressort de poser. Toujours est-il que les distances moléculaires étant excessivement diminuées et rendues comparables à celles qui séparent les atomes dans les molécules, l'exercice de l'affinité est fortement modifié par ce changement. En général, on peut dire que les combinaisons plus compliquées et les surcompositions deviennent possibles.

On connaît chez les liquides comme chez les gaz des exemples de points de réaction; on en connaît même pour des systèmes composés d'un liquide et d'un solide.

L'existence des phénomènes de dissociation est beaucoup plus difficile à constater. En effet, s'il est vrai que des chlorhydrates d'hydrocarbures se décomposent même en vase clos et se reproduisent peu à peu par un abaissement de température, l'acide chlorhydrique étant gazeux, on ne peut pas identifier son action à celle d'un corps liquide qui resterait en contact avec la partie non décomposée; mais toujours est-il qu'il y a décomposition provoquée par la chaleur et recombinaison par le refroidissement.

La décomposition par la chaleur est du reste fréquente dans les liquides; on sait qu'elle donne des résultats différents suivant la température.

D'autres actions de la chaleur ont été étudiées par Berthelot : ce sont la transformation en isomères et l'accélération donnée aux réactions. Celle-ci est très-sensible dans l'éthérification, dont la vitesse dépend, par exemple pour le système d'équivalents égaux d'acide acétique et alcool, d'un coefficient 22,000 fois plus grand à 170° qu'à 8°. — Voyez ISOMÉRIE ET ÉTHÉRIFICATION.



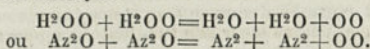


$\gamma$ . *Solides*. — La chaleur provoque la décomposition des corps solides : il y a aussi un point de réaction. La vitesse de décomposition croît avec la température comme pour les autres états physiques. Elle s'accroît d'elle-même et la décomposition peut être explosive lorsque la chaleur qu'elle dégage en un point est suffisante pour élever la température des particules voisines au-dessus du point de réaction.

Il y a encore un point de réaction entre solide et liquide ou entre solide et gaz. L'antimoine ne se combine pas au chlore à  $-80^{\circ}$ , et la plupart des métaux ne s'unissent pas à l'oxygène à la température ordinaire.

Enfin des phénomènes de dissociation peuvent être mis en évidence dans la décomposition de l'oxyde de mercure ou du carbonate de chaux par la chaleur.

2° INFLUENCE DE LA QUANTITÉ DE CHALEUR. — La formation des molécules avec les atomes doit être toujours accompagnée d'un dégagement de chaleur. S'il y a des décompositions qui en dégagent, c'est que ce sont des réactions complexes où il y a destruction et formation de molécules, la seconde partie du phénomène rendant libre plus de chaleur que la décomposition elle-même n'en absorbe. Exemple :



On peut admettre que les affinités satisfaites dans des groupes  $\text{H}^2\text{O}$ ,  $\text{Az}^2$ ,  $\text{O}^2$  sont supérieures à celles qui agissent dans les molécules  $\text{H}^2\text{O}^2$ ,  $\text{Az}^2\text{O}$ . La transformation d'un système dans l'autre sera donc accompagnée d'une évolution de chaleur représentant la différence de ces affinités.

La chaleur dégagée par la formation d'une molécule mesure le travail de l'affinité : c'est l'équivalent de l'énergie perdue par les atomes dans le fait de la combinaison. Sa détermination est donc fort importante ; malheureusement elle est aussi fort difficile, car il y a par exemple pour le cas peu compliqué d'une réaction entre deux corps simples, l'un liquide et l'autre solide, à tenir compte 1° de la chaleur totale absorbée pour porter le solide au point de fusion ; 2° pour le fondre ; 3° pour porter les deux liquides à l'ébullition ; 4° pour les vaporiser ; 5° pour porter les vapeurs au point où les molécules se séparent en atomes ; 6° pour effectuer cette séparation ; puis, la combinaison une fois effectuée, de la chaleur dégagée par le retour du système à la température initiale. Il faut en outre que toutes ces transformations ne donnent lieu à aucun phénomène étranger, mécanique ou autre. Un problème aussi compliqué est donc à peu près impossible à résoudre complètement dans l'état actuel de la science ; l'expérience ne donne que des résultats bruts, et les conclusions qu'on ne peut en tirer qu'à l'aide de nombreuses hypothèses, sont par ce fait dénuées de rigueur. Mais on peut comparer avec plus de sûreté entre elles des actions chimiques qui s'effectuent dans les mêmes conditions ; ainsi la précipitation d'un métal d'un de ses sels en solution étendue, avec dissolution d'un autre métal et formation d'un autre sel soluble, est un phénomène où la chaleur dégagée peut être prise presque rigoureusement pour la différence des affinités des deux métaux à l'égard de l'acide considéré, etc.

La détermination même de la quantité brute de chaleur développée par une réaction est une opération très-difficile. On peut dans une foule de cas se servir avec avantage de la méthode suivante fondée sur le principe de la conservation des forces vives. On transforme des substances réagissantes et les produits de la réaction en substances identiques. La différence de chaleur dé-

gagée dans ces deux cas est la mesure de la chaleur qui est absorbée ou dégagée par le fait de la réaction, les produits étant ramenés à la température ambiante. Cette méthode, appliquée d'abord par Favre et Silbermann à la transformation de l'aragonite en spath et du carbone en oxyde de carbone, a été employée avec fruit par Berthelot à l'étude des réactions organiques : ce chimiste brûle complètement les substances agissantes et les produits de la réaction et prend la différence des chaleurs dégagées ; c'est donc une importance nouvelle donnée aux chaleurs de combustion. — Voyez CHALEUR.

Il est extrêmement probable que les réactions qui s'effectuent avec dégagement de chaleur sont les seules qui aient lieu directement ; mais il faut évidemment distinguer la chaleur dégagée par la combinaison elle-même, de celle qui peut être dégagée ou absorbée par des phénomènes physiques accessoires. Ainsi l'alcool traité par le chlorure de silicium réagit avec une énergie considérable ; cependant la température s'abaisse, mais cet abaissement est intimement lié à la gazéification de l'acide chlorhydrique (Ebelmen). On ne connaît guère que la réaction de l'oxyde de carbone sur la potasse qui s'effectue directement à une température peu élevée et pour laquelle cependant on ait remarqué une absorption réelle de chaleur (Berthelot) ; mais encore faut-il faire observer avec Deville qu'elle ne s'effectue qu'avec la solution d'oxyde de carbone, solution très-étendue dans laquelle une diffusion énorme paraît avoir opéré le même effet que l'élévation de température, un relâchement de l'affinité entre les constituants ou un accroissement donné à leur énergie. De la sorte, la réaction peut fort bien s'opérer avec dégagement de chaleur, mais il faut en fournir à l'oxyde de carbone, pour sa diffusion, une quantité qui entre en déduction et qui rend la somme négative<sup>(1)</sup>.

Nous venons de dire que l'action générale d'une addition de chaleur était l'exaltation de l'énergie des éléments ; on peut supposer en effet que cette énergie n'est qu'une portion de la force vive affectée à la molécule et dont une partie seulement manifeste une action thermométrique. Ainsi pour nous une molécule sera un système d'atomes ayant perdu par le fait de leur réunion une certaine portion de leur force vive. Cette perte a été compensée par un dégagement équivalent de chaleur ; et une restitution correspondante de chaleur, en rendant aux atomes l'intégralité de leur force vive, détruira la combinaison. Quelle loi préside à la répartition de la chaleur en chaleur thermométrique (force vive due aux mouvements moléculaires) et chaleur latente de décomposition (fonction de la force vive atomique) ? Peu nous importe en ce moment : toujours est-il que ces deux quantités croissent ensemble.

Les doubles décompositions sont aussi très-généralement accompagnées de phénomènes calorifiques, les deux actions inverses et corrélatives

(1) C'est ainsi qu'il faut entendre la phrase suivante du mémoire sur la chaleur de Lavoisier et de Laplace : « Dans les changements causés par la chaleur à l'état d'un système, il y a toujours absorption de chaleur... Par exemple, dans le changement d'eau en vapeur, il y a sans cesse de la chaleur absorbée, et le thermomètre, placé dans l'eau bouillante ou dans les vapeurs qui s'en élèvent, reste constamment au même degré ; la même chose doit avoir lieu dans toutes les décompositions qui sont uniquement l'effet de la chaleur ; et, si quelques-unes en développent, ce développement est dû à des causes particulières. Ainsi, dans la détonation du nitre avec le charbon, le nitre, en se décomposant, absorbe de la chaleur ; mais, comme au même instant la base de l'air fixe (carbone) contenue dans le charbon s'empare de l'air pur (oxygène) du nitre, cette combinaison produit une chaleur considérable. »



absorbant et dégageant des quantités inégales de chaleur. Berthelot a montré qu'on ne pouvait obtenir que par ce moyen, du reste extrêmement fécond, certains corps dont la décomposition a lieu avec dégagement — et par conséquent la production avec absorption — de chaleur. Dans ce cas d'affinité *par intermédiaire* ou *disposée*, comme disaient les anciens chimistes, la réaction concomitante dégage une quantité de chaleur qui suffit et au delà pour compenser cette absorption. Exemple : la formation du chlorure de baryum accompagnant la destruction du bioxyde de baryum et la formation de l'eau oxygénée.

Les substances explosives doivent leur naissance, soit à de semblables réactions, soit, au point de vue général, à une telle suite d'actions chimiques que les éléments qui ont entre eux une grande affinité sont amenés à coexister l'un près de l'autre sans que ces affinités soient satisfaites. Il suffit de porter un point de ces substances à la température de réaction pour que celle-ci commence; elle s'accélère sans cesse, si la décomposition d'une partie de la masse suffit à élever la température d'une portion plus grande au-dessus du point de réaction.

Mais nous voyons ici la différence qu'il y a à établir entre la chaleur qui sert à décider la réaction et celle que la réaction dégage : la première, qu'on peut rendre aussi petite qu'on veut, a disposé les conditions d'exercice de la force chimique; la seconde est de la force chimique transformée. La première, pour nous servir d'une comparaison de Tyndall, est la force qui précipite les atomes penchés sur le bord de l'abîme; l'autre est la force développée par leur chute. Lorsque la décomposition continue d'elle-même, c'est, pour ainsi dire, que les atomes s'entraînent réciproquement, et que la chute des uns sert à précipiter les autres.

#### Appendice. PHOTOCHEMIE.

La lumière joue un rôle semblable à celui de la chaleur dans la combinaison du chlore avec l'hydrogène. Seulement, à cause de la nature gazeuse des composants et du peu de chaleur développé par le phénomène chimique, il peut se faire que la combustion ne se propage pas, la chaleur étant absorbée au dehors : c'est comme si les atomes de tout à l'heure ne s'entraînaient pas l'un l'autre; à la chute de chaque atome correspond une force donnée qui le précipite. De là le rôle photométrique du mélange hydrogène et chlore.

— Voyez LUMIÈRE.

La lumière paraît agir plus directement dans le cas de la fixation du carbone dans les tissus végétaux, puisque cette réduction exige une addition de force vive. La lumière alors, qui n'est que de la chaleur rayonnante de faible longueur d'onde, agit comme une élévation de température. Les curieuses observations de Boussingault prouvent qu'il faut encore satisfaire à une condition pour que le phénomène s'accomplisse : c'est que le gaz acide carbonique soit *dilué* ou *raréfié* par un abaissement de pression, toutes causes qui contribuent à augmenter sa force vive atomique, c'est-à-dire à faciliter sa décomposition.

#### AFFINITÉ ET ÉLECTRICITÉ. ÉLECTROCHIMIE [Théor.]

Voyez aussi ÉLECTRICITÉ.

1° INFLUENCE DE LA QUANTITÉ D'ÉLECTRICITÉ. — Lorsqu'un courant électrique traverse un liquide composé, il le décompose. Certains éléments se rendent à l'électrode positive, les autres à l'électrode négative. On n'est pas maître de modifier ce départ, mais on constate que dans tous les cas il y a une relation simple entre l'action chimique et la quantité d'électricité qui a traversé l'électrolyte. Cette relation peut se formuler ainsi : Quantités égales d'électricité mettent en liberté, dans

tous les cas et à chaque électrode, des quantités de matière chimiquement équivalentes.

Cela ne veut pas dire que ces quantités soient entre elles comme les *équivalents*, à moins qu'on ne donne à ce mot une signification rationnelle et qu'on ne lui fasse exprimer des *quantités de matière qui fonctionnent avec la même atomicité*. Ainsi l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque étant décomposés par le même courant, les quantités des différents corps qui se rendront aux électrodes seront représentées par H; Cl.  $1/2$  (H<sup>2</sup>; SO<sup>4</sup>).  $1/3$  (H<sup>3</sup>; Az), parce que les quantités de matière proportionnelles aux nombres qu'expriment des symboles H, Cl, (SO<sup>4</sup>)<sup>1/2</sup> Az<sup>1/3</sup>, sont chimiquement équivalentes, c'est-à-dire manifestent le même nombre d'atomicités. On a en effet H', Cl', SO<sup>4</sup>'', Az''''.

Selon cette loi, les quantités de chlore dégagées par l'électrolyse des différents chlorures doivent être égales, à cause de la monoatomicité du chlore : c'est ce qui a lieu en effet, car le même courant décomposant les chlorures cuivriques, cuivreux et antimonieux, met en liberté aux électrodes des quantités de matière représentées par  $1/2$  (Cu; Cl<sup>2</sup>).  $1/2$  (Cu<sup>2</sup>; Cl<sup>2</sup>).  $1/3$  (Sb; Cl<sup>3</sup>).

On voit que notre définition du mot équivalent exige deux équivalents pour le cuivre; on est arrivé à la même conclusion toutes les fois qu'on a cherché à rendre logique la notion d'équivalence.

La même raison s'applique aux composés où l'hydrogène est mis en liberté; dans tous les cas les quantités d'hydrogène dégagé sont égales. Exemple :

H; Cl.  $1/2$  (H<sup>2</sup>; O).  $1/2$  (H<sup>2</sup>; O<sup>2</sup>).  $1/3$  (H<sup>3</sup>; Az).

Le groupe O<sup>2</sup> est diatomique comme O, de même que Cu<sup>2</sup> était diatomique comme Cu.

Cette loi doit être étendue au travail chimique intérieur de la pile qui fonctionne comme un voltamètre.

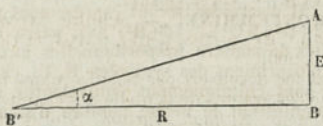
Il est bien entendu qu'elle n'est strictement applicable que lorsque le courant est uniquement employé dans l'électrolyte à la décomposition. En un mot, s'il arrivait que les liquides eussent une conductibilité indépendante de l'électrolyse, tout se passerait comme si le voltamètre n'était pas traversé par la totalité du courant, et comme si une partie de celui-ci passait dans un circuit dérivé.

2° INFLUENCE DE LA TENSION. — Si, avec la quantité d'électricité produite par la dissolution d'un équivalent de fer dans l'acide chlorhydrique, on pouvait mettre en liberté un équivalent d'hydrogène dans chaque cellule d'une suite de voltamètres aussi longue qu'on voudrait, on obtiendrait une assez grande quantité de ce gaz pour pouvoir s'en servir à évaporer le chlorure de fer, à le réduire, à produire encore par sa combustion un travail mécanique et reconstituer ainsi le système primitif, fer, acide chlorhydrique et eau, avec un gain, ou pour employer le mot vulgaire, un bénéfice net de travail. Cette création de force vive est mécaniquement impossible. Aussi existe-t-il une loi physique complémentaire de celle de Faraday, qui, dans tous les cas où, en vertu de celle-ci, il y aurait production de force vive, rend le courant impossible. La voici : Tout travail chimique (ou mécanique) effectué par le courant suscite une force électromotrice inverse à celle de la pile et qui, dans le cas de l'égalité, annulerait le courant. Cette force électromotrice est proportionnelle à la fraction de l'énergie de la pile qui s'est transformée en force chimique (ou mécanique).

Eclaircissons cette notion par une construction graphique. Soit la ligne BB' représentant un circuit fermé d'une résistance égale en tous ses

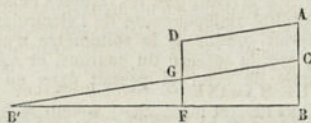


points : ce sera, par exemple, le développement selon une droite du courant d'une pile, avec cette convention que les longueurs figurées sont proportionnelles aux résistances. Au point B qui coïncide avec B' est le siège de la force électromotrice : c'est la surface du zinc. Il s'établit en ce point une différence constante de tension, et c'est cette différence qui mesure la force électromotrice. Nous la figurerons par la perpendiculaire

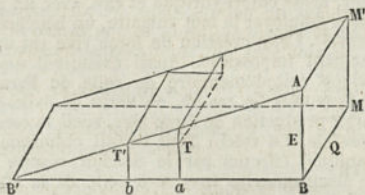


AB. On sait que la tension diminue régulièrement le long d'un conducteur de résistance égale en tous points; elle sera donc représentée par la ligne AB'. L'angle  $\alpha$  sera d'autant plus grand que la force électromotrice sera plus grande, la résistance étant la même. Il sera d'autant plus petit que cette résistance sera plus petite, la force électromotrice étant constante. En somme on a  $\text{tang } \alpha = \frac{AB}{B'B} = \frac{E}{R}$  si l'on appelle E la force électromotrice, et R la résistance. Cette expression  $\text{tang } \alpha$  est l'intensité I du courant,  $I = \frac{E}{R}$ . Supposons

qu'en un point F du circuit s'établisse une force électromotrice directe ou inverse, — inverse, par exemple; nous la représenterons par la ligne DG, et elle devra être prise de façon que les lignes AD, GB', soient parallèles, l'intensité du courant étant la même dans toutes ses parties. L'angle GB'B ne sera pas changé si l'on porte AC = DG sur la ligne AB. L'on voit donc clairement que, dans ce cas,  $I = \frac{CB}{BB'} = \frac{SE}{R}$ , SE étant la somme algébrique des forces électromotrices. Si SE = 0 l'intensité est nulle, il n'y a pas de courant.

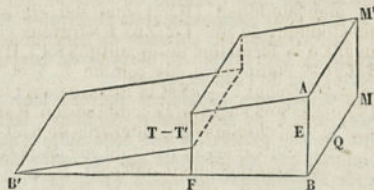


Ceci posé, on a trouvé que la chaleur W, dégagée par une pile tant dans le circuit extérieur que dans la pile elle-même, est proportionnelle au produit de la force électromotrice par la quantité d'électricité développée, de sorte qu'en choisissant convenablement l'unité de force électromotrice,  $w = EQ$ . Cette quantité peut être re-



présentée par le rectangle ABMM'. C'est le produit de Q par la différence de tension qui existe entre B et B'. Or, cette définition est générale, et entre deux points quelconques, a et b, du circuit, la chaleur développée est égale au produit de Q

par la différence de tension qui existe entre ces deux points :  $w = (T - T') Q$ . Supposons maintenant qu'il existe en F une force électromotrice inverse, un voltamètre par exemple. H y aura une brusque différence de tension  $T - T' = e$ , qui mesurera cette force électromotrice, et là, entre deux points contigus, nous pouvons admettre qu'il



y a aussi dégagement de la chaleur  $(T - T') Q$ . Cette chaleur sera employée en totalité au travail électrolytique, elle disparaîtra en tant que chaleur thermométrique; en sorte que celle-ci sera réduite à  $EQ - eQ = SEQ$ .

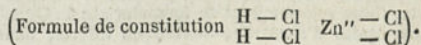
On verra à l'article ÉLECTRICITÉ qu'un moteur électromagnétique absorbant la même quantité de chaleur  $(T - T') Q$ , produirait un travail mécanique qui serait évidemment équivalent à la fois : 1° à la chaleur disparue, 2° au travail chimique qu'elle aurait pu produire. De là la faculté d'exprimer ce travail en calories ou en kilogrammètres.

En réalité, le rectangle ABMM' = EQ représente ce que nous avons appelé l'énergie de la pile, notre construction exprime ce fait qu'elle se dépense en chaleur, travail chimique ou mécanique, dans les divers points du circuit. Cette énergie, dans les piles hydroélectriques, est empruntée à une réaction chimique, elle exécute un travail chimique dans l'électrolyte; la mesure des forces électromotrices offre donc identiquement le même intérêt et la même valeur que la mesure des chaleurs de combinaison, puisque ces deux éléments nous permettent d'évaluer l'énergie perdue ou gagnée par le fait de la réaction, c'est-à-dire le travail positif ou négatif de l'affinité.

On peut ainsi mesurer indifféremment des quantités de chaleur, ou des forces électromotrices. On peut combiner ces deux moyens et apprécier au calorimètre la chaleur empruntée par le fait d'une électrolyse à celle fournie par une pile donnée, enfermée aussi dans le calorimètre. Tous les résultats numériques ainsi obtenus concordent autant qu'on doit l'espérer.

On pourrait enfin, comme l'a fait Wenzel, mesurer le temps que met un équivalent de métal à se dissoudre dans une pile : ce temps est en raison inverse de l'intensité, et, pour une même résistance, de la force électromotrice.

Appendice. — Il n'est peut-être pas inutile de faire remarquer, en terminant, le lien étroit qui existe entre la quantité et la tension électrique d'une part et ce que nous appelons en chimie l'atonicité et l'affinité. Ceci nous aidera à préciser entre ces notions une distinction qu'on a souvent méconnue. Les composés représentés par les formules HCl et KCl sont tout à fait analogues au point de vue de l'atonicité : deux atomes monoatomiques se saturent réciproquement, ou, si l'on veut, échangent deux atonicités, en prenant ce mot pour celui-ci : unité d'atonicité. Ils seront décomposés en (H; Cl), (K; Cl) par le même courant. Les composés H Cl et Zn Cl<sup>2</sup> ne sont pas analogues à ce même point de vue; mais il y a autant d'atonicités échangées dans 2(H Cl) que dans Zn Cl<sup>2</sup> :





Les quantités électrolysées par un même courant seront donc entre elles comme 2 (H; Cl) et (Zn; Cl<sup>2</sup>), et, pour la quantité 1 d'électricité (H; Cl), et 1/2 (Zn; Cl<sup>2</sup>). Mais les quantités de matière qui correspondent à des atomicités égales ne sont pas du tout égales au point de vue de l'affinité. En effet, le potassium monoatomique (K) a beaucoup plus d'affinité pour le chlore que l'hydrogène monoatomique (H) et que son équivalent monoatomique de zinc 1/2 (Zn), les travaux correspondant à la formation des quantités KCl, HCl, et 1/2 (Zn Cl<sup>2</sup>) étant entre eux comme 4, 1 et 2 approximativement : — c'est la quantité de chaleur développée dans l'acte de la combinaison. Il suit de là que le rôle chimique des chlorures de K et de H, tout à fait semblables au point de vue de la constitution, est essentiellement différent. Dans le chlorure de potassium, une quantité énorme de force vive atomique a disparu, le composé a ses atomicités saturées et ses affinités satisfaites : en d'autres termes, il est fort difficile à décomposer parce qu'il faut dépenser un travail considérable pour restituer à ses éléments l'énergie qui les constitue à l'état de liberté. Dans l'acide chlorhydrique, la saturation atomique est la même, mais la combinaison est moins intime, la perte d'énergie des éléments est bien différente, le résultat est encore un corps actif. Les métaux en chasseront l'hydrogène avec facilité, et la réaction sera accompagnée d'un grand dégagement de chaleur ; même sans se détruire, le groupement HCl pourra former des combinaisons moléculaires, où il fonctionnera par ce qui lui reste de l'énergie de ses éléments. Berthollet semble avoir entrevu cette idée que nous croyons féconde, lorsqu'il dit : « Il faut distinguer deux espèces de saturation : l'une est la limite de l'action chimique qu'une substance peut exercer sur une autre dans des circonstances données..., l'autre est le terme où les propriétés antagonistes d'une substance sont déguisées par celles d'une autre... ; cette seconde saturation se rencontre rarement en même temps que la première. »

G. S.

**BIBLIOGRAPHIE.** Barchusen, *Pyrosophia* (1698). — Boerhaave, *Elementa Chymicæ* (1733). — Tables de Geoffroy (1718) ; de Grosse (1730) ; de Gellert (1750) ; de Rudiger (1756) ; de Limbourg (1758). — Bergman, *Attractions électives* (1775) (édit. franc., 1788). — Wenzel, *Lehr von den Verwandtschaften* (1777). — Macquer, *Éléments de Chimie* (1756). — Kirwan, *Sur le phlogistique et les acides* (1787). — De Morveau, *Articles de Chimie dans l'Encyclopédie méthodique* (1789). — Higgins, *A comparative view of the phlogistic and antiphlogistic theories* (1789). — Berthollet, *Statique chimique* (1803). — Fourcroy, *Système des connaissances chimiques* (1801). — H. Davy, *Philosophie chimique* (éd. française, 1813). — Thenard, *Chimie*, 4<sup>e</sup> éd., t. III (1824). — Grothuss, *Ann. de Chim.*, LVIII. — Ampère, *Ann. de Chim.*, t. XC, et *Ann. de Chim. et de Phys.*, (2), t. XV. — Berzelius, *Proportions multiples* (éd. franc., 1819). — Faraday, *Experimental researches in Electricity* (1839... 1855). — Becquerel, *Traité expérimental d'Électricité et de Magnétisme* (1834-1840). — De la Rive, *Traité d'Électricité* (1854-1858). — Avogadro, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XIV et t. XXIX. — Dumas, *Philosophie chimique* (1836). — Marguerite, *Compt. rend. de l'Acad.*, t. XXXVIII. — Malaguti, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XXXVII. — Williamson, *Chem. Society Qu. Journal*, t. VI (1852). — Clausius, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. L et LIII. — Bunsen, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XXXVIII. — Joule, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. L. — Favre et Silbermann, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XXXIV et XXXVI. — Gladstone, *Phil. Transact.* (1855). — Marié-Davy et Troost, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), LIII. — H. Sainte-

Claire Deville, *Compt. rend. de l'Acad.*, t. XLV, LII, LVI, etc., et *Leçon faite à la Société chimique en 1864*. — Berthelot et Péan de Saint-Gilles, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LXVI et LXVIII. — Berthelot, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (4), t. VI, et *Revue des cours scientifiques*, t. II.

**AGALMATOLITHE.** (Min.) [Syn. *Pagodite, Lardite*.] — Variété de stéatite ou de pyrophyllite venant de Chine sous forme d'objets taillés.

**AGATE.** — Voyez QUARTZ.

**AGROSTEMMINE.** — Schulze [*Archiv. der Pharm.*, t. LV, p. 298, t. LVI, p. 163, et Gerhardt, t. IV, p. 200].

Alcaloïde découvert par Schulze dans la partie externe des graines de la nielle des champs (*Lycnis githago, Githago segetum*, famille des Silénées). — On n'en connaît pas la composition ; et d'après les recherches de Crawford, l'existence même de l'agrostemmine paraît douteuse [*Vierteljahrsschr. pr. Pharm.*, t. VI, p. 361].

Quoi qu'il en soit, voici le procédé indiqué par Schulze pour sa préparation : on traite les semences entières par de l'alcool faible, aiguisé d'acide acétique : la solution concentrée est précipitée par de la magnésie, et le précipité desséché est épuisé par de l'alcool. Par évaporation, l'agrostemmine se dépose cristallisée. Après une nouvelle cristallisation, on l'obtient pure. — Elle se présente sous forme de paillettes d'un blanc jaunâtre, très-fusibles, insolubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool auquel elle communique une réaction alcaline.

Quand on la traite par une solution bouillante de potasse, elle est décomposée avec dégagement d'ammoniaque : la solution donne, après ce traitement, un précipité blanc avec l'acide chlorhydrique. — L'acide sulfurique concentré colore l'agrostemmine d'abord en rouge, ensuite en noir.

Les sels d'agrostemmine s'obtiennent par la saturation directe de l'alcaloïde au moyen d'acides faibles : ils sont généralement cristallisés. — Le sulfate est soluble dans l'alcool et l'eau chaude. — Le chloroplatinate est un précipité rouge brun, cristallin, qu'on obtient en ajoutant du bichlorure de platine à une solution alcoolique de la base. — Le chloraurate se dépose lentement de sa solution alcoolique sous forme de cristaux jaunes, granuleux. — Le phosphate est un précipité volumineux qu'on obtient par double décomposition. CH. L.

**AIGUE-MARINE.** — Voyez ÉMERAUDE.

**AIKINITE.** (Min.) — [Syn. *Aicuilite, Nadelers, Patrinite, Bismuth sulfuré plumbo-cuprifère*.] Sulfure de bismuth, de plomb et de cuivre, Pb<sup>2</sup>Cu<sup>2</sup>Bi<sup>2</sup>S<sup>6</sup>. — Aiguilles d'un gris de plomb, contenues dans un quartz blanc, avec or natif, malachite et galène, à Bérésouf (Sibérie).

**Caractère.** Soluble en partie dans l'acide azotique, en laissant un résidu blanc. Sur le charbon fond très-facilement en exhalant une odeur sulfureuse avec formation d'une auréole blanche, jaune sur les bords, et laisse un globe métallique renfermant du cuivre. Dans le tube ouvert, il donne de l'acide sulfureux et une fumée blanche qui se condense en gouttelettes transparentes (tellure).

Dureté 2 à 2,5. Poussière gris-noir. Densité : 6,1 à 6,8.

**Forme crist.** Prisme orthorhombique d'environ 110°. Clivage facile parallèle à l'axe du prisme.

**AIR.**

**AIR ATMOSPHERIQUE.** — L'enveloppe gazeuse qui entoure le sphéroïde terrestre, enveloppe à laquelle les physiciens et les astronomes assignent une hauteur limitée qui n'est qu'une faible fraction du rayon de notre globe, l'ATMOSPHERE ou l'AIR ATMOSPHERIQUE, dont nous avons à traiter, semblerait, de prime abord, devoir présenter une composition assez complexe et variable avec le temps.



En effet, toutes les émanations gazeuses continues ou intermittentes produites à la surface du sol terrestre sont versées dans l'immense réservoir atmosphérique.

Malgré des sources nombreuses d'altérations, nous verrons cependant qu'abstraction faite de très-petites quantités de principes existant, soit normalement, soit accidentellement, dans l'air, la composition chimique de l'atmosphère présente, dans ses éléments essentiels, une constance de composition remarquable.

Nous aurons à indiquer les causes, disons de suite les grandes harmonies naturelles, qui interviennent pour assurer pendant la durée des siècles l'équilibre de composition chimique de l'atmosphère.

L'air est essentiellement un mélange d'oxygène et d'azote dans les proportions de 20,93 d'oxygène et de 79,07 d'azote en volume, ou en nombres ronds 21 d'oxygène et 79 % d'azote. En poids, ces proportions sont représentées sensiblement par 23 d'oxygène et 77 % d'azote.

C'est à Lavoisier qu'est due la démonstration de la composition de l'air atmosphérique. La méthode employée en 1775 par cet illustre chimiste consistait à chauffer un volume déterminé d'air au contact du mercure à une température voisine de l'ébullition de ce métal.

Le mercure se recouvre alors de paillettes cristallines rouges que les alchimistes appelaient le précipité *per se* et qui est un oxyde de mercure. Le gaz qui reste lorsque l'action est épuisée a perdu la propriété d'entretenir la respiration et la combustion. C'est de l'azote. Lavoisier détermina après le refroidissement de l'appareil le volume du gaz, qu'il trouva être approximativement les 5/6 du volume primitif.

Ayant chauffé les particules rouges produites à chaud au contact de l'air et du mercure, il en dégagea un gaz, l'air vital, appelé ensuite *oxygène*, possédant au plus haut degré la propriété d'entretenir la combustion et la respiration. Le volume du gaz ainsi dégagé représentait sensiblement le volume gazeux disparu au contact du mercure chauffé; en mêlant ce gaz au résidu gazeux obtenu, Lavoisier reconstitua un mélange qui présentait toutes les propriétés de l'air atmosphérique.

Ainsi, en se fondant sur la propriété que possède le mercure d'absorber l'oxygène à une température voisine de son ébullition et sur la propriété de l'oxyde formé de se décomposer à une température un peu plus élevée en mercure et oxygène, Lavoisier réalisa, il y a près d'un siècle, l'analyse et la synthèse de l'air atmosphérique avec une approximation remarquable pour l'époque à laquelle il opérait.

Depuis ces méthodes ont été perfectionnées par plusieurs chimistes. Gay-Lussac et de Humboldt publièrent en 1804 leurs beaux travaux sur l'eudiométrie; plus récemment, MM. Dumas et Bous-singault d'une part, et M. Regnault d'autre part, ont fait acquiescer aux méthodes d'analyse de l'air par les pesées et par les volumes un rare degré de précision. — Voyez ANALYSE DE L'AIR.

*Propriétés de l'air.* — L'air atmosphérique est transparent, invisible, sans odeur, sans saveur, pesant, compressible et parfaitement élastique. Lorsqu'il est pur et sec, il pèse, sous le volume de 1 litre à 0° et à 0<sup>m</sup>,760 de pression, 1<sup>er</sup>,2932 (M. Regnault). Les physiciens rapportent à la densité de l'air, prise pour unité, la densité des divers gaz. Les températures les plus basses et les pressions les plus élevées n'ont pu réaliser la liquéfaction de l'oxygène ou de l'azote de l'air. Le coefficient de dilatation de l'air par la chaleur est uniforme et égal à 0,003665 (M. Regnault).

Nous avons dit que l'air atmosphérique consti-

tuait un mélange et non une combinaison chimique; cette dernière opinion, qui a encore été soutenue il y a un certain nombre d'années, et surtout par quelques chimistes anglais, ne peut plus être acceptée aujourd'hui par aucun savant.

Pour démontrer que l'air est un mélange, on peut s'appuyer sur plusieurs ordres de considérations :

D'abord l'ensemble des propriétés chimiques de l'air représente sensiblement celles d'un mélange artificiel d'oxygène et d'azote; remarquons d'ailleurs que lorsqu'on mêle de l'oxygène et de l'azote dans les circonstances ordinaires, on ne voit apparaître aucun des phénomènes qui décèlent une action chimique; ainsi, il ne se produit aucun effet thermique.

Le pouvoir réfringent de l'air est sensiblement la moyenne des pouvoirs réfringents de l'oxygène et de l'azote, eu égard aux proportions relatives de ces gaz.

Si l'air était un composé chimique, il devrait présenter la simplicité de rapports que l'on observe constamment pour les volumes gazeux qui se combinent, conformément à la loi de Gay-Lussac; or le rapport en volume de l'oxygène à l'azote dans l'air n'est pas un rapport simple.

Enfin lorsqu'on met l'air au contact de l'eau parfaitement pure et exempte de gaz en dissolution, il se dissout proportionnellement plus d'oxygène que d'azote, et l'air extrait de cette eau saturée contient environ 33 % d'oxygène en volume, au lieu de 21. Chacun des gaz s'est donc dissous dans l'eau en raison de son coefficient de solubilité propre, conformément à la loi de Dalton. Donc l'oxygène et l'azote sont simplement mélangés et non combinés dans l'air; ajoutons qu'on ne saurait d'ailleurs admettre la possibilité d'une décomposition chimique, opérée au contact de l'eau, d'après les circonstances que présente le phénomène.

*EAU CONTENUE DANS L'AIR.* — L'air atmosphérique contient en tout temps, en tous lieux, une certaine proportion de vapeur aqueuse en dissolution, à l'état invisible; lorsque cette eau passe à l'état particulier que l'on appelle vésiculaire, elle constitue les nuages ou les brouillards; c'est là un état semblable à celui que prend la vapeur en dissolution dans l'air, lorsqu'on répand dans l'atmosphère certains gaz très-avides d'eau, tels que l'acide chlorhydrique, etc., qui donnent naissance à des fumées.

Cette quantité de vapeur aqueuse est variable, suivant les saisons, la température, l'altitude, la situation géographique, etc. Pour une même température et une même pression, la quantité maximum de vapeur aqueuse tenue en dissolution dans l'air, est invariable. Des tables donnent, dans les ouvrages de physique, la quantité de vapeur aqueuse à saturation contenue dans un volume déterminé d'air pour les diverses températures. L'état hygrométrique de l'air, pour une température déterminée, n'est autre chose que le rapport entre la quantité d'humidité existant réellement dans l'air et celle qui y existerait si l'air était saturé à cette même température.

L'emploi des hygromètres de condensation a pour objet de déterminer ce rapport, en amenant artificiellement l'air à l'état de saturation, par un abaissement convenable de température pour laquelle les tables donnent alors la force élastique maximum, ce qui permet de calculer en poids la quantité de vapeur aqueuse contenue dans l'unité de volume d'air.

C'est par des moyens de réfrigération que l'on constate la présence de la vapeur d'eau dans l'air.

Si dans un ballon en verre, par exemple, on place des corps à une basse température, il arri-



vera un moment où la température de l'air en contact avec les parois du ballon sera suffisamment abaissée pour que cet air se trouve saturé; la température continuant à baisser, il y aura précipitation de rosée ou de givre à la surface extérieure du ballon.

Plusieurs chimistes et physiologistes ont eu recours à cette méthode de condensation de la vapeur aqueuse atmosphérique, dans le but de rechercher, dans le liquide condensé, les petites quantités de matières organiques volatiles en dissolution dans l'air, ou les corpuscules en suspension, substances qui, répandues dans l'air des marécages, ou des lieux infectés pendant les épidémies, jouent peut-être un rôle important dans le développement de certaines maladies.

#### MATIÈRES DIVERSES CONTENUES DANS L'AIR ATMOSPHÉRIQUE.

**Acide carbonique.** — L'air atmosphérique contient constamment une petite quantité d'acide carbonique, variant ordinairement entre 4 et 6 dix-millièmes en volume.

Rien de plus facile que de constater la présence de ce gaz, en exposant à l'air un vase renfermant de l'eau de chaux; celle-ci se recouvre bientôt d'une pellicule formée de petits cristaux de carbonate de chaux et dont il est facile d'extraire l'acide carbonique.

Th. de Saussure, puis Thenard ont indiqué des méthodes pour doser l'acide carbonique dans l'air. Dans ces dernières années, M. Boussingault, qui s'est occupé de ces déterminations, a indiqué des méthodes de dosage à la fois simples et précises. Récemment M. Pettenkoffer s'est servi, pour ces déterminations, de liqueurs titrées. — Voyez *Analyse des gaz et de l'air en particulier*.

La quantité d'acide carbonique contenue dans l'atmosphère, toujours faible, malgré les sources nombreuses de cette production, en raison de la diffusion des gaz, varie ainsi que nous l'avons dit. Elle est plus forte la nuit que le jour; elle diminue après la pluie, elle est moindre au-dessus des grands lacs et des mers que sur les continents.

Elle paraît plus forte dans les grandes villes que dans la campagne; elle doit être plus forte aussi au voisinage des événements volcaniques, qui versent dans l'atmosphère d'énormes quantités d'acide carbonique.

On sait que l'acide carbonique est le produit de la respiration des animaux. Ainsi un homme peut verser dans l'air 18 à 22 litres d'acide carbonique par heure. La combustion du bois, du charbon, des combustibles minéraux, des corps destinés à la production de la lumière, engendre journellement d'énormes quantités d'acide carbonique, surtout dans les grands centres de population.

M. Boussingault s'est proposé de rechercher la quantité d'acide carbonique contenue dans l'air d'une grande ville, telle que Paris, et de comparer sa proportion à celle qui existerait, au même moment, à la campagne et à distance des habitations.

Ce savant a calculé, en 1844, pour Paris (avec les limites de la ville à cette époque) une production d'acide carbonique de 2,944,600 mètres cubes, tant par la respiration que par la combustion. Sans la diffusion des gaz, ce volume aurait formé, à la surface du sol de Paris (avec son ancienne enceinte), une couche de 0<sup>m</sup>085 d'épaisseur.

Les observations de M. Boussingault, faites à Paris, lui ont donné en moyenne 4,2 d'acide carbonique pour 10 000 parties d'air en volume pour la nuit et 3,9 d'acide carbonique pour 10 000 parties d'air en volume, pour le jour.

MM. Boussingault et Lévy ont trouvé, dans une série d'expériences simultanées, qu'en moyenne

la proportion d'acide carbonique, à Paris, le jour, étant représentée par 100, elle était au même moment représentée par 92 à la campagne, à Andilly, à quelques lieues de Paris.

**Principe hydrogéné.** — Plusieurs observateurs ont démontré, surtout dans les grandes villes, la présence d'une petite quantité d'un principe hydrogéné et probablement carburé. M. Boussingault a le premier constaté par des expériences précises, dans l'air de Lyon, la présence d'un gaz ou d'une vapeur hydrogénée dont la teneur en hydrogène atteignait au maximum 0,0001 dans une partie d'air en volume. M. Verver, à Groningue, analysant l'air des contrées marécageuses, a trouvé que le principe hydrogéné y atteignait une proportion un peu plus forte, et que ce principe était le gaz des marais ou protocarbure d'hydrogène, CH<sup>4</sup>.

**Ammoniaque.** — L'air contient incontestablement de petites quantités d'ammoniaque, certainement en partie à l'état de carbonate d'ammoniaque, en partie peut-être aussi à l'état d'azotate ou même d'azotite d'ammoniaque, ainsi que l'a admis récemment M. Schoenbein. L'origine de cette ammoniaque doit être évidemment attribuée surtout à la décomposition des matières végétales et animales. La présence de cette ammoniaque dans l'air a certainement de l'importance au point de vue des phénomènes de la végétation et de la statique chimique des plantes.

Plusieurs chimistes se sont occupés de déterminer la proportion de cette ammoniaque dans l'air. Elle ne paraît pas dépasser quelques millièmes du volume de l'air.

**Ozone.** — On sait que l'on doit à M. Schoenbein la découverte d'un principe particulier qui se produit dans un grand nombre de circonstances et notamment sous l'influence de l'électricité exerçant ses effets en présence de l'air, principe auquel le savant précité a donné le nom d'*ozone*, en raison de ses propriétés odorantes.

M. Marignac d'abord, MM. Fremy et Edmond Becquerel ensuite, par une série d'expériences très-concluantes, ont démontré que l'ozone n'était autre chose qu'une modification de l'oxygène de l'ordre de celle du phosphore rouge comparé au phosphore ordinaire, etc. Les dénominations d'*oxygène électrisé*, *oxygène allotropique*, *oxygène naissant*, *oxygène actif*, proposées depuis, s'appliquent à ce même principe.

Plusieurs circonstances dans lesquelles l'ozone prend naissance ont conduit à admettre que ce corps peut se rencontrer dans l'air, sinon d'une manière permanente, au moins d'une manière temporaire ou accidentelle; ainsi, sous l'influence de l'électricité atmosphérique, sous l'influence d'une foule d'actions oxydantes à la surface du globe, une petite quantité d'oxygène atmosphérique passerait à l'état d'ozone. M. Schoenbein et plusieurs autres chimistes ont même cherché à évaluer les variations de proportions de l'ozone, dans une localité donnée, au moyen de la réaction du papier ioduré amidonné dit *ozonométrique*, lequel bleuit plus ou moins, suivant la proportion d'ozone, ce corps ayant la propriété de mettre en liberté l'iode de l'iodure de potassium, réaction qui n'est pas réalisée par l'oxygène ordinaire. M. Schoenbein a émis le premier l'opinion que l'ozone est un agent destructeur des miasmes putrides qui peuvent exister dans l'air, de sorte que la présence de l'ozone libre dans l'air serait jusqu'à un certain point un gage de la salubrité de l'atmosphère, tandis que son absence pourrait coïncider avec l'existence de miasmes toxiques engendrant des épidémies. Cette opinion a trouvé quelque créance auprès de certains médecins et observateurs.

Le docteur Cook qui a fait des observations ozonométriques suivies dans l'Inde, sur les bords du



Gange, croit à une relation entre la proportion croissante ou décroissante de l'ozone et le développement du choléra, des dysenteries ou des fièvres intermittentes.

On voit que la question de la présence de l'ozone dans l'air a acquis de l'importance; cependant la prudence commande peut-être encore beaucoup de réserve dans des conclusions de ce genre, surtout en présence des objections qui ont été soulevées à l'égard des méthodes employées pour déceler la présence de l'ozone.

*Acide azotique.* — Cet acide peut être contenu dans l'air et dans la vapeur d'eau, surtout à l'état d'azotate d'ammoniaque. M. Liebig a constaté, il y a longtemps, que l'eau des pluies d'orage contient de l'azotate d'ammoniaque.

*Acide azoteux.* — Suivant M. Schoenbein, cet acide existerait dans l'air à l'état d'azotite d'ammoniaque; ce savant admet qu'il peut se former par la réaction de l'azote et de l'eau, sous l'influence de l'oxydation vive ou lente des matières combustibles par l'air. A cet égard nous pouvons faire remarquer que la formation de l'acide azoteux et de l'acide azotique a été constatée comme coïncidant avec certains phénomènes d'oxydation. Ainsi, dans la préparation de la liqueur bleue *cupro-ammoniacale* de Schweitzer (réactif de la cellulose) obtenue par l'action de l'ammoniaque sur le cuivre au contact de l'air, il se forme, outre une combinaison ammoniacale d'oxyde de cuivre, de l'azotite et de l'azotate, ainsi que M. E. Peligot l'a démontré. On peut expliquer de la même manière (*oxydation par voie d'entraînement*) la présence de l'azotate et de l'azotite de cuivre, constatée par M. Cloëz dans la patine des statues de bronze exposées à l'air.

*Iode.* — La question de la présence ou de l'absence de l'iode dans l'air a donné naissance à de nombreux travaux contradictoires.

Suivant M. Chatin, l'air atmosphérique contiendrait habituellement une petite quantité d'iode. La disparition ou la presque disparition de l'iode dans l'air ou dans les eaux de certains pays montagneux serait, suivant M. Chatin, liée avec l'existence du goitre chez les habitants de ces contrées. Les conclusions de M. Chatin ont été généralement accueillies avec une certaine incrédulité par les chimistes. Cependant si l'on considère, comme le fait remarquer M. E. Peligot, que les eaux pluviales recueillies dans les *pluviomètres* contiennent des sels assez variés provenant du lavage des poussières en suspension dans l'atmosphère, et que des chimistes exercés, M. Bouis notamment, ont souvent constaté la présence de l'iode dans les eaux pluviales, on pourra accorder sans difficulté que la présence de l'iode libre ou combiné peut être admise, sinon comme normale, au moins comme accidentelle dans l'air.

*Diverses particules salines.* — L'air contient des particules salines en suspension. On doit à M. Gernez, entre autres chimistes, des observations très-curieuses sur les dissolutions salines sursaturées. Or M. Gernez admet, d'après ses expériences, que les dissolutions salines sursaturées ne cristallisent au contact de l'air que lorsque celui-ci contient en suspension des traces du sel même contenu dans la dissolution ou d'un sel isomorphe. L'auteur est amené à conclure qu'il existe dans l'air du sulfate de soude, par exemple, et il explique les résultats obtenus avec les dissolutions sursaturées de sulfate de soude (qui ne cristallisent pas, ou qui cristallisent, suivant que l'air qui les traverse a passé ou non sur un tampon de coton ou d'amiante), par la présence du sulfate de soude très-répandu dans l'air ainsi que le chlorure de sodium. Certaines dissolutions sursaturées, telles que l'acétate de potasse ou l'acétate de soude, au contraire, ne cristallisent pas dans

les mêmes circonstances que le sulfate de soude, parce que l'air est ordinairement exempt de particules de ces sels en suspension.

*Miasmes.* — Nous avons dit plus haut qu'on avait cherché à manifester leur présence dans l'eau provenant de la condensation de la vapeur aqueuse contenue dans l'atmosphère libre ou dans une atmosphère confinée; on a souvent trouvé dans une pareille eau des matières organiques, susceptibles d'entrer en fermentation putride.

Qu'il puisse y avoir dans l'air des matières organiques volatiles ou solides en suspension, cela ne paraît pas contestable; mais, ainsi que le fait observer M. Wurtz, cette constatation ne saurait, dans l'état actuel de la science, entraîner la conclusion que cette présence soit la cause de maladies contagieuses ou d'une épidémie régnante, jusqu'à ce que ces principes aient été isolés et leurs propriétés bien définies.

*Germes contenus dans l'air.* — La question de la présence ou de l'absence de germes ou de spores en suspension dans l'air atmosphérique se lie à la doctrine des *générations dites spontanées*. On doit à M. Pasteur des expériences remarquablement instituées pour démontrer l'existence des germes ou spores en suspension dans l'air avec d'autres poussières. En faisant passer de l'air atmosphérique à travers une boure de coton-poudre, cet air abandonne les particules solides en suspension, et en dissolvant ensuite le coton-poudre dans l'alcool éthylique, on obtient pour résidu ces poussières de l'atmosphère qu'un rayon de lumière rend visibles lorsqu'il pénètre dans une chambre obscure.

Parmi ces poussières l'examen microscopique fait découvrir des germes, des spores de mucédinées.

Des liquides, des matières putrescibles peuvent se conserver indéfiniment au contact de l'air et à la température de l'étuve, lorsque cet air a été privé de tout germe ou spore; la fermentation ou la putréfaction s'établit au contraire par l'introduction de ces poussières, recueillies comme on l'a dit. A mesure que l'on s'élève dans l'atmosphère, les germes deviennent plus rares; ainsi, par exemple, sur 20 prises d'air faites par M. Pasteur au Montanvert à 2000<sup>m</sup> au-dessus du niveau de la mer, une seule a montré la présence de germes.

*Constance de proportions des éléments constitutifs essentiels de l'air atmosphérique.* — Nous avons dit que l'air atmosphérique, pris sur tous les points de la surface du globe et à diverses altitudes, présentait sensiblement les mêmes proportions relatives d'oxygène et d'azote; on peut dire que les différences constatées d'une part dans les expériences de MM. Dumas et Boussingault en opérant par les pesées, d'autre part dans les expériences de M. Regnault en opérant sur les volumes à l'aide de sa méthode eudiométrique perfectionnée, sont habituellement de l'ordre des erreurs possibles d'observation.

Cependant les phénomènes de la respiration, les effets de la combustion produisent continuellement une grande masse d'acide carbonique aux dépens de l'oxygène atmosphérique; on serait donc tenté de supposer que cet oxygène doit éprouver une diminution par suite de la continuité de ces effets.

Mais, en vertu d'une de ces grandes harmonies naturelles qui lient le règne animal et le règne végétal, tandis que les animaux fonctionnent comme des appareils de combustion, fixent l'oxygène de l'air et le rejettent à l'état d'acide carbonique dans l'atmosphère, les végétaux jouent un rôle inverse; ils fonctionnent, en effet, comme des appareils de réduction: sous l'influence des rayons solaires, les parties vertes des plantes réagissent sur l'acide carbonique, le décomposent, fixent le carbone et restituent l'oxygène à l'air. L'atmo-



sphère que les animaux tendent à vicier est purifiée par l'action des végétaux. L'équilibre chimique de composition de l'air tend donc à se conserver en vertu de ces actions inverses exercées sur les éléments constituants de l'atmosphère.

Certains phénomènes, dus à la décomposition des roches par oxydation, sembleraient d'abord de nature à modifier à la longue la composition de l'air; mais une série d'actions inverses, de réduction, tend à restituer à l'atmosphère, sous la forme d'acide carbonique, l'oxygène disparu.

Ainsi que le fait observer Ebelmen, dans son beau mémoire sur les altérations des roches, le jeu des réactions de la matière minérale à la surface du globe semble aussi de nature à établir une compensation pour maintenir la constance de composition chimique de l'atmosphère.

Cette compensation s'établit-elle d'une manière exacte? En supposant qu'elle n'ait pas lieu, ce qui est possible, la quantité d'oxygène ira-t-elle en diminuant? « C'est une grande question, disait Thenard, dont on ne pourra avoir la solution qu'au bout de plusieurs siècles, en raison de l'énorme volume d'air dont notre planète est entourée. »

Dans leur beau mémoire sur la véritable constitution de l'air atmosphérique, MM. Dumas et Boussingault s'exprimaient ainsi en 1841 :

« Quelques calculs qui ne peuvent avoir une précision bien absolue, sans doute, mais qui reposent néanmoins sur un ensemble de données suffisamment certaines, vont montrer jusqu'où il conviendrait de pousser l'approximation de l'analyse pour atteindre la limite où les variations d'oxygène pourraient se manifester d'une manière sensible. L'atmosphère est sans cesse agitée; les courants excités par la chaleur, par les vents, par les phénomènes électriques, en mêlent et en confondent sans cesse les diverses couches. C'est donc la masse générale qui devrait être altérée pour que l'analyse pût indiquer des différences d'une époque à l'autre.

« Mais cette masse est énorme. Si nous pouvions mettre l'atmosphère tout entière dans un ballon et suspendre celui-ci au plateau d'une balance, il faudrait pour lui faire équilibre dans le plateau opposé, 581,000 cubes de cuivre de 1 kilomètre de côté.

« Supposons maintenant avec B. Prévost que chaque homme consomme 1 kil. d'oxygène par jour, qu'il y ait mille millions d'hommes sur la terre et que, par l'effet de la respiration des animaux et la putréfaction des matières organiques, cette consommation attribuée aux hommes soit quadruplée.

« Supposons de plus que l'oxygène dégagé par les plantes vienne seulement compenser l'effet des causes d'absorption d'oxygène oubliées dans notre estimation; ce sera mettre bien haut, à coup sûr, les chances d'altération de l'air. Eh bien! dans cette hypothèse exagérée, au bout d'un siècle, tout le genre humain et trois fois son équivalent n'auraient absorbé qu'une quantité d'oxygène égale à 15 ou 16 cubes de cuivre de 1 kilomètre de côté, tandis que l'air en renferme près de 134,000.

« Ainsi, prétendre qu'en y employant tous leurs efforts, les animaux qui peuplent la surface de la terre pourraient en un siècle souiller l'air qu'ils respirent, au point de lui ôter la huit-millième partie de l'oxygène que la nature y a déposé, c'est faire une supposition infiniment supérieure à la réalité. »

Ces considérations montrent combien la précision des méthodes d'analyse doit être reculée, ou combien la masse d'air mise en expérience doit être augmentée, pour arriver à constater, par des analyses en poids, de faibles différences de composition à des époques éloignées, et MM. Dumas

et Boussingault arrivaient à conclure qu'il faudrait opérer sur 1000<sup>es</sup> d'air pour que les analyses pussent réellement devenir de quelque utilité dans la discussion des lois générales de la physique du globe.

Les nouvelles méthodes eudiométriques perfectionnées, en opérant sur un volume d'air très-limité, ne permettent de reconnaître que des variations de quelques dix-millièmes dans les proportions de l'oxygène.

L'emploi de méthodes de plus en plus perfectionnées permettra peut-être de résoudre, avec le temps, des questions d'un haut intérêt pour la physique du globe.

**AIR CONFINÉ.** — Lorsque l'air atmosphérique est soumis à certaines causes d'altérations et que sa communication avec l'atmosphère est interdite ou que le renouvellement de cet air ne peut se faire avec une activité suffisante, on donne habituellement à l'air placé dans ces conditions le nom d'*air confiné*.

Les causes d'altération de l'air sont diverses; nous en passerons quelques-unes en revue, et nous citerons quelques analyses qui donneront une idée du degré d'altération que l'air peut éprouver dans ces conditions.

Certains phénomènes, tels que les dégagements d'acide carbonique dans divers lieux (mines, grottes), l'absorption de l'oxygène par certaines roches, par les matières organiques en décomposition (mines, puits, caves, fosses d'aisances), peuvent exercer une influence plus ou moins marquée sur la composition de l'air.

Dans les lieux habités, fermés ou mal ventilés, les effets de la respiration des hommes ou des animaux, les phénomènes de la combustion du charbon ou des matières combustibles peuvent amener l'air à un degré d'altération notable. Aussi dans les appartements, casernes, salles d'hôpitaux, amphithéâtres, dans les puits et galeries de mines, etc., l'analyse chimique, lorsqu'elle est suffisamment précise, indique-t-elle toujours une composition différente de celle qui correspond à l'air libre.

En outre, dans les lieux habités et même en dehors de l'influence de la présence de malades, les émanations animales qui s'échappent avec la vapeur aqueuse par la transpiration pulmonaire et cutanée peuvent exercer une influence physiologique incontestable et souvent plus fâcheuse que celle de la production de l'acide carbonique ou de la disparition de l'oxygène en faible quantité.

Il est presque impossible d'arriver à doser ces matières, dont la présence se révèle souvent par une odeur repoussante.

C'est surtout lorsque l'air arrive à l'état de saturation par les causes précitées qu'on est porté à considérer l'atmosphère comme nuisible. Aussi M. Pécelet a-t-il cru pouvoir fixer à 6<sup>me</sup> la quantité d'air à renouveler, dans une enceinte habitée, par heure et par individu adulte, attendu que ce volume représente celui qui est nécessaire pour tenir en dissolution à 15° la vapeur aqueuse provenant de l'exhalation pulmonaire et cutanée.

Ce volume est considéré aujourd'hui comme insuffisant pour les salles d'hôpitaux ventilées artificiellement lorsqu'on veut arriver à expulser les odeurs qui se développent dans ces enceintes. Soit qu'on ventile par aspiration, soit qu'on procède par injection d'air, on donne aujourd'hui souvent 60<sup>me</sup> d'air pur par heure et par individu. (Hôpitaux de Necker et de Lariboisière à Paris.)

*Influence de la respiration.* — D'après les expériences de MM. Andral et Gavarret, un homme adulte brûle environ 12<sup>es</sup> de carbone par heure pendant le jour et à l'état de repos. (Cette quantité est plus faible la nuit, pendant le sommeil, ainsi que le démontrent les expériences de



M. Scharling.) Cette proportion de carbone équivalait sensiblement à 44<sup>er</sup> ou 29<sup>lit</sup> d'acide carbonique produit aux dépens de l'oxygène atmosphérique, lequel disparaît en quantité à peu près égale en volume à celle de l'acide carbonique formé.

Les gaz expirés par les poumons contiennent environ 4 % d'acide carbonique, en volume, et à peu près autant d'oxygène en moins, comparativement à la proportion normale de ce dernier gaz dans l'air libre. On pourrait donc calculer, avec assez d'exactitude, le degré d'altération auquel un homme amènerait un volume donné d'air au bout d'un temps déterminé, dans l'hypothèse où le renouvellement de l'air serait nul.

L'expérience apprend que l'air arrivé au même degré d'altération que l'air expiré est incapable de soutenir la combustion des lampes à simple courant d'air et des bougies. A la vérité, ainsi que l'expérience des mineurs l'apprend, l'homme peut encore vivre dans un semblable atmosphère, mais la sensation de malaise devient bientôt prononcée, et le séjour dans un pareil milieu ne pourrait se prolonger sans inconvénients.

Il faut remarquer que lorsque l'acide carbonique est simplement ajouté à l'air au lieu d'être produit aux dépens de l'oxygène atmosphérique, l'homme peut supporter alors plus facilement des doses supérieures d'acide carbonique; ce fait est démontré par l'analyse de l'air dans quelques mines, par exemple, où il existe des sources de dégagement d'acide carbonique par les fissures des roches.

Dans une expérience faite pour juger de l'action toxique due à l'acide carbonique seul, l'auteur d'un mémoire sur la composition de l'air confiné a constaté que dans des atmosphères artificielles d'air normal et d'acide carbonique pur (ce dernier étant ajouté successivement), un chien de forte taille avait pu supporter, sans asphyxie immédiate, une proportion de 30 % d'acide carbonique en volume; le complément, c'est-à-dire 70 %, était de l'oxygène et de l'azote dans les proportions qui constituent l'air atmosphérique. 100 p. de cette atmosphère contenait donc encore 46 % d'oxygène en volume, c'est-à-dire à peu près la proportion contenue dans l'air expiré par l'homme [Félix Le Blanc, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1842, (3), t. V, p. 223]. Ainsi la diminution du volume de l'oxygène dans l'air exerce une influence nuisible et plus prononcée encore que l'addition d'un volume égal d'acide carbonique. Toujours est-il que l'énergie toxique de l'acide carbonique ne se manifeste que pour des doses beaucoup plus fortes que celles que l'on considèrerait autrefois comme immédiatement mortelles.

Dans le mémoire précité, il a été démontré que les atmosphères rendues asphyxiantes par la combustion du charbon devaient leurs propriétés délétères, non à l'acide carbonique, mais à une faible proportion d'oxyde de carbone. C'est là véritablement le gaz qui produit l'asphyxie lors de la combustion du charbon, en l'absence d'appareils de tirage pour l'expulsion des gaz brûlés. Une atmosphère devenue mortelle pour un chien par suite de la combustion du charbon dans un espace clos contenait en poids :

Acide carbonique.....	4,61
Oxygène.....	19,19
Azote.....	75,62
Oxyde de carbone.....	0,54
Hydrogène carboné.....	0,04
	100,00

L'influence toxique de l'oxyde de carbone est démontrée par la mort presque immédiate des animaux à sang chaud portés dans un air auquel on a ajouté 1 % en volume d'oxyde de carbone pur.

#### Analyse de l'air des enceintes habitées.

Voici quelques résultats d'analyses d'air confiné sur 100 parties d'air en poids :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Acide carbonique.....	0,01	1,03	0,04	0,08	0,80	0,58	0,47
Oxygène....	22,96	21,96	22,94	22,91	22,52	22,60	»
	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.
Acide carbonique.....	0,87	0,25	0,23	0,43	1,05	0,22	En vol. 0,13
Oxygène....	»	»	»	»	22,20	22,90	20,97
Azote (est partout le complément).							

- I. Serre du Jardin des Plantes.
- II. Amphithéâtre de chimie non ventilé après le séjour de 900 personnes pendant 1 heure 1/2 environ.
- III. Chambre à coucher ventilée (à la fin de la nuit).
- IV. Salle d'hôpital ventilée (id.).
- V et VI. Salles d'hôpital non ventilées et encombrées (id.).
- VII. Salle d'école primaire avec ventilation imparfaite.
- VIII. La même salle, complètement close; à cela près, mêmes conditions.
- IX. Air pris dans la cheminée d'appel de la Chambre des députés, à Paris (1842), à la fin d'une séance.
- X. Salle de spectacle à la fin de la représentation (parterre).
- XI. Même salle, même moment, près du plafond.
- XII. Ecurie fermée, à la fin de la nuit.
- XIII. La même, ventilée, mêmes conditions.
- XIV. Cellule de la prison Mazas habitée par un détenu. Le renouvellement d'air était de 45<sup>me</sup> par heure.

Une chambre de caserne à l'École militaire, à Paris, fut affectée en 1847 à des expériences sur divers modes de ventilation. La capacité de cette chambre type était de 128<sup>mc</sup>. Onze soldats y passaient la nuit. Lorsque les fenêtres de cette chambre avaient été ouvertes pendant 2 ou 3 heures, l'analyse indiquait toujours la composition de l'air normal. On ramenait constamment l'air à cet état au commencement de chaque expérience. Les nombres qui suivent se rapportent à des analyses faites dans l'intérieur de la chambre avec l'aspirateur de M. Boussingault, au bout de 9 heures de séjour des hommes et de l'expérimentateur. Les seules conditions qui variaient étaient celles de la fermeture ou du renouvellement de l'air. Les résultats étaient contrôlés par des analyses faites sur des prises d'air recueillies dans des tubes scellés ensuite à la lampe. On opérerait soit par la méthode de M. Regnault, soit par celle de Doyère. Voici quelques nombres afférents à l'acide carbonique sur 1000 parties d'air en volume.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Acide carbonique	12	7	5,6	4,4	2,2
I. Portes et fenêtres fermées et calfeutrées					
II. — — fermées, non calfeutrées.					
III, IV. Portes et fenêtres fermées; divers systèmes de renouvellement d'air.					
V. Ventilation par appel dans un tuyau vertical débouchant au-dessus du toit sous l'influence d'un excès de température de 8° entre l'intérieur et l'extérieur (120 <sup>mc</sup> d'air par heure appelé vers la fin du séjour).					

Il semble naturel de conclure de nombreuses expériences de ce genre, que la proportion d'acide carbonique accumulée dans une enceinte par les effets de la respiration peut, jusqu'à un certain point, servir de mesure du degré d'insalubrité et indiquer l'utilité d'un renouvellement d'air plus ou moins actif, sans entendre cependant attribuer pour cela à l'acide carbonique seul les effets nuisibles d'un séjour prolongé dans un air confiné (Félix Leblanc, Extrait d'un rapport sur les casernes de Paris.)

*Influence de la combustion.* — La combustion du charbon ou des matières combustibles destinées à l'éclairage est encore une source d'altération de l'air. Une bougie stéarique, brûlant 10<sup>er</sup>



de matière combustible par heure, consomme environ 20 litres d'oxygène et produit environ 15 litres d'acide carbonique. Un bec de gaz de houille qui débite par heure 140 litres de gaz (bec des lanternes de l'éclairage public à Paris) consomme environ 230 litres d'oxygène et produit environ 112 litres d'acide carbonique. Une lampe *Carcel*, brûlant 42<sup>sr</sup> d'huile de colza épurée à l'heure, consomme un peu plus de 80 litres d'oxygène, en produisant près de 60 litres d'acide carbonique.

*Air brûlé.* — On appelle ainsi dans les usines l'air qui a passé sur les foyers de combustion et qui est expulsé dans l'atmosphère par les cheminées d'appel.

Cet air contient essentiellement de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'oxygène et de l'azote. La connaissance de la proportion de l'oxyde de carbone a de l'intérêt pour constater le bon emploi du combustible brûlé; en effet, l'oxyde de carbone est un produit de combustion incomplète qui aurait fourni beaucoup de chaleur par sa conversion en acide carbonique. On estime que, pour brûler utilement 1<sup>kr</sup> de houille, il faut environ 8<sup>mc</sup> d'air. On trouve très-souvent 10 % d'oxygène dans l'air brûlé.

*Air des fosses d'aisances.* — La production de l'acide sulfhydrique, gaz énergiquement toxique, est souvent une cause d'asphyxie par le gaz des fosses. Mais il est à remarquer, ainsi que l'a constaté depuis longtemps M. Chevreul par l'analyse, que la grande proportion d'azote dans le gaz précité, en raison de la putréfaction des matières des fosses, qui amène la disparition de l'oxygène, joue souvent le principal rôle dans l'asphyxie par les gaz de ces fosses.

Nous terminerons en citant quelques résultats d'analyses d'air puisé dans certaines grottes et dans diverses mines.

*Air de la grotte du Chien, près Pouzzoles (Italie).* — On sait qu'il se dégage à la surface du sol de cette grotte et d'une manière continue de l'acide carbonique qui, en raison de sa densité, ne se mêle pas immédiatement à l'air. En conséquence, une couche gazeuse d'une faible hauteur, à partir du sol, se trouve assez chargée d'acide carbonique pour produire l'asphyxie chez un chien que l'on introduit dans cette couche, tandis qu'à une hauteur un peu plus grande, la diffusion de l'acide carbonique s'est opérée d'une manière assez prononcée pour qu'un homme debout puisse respirer sans danger d'asphyxie.

Deux analyses de l'air de cette grotte, recueillies à deux époques différentes, ont donné en volume (Ch. Sainte-Claire Deville et Félix Le Blanc) :

Acide carbonique.....	67,1	73,6
Oxygène.....	6,5	5,3
Azote.....	26,4	21,1
	100,0	100,0

*Air des mines.* — La respiration et la combustion des lampes sont évidemment des causes d'altération de l'air dans les mines et exercent une influence d'autant plus grande que la ventilation est moins parfaite. Dans les mines de houille, l'air peut être en outre altéré par le dégagement du gaz hydrogène protocarboné (*grisou*) qui se mêle à l'air; dans les houillères, c'est ce dernier gaz qui, en certaines proportions, rend l'air explosif et produit ces formidables détonations, malheureusement trop fréquentes encore. On sait que, pour les éviter, on fait généralement usage, dans ces mines, de la lampe de sûreté, inventée d'abord par Davy.

L'air peut contenir 2, 3 et 4 % d'hydrogène protocarboné sans que l'on ait à craindre de détonation; la lampe continue à brûler tranquillement; mais un air contenant 1/8 de son volume

de ce carbure détone immédiatement et avec violence. Nous renvoyons aux analyses de M. Bischof, qui a recueilli et analysé l'air des mines de houille à grisou. A la dose même de quelques centièmes, l'hydrogène protocarboné ne paraît exercer aucune influence délétère; ce gaz est donc surtout redoutable en raison de son inflammabilité.

L'expérience prouve que, dans certaines circonstances, l'air non renouvelé des mines peut être asphyxiable par défaut d'oxygène sans avoir été altéré par l'effet de la respiration et de la combustion; cela peut arriver par exemple par l'influence de certaines roches contenant des pyrites qui se vitriolisent, ainsi qu'on le verra plus bas (Félix Le Blanc). C'est ce qui paraît aussi résulter des analyses de M. Moyle sur l'air des mines du Cornouailles qui indiquent souvent une altération du même genre, puisque l'oxygène varie de 18 à 15 % en volume, tandis que l'acide carbonique ne dépasse pas au maximum 1 %.

*Analyse de l'air des mines (sur 100 en volume).*

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Acide car- } bonique. }	0,06	»	0,8	3,9	3,6	2,3	0,0	0,3
Oxygène..	18,44	20,4	19,5	15,8	17,1	18,5	9,6	17,8
Azote.....	81,50	79,6	73,7	80,3	79,3	79,2	90,4	81,9

- I. Galerie de mine en Cornouailles (Moyle).
- II. Galerie de mine ventilée à Poullaouen (Finistère), à 60<sup>m</sup> au-dessous du sol. Travail des ouvriers suspendu depuis 12 heures (F. Leblanc).
- III. Galerie à Poullaouen après un coup de mine (les lampes brûlent bien).
- IV. Prise d'air dans une taille montante (Poullaouen). La lampe s'y éteint. Air un peu lourd à la respiration (température 20°).
- V. Prise d'air sur un autre point de la même galerie; la respiration y est peu gênée; il y a plus de fraîcheur par suite d'infiltrations d'eau (température 18°).
- VI. Galerie de roulage à 300<sup>m</sup> d'un puits. La lampe peut brûler. Les mineurs trouvent l'air faible.
- VII. Air recueilli dans une taille ascendante dans une partie de la mine abandonnée. L'air y était asphyxiant au moment de la prise d'air. Les roches contenaient une grande quantité de pyrite disséminée.
- VIII. A la naissance de l'entaille contenant l'air n° VII, à la couronne de la galerie, à 2<sup>m</sup> de distance de la prise d'air précédente. Fx. L.

**AKANTHITE (Min.).** — Sulfure d'argent (Ag<sup>2</sup>S) cristallisant, d'après Kennigott [*Poggend. Ann.*, t. XCV, p. 462], dans le type orthorhombique, et se trouvant souvent implanté sur les cristaux d'argyrose (argent sulfuré cubique).

Durété = 2,5. Densité = 7,31 — 7,36.

On a souvent pris pour l'akanthite des déformations de cristaux d'argyrose très-fréquentes dans cette espèce.

**AKANTICONE.** — Voyez ÉPIDOTE.

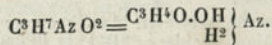
**AKMITE.** — Voyez ACHMITE.

**ALABANDINE (Min.)** [Syn. *Manganèse sulfuré, manganblende.*] Sulfure manganoux, Mn S. — Ce minéral se trouve en masses irrégulières, à structure cristalline et souvent lamelleuse, d'un éclat imparfaitement métallique et d'un noir brunâtre: rarement en octaèdres et en cubes.

*Caract.* — L'alabandine se dissout dans l'acide chlorhydrique en dégageant de l'hydrogène sulfuré; elle donne avec le borax, à la flamme d'oxydation, une perle violet améthyste; et, après grillage avec la soude, une masse verte, bleuissant par le refroidissement. Durété: 3,5 — 4. Râclure verdâtre. Densité: 3,95 — 4,014. Clivage cubique.

**ALALITE.** — Voyez PYROXÈNE DIOPSIDE.

**ALANINE.** [Syn. *Acide lactamidique.*]



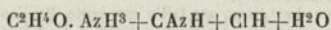
[Strecker, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LXXV,



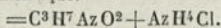
p. 27. *Compt. rend. de l'Acad.*, t. XXXIX, p. 55. — Gerhardt, t. 1<sup>er</sup>, p. 678 et t. III, p. 942. — Kolbe, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXIII, p. 220 et *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LIX, p. 201. — Kekulé, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXXX, p. 11 et *Bull. de la Soc. chim.*, 1864, t. II, p. 371. — Limpricht, *Ann. der Chem. u. Phys.*, t. CI, p. 295 et *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LII, p. 111. — Preux, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXXXIV, p. 372 (1865), et *Bull. de la Soc. chim.*, 1866, t. V, p. 387.]

*Préparation.* — On mélange la solution aqueuse de deux parties d'aldéhydate d'ammoniaque avec une partie d'acide cyanhydrique anhydre et l'on ajoute un grand excès d'acide chlorhydrique : puis on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que le mélange soit réduit de moitié. On laisse refroidir, il se dépose ainsi du sel ammoniac : les eaux mères (renfermant le chlorhydrate d'alanine) sont traitées à l'ébullition par de l'hydrate de plomb tant qu'il se dégage de l'ammoniaque : on filtre et l'on traite le liquide filtré par de l'hydrogène sulfuré, pour séparer le plomb. Le liquide séparé du précipité donne, par évaporation, des cristaux d'alanine : les eaux mères de ces cristaux en donnent une nouvelle quantité si on les additionne d'alcool. — On peut simplifier cette préparation en traitant le mélange de sel ammoniac et de chlorhydrate d'alanine par de l'alcool éthyéré qui précipite la plus grande partie du sel ammoniac tenu en dissolution : on opère ensuite comme ci-dessus (Strecker).

L'équation suivante rend compte de la formation de l'alanine :

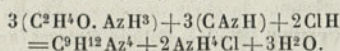


Aldéhydate  
d'ammoniaque.

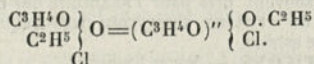


Alanine.

Dans cette préparation, il est indispensable de chauffer le mélange d'aldéhydate, d'acide cyanhydrique et d'acide chlorhydrique : car si on abandonne ce même mélange à la température ordinaire, il s'y dépose au bout de quelques jours des cristaux qui constituent l'hydrocyanaldine  $C^9H^{12}Az^3$  :

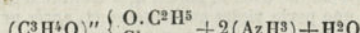


On obtient aussi l'alanine en partant de l'acide lactique : on transforme cet acide en chlorure de lactyle ; le chlorure de lactyle est traité par l'alcool pour donner naissance à l'éther chlorolactique :

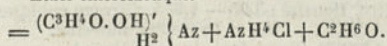


Cet éther, mis en contact avec une solution concentrée d'ammoniaque, est chauffé en vase clos à 100° pendant plusieurs heures ; le tout se transforme en un liquide homogène qu'on évapore au bain-marie : le résidu, mélange de sel ammoniac et de chlorhydrate d'alanine, est traité comme nous l'avons indiqué plus haut (Kolbe).

Il est facile de se rendre compte de la formation de l'alanine dans ces circonstances :



Éther chlorolactique.

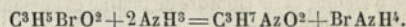


Alanine

Le chlorure de lactyle est identique avec le chlorure de propionyle chloré  $C^3H^4ClO.Cl$  : la formation de l'alanine (amide de l'acide lactique *diato-*

*mique*) au moyen du dérivé chloré d'un acide monoatomique est donc analogue à celle du glycolle par l'acide chloracétique (Cahours).

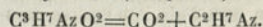
Kekulé a réalisé cette transformation plus directement en partant de l'acide bromopropionique : en chauffant cet acide avec une solution alcoolique d'ammoniaque, il a constaté qu'il se formait du bromure d'ammonium et de l'alanine :



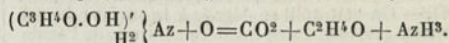
*Propriétés.* — L'alanine est un corps solide, cristallisant en prismes obliques à base rhombe, durs, craquant sous la dent, d'un éclat nacré ; sa solution est fortement sucrée.

Elle n'agit pas sur les papiers réactifs.

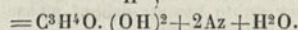
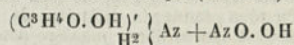
L'alanine, soluble dans 4,6 parties d'eau à 17°, plus soluble à chaud, est insoluble dans l'éther et exige 500 parties d'alcool à 80 centièmes pour se dissoudre. — Sous l'influence d'une température élevée (200°), elle se sublime en petits cristaux neigeux ; si la chaleur a été appliquée brusquement, l'alanine est décomposée en acide carbonique et éthylamine (Limpricht) :



Chauffée sur une lame de platine, elle brûle avec une flamme violette. — Les acides les plus énergiques ne la décomposent pas, même sous l'influence de la chaleur. — L'acide sulfurique fumant la noircit : il se dégage de l'acide sulfureux ; mais la décomposition de l'alanine n'est pas complète [Strecker, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXVIII, p. 290]. — La potasse très-concentrée en dégage, à chaud, de l'ammoniaque et de l'hydrogène : il se forme en même temps du cyanure et de l'acétate de potassium. — Sous l'influence des agents oxydants (oxyde puce de plomb avec ou sans acide sulfurique), elle donne de l'acide carbonique, de l'aldéhyde et de l'ammoniaque :

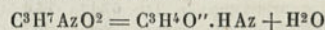


Lorsqu'on fait passer un courant d'acide nitreux dans une solution aqueuse d'alanine, il se dégage de l'azote ; la solution acide concentrée à une douce chaleur et reprise par l'éther abandonnée à ce véhicule de l'acide lactique (Strecker) :



Acide lactique.

L'alanine, chauffée entre 180 et 200° dans un courant d'acide chlorhydrique sec, perd de l'eau et se transforme en lactimide :



Alanine.

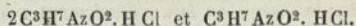
Lactimide.

(Preux).

L'alanine forme avec la cyanamide une combinaison découverte par Strecker, mais qui n'a pas encore été étudiée.

COMBINAISONS DE L'ALANINE AVEC LES ACIDES. — L'alanine se dissout plus facilement dans les acides que dans l'eau ; quoique les acides ne soient pas neutralisés, il n'y a pas simple dissolution, il y a véritable combinaison : en effet, l'alcool et l'éther ne précipitent plus d'alanine de cette dissolution.

Avec l'acide chlorhydrique, l'alanine forme les deux combinaisons suivantes :



Le premier composé s'obtient soit en traitant l'alanine sèche par le gaz acide chlorhydrique, soit en la dissolvant dans une quantité d'acide chlorhydrique correspondante à la formule précédente. — Ce sont des cristaux prismatiques, très-



solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

Le second chlorhydrate s'obtient en dissolvant l'alanine dans un excès d'acide chlorhydrique : composé déliquescents, très-soluble dans l'alcool.

Ces chlorhydrates ne précipitent pas par le bichlorure de platine ; mais on obtient une combinaison (renfermant 35,4 % de platine) en retenant par l'alcool étheré le mélange de chlorhydrate d'alanine et de chlorure de platine et laissant évaporer la solution.

Le sulfate d'alanine se prépare directement : c'est une masse sirupeuse, peu soluble dans l'alcool étheré, très-soluble dans l'eau.

Le nitrate d'alanine se produit directement. Longues aiguilles, incolores, déliquescents, peu solubles dans l'alcool : elles jaunissent par la dessiccation à 100°. Leur forme cristalline a été récemment établie par Loschmidt [*Jahresber.*, 1865, p. 365].

#### COMBINAISONS DE L'ALANINE AVEC LES MÉTAUX.

*Sel de baryum.* — On le prépare en faisant bouillir la solution aqueuse de l'alanine avec du carbonate de baryum. — Sel cristallisable, très-soluble, il a une réaction alcaline. Quand on fait passer un courant d'acide carbonique dans sa solution ; il se dépose à la longue du carbonate de baryum, mais ce carbonate se redissout quand on le fait bouillir avec la liqueur d'où il s'est déposé.

Le sel de plomb s'obtient en faisant bouillir une solution aqueuse d'alanine avec de l'oxyde de plomb ; aiguilles incolores, d'un éclat vitreux.

Le sel de cuivre se prépare par la même méthode : il se présente sous la forme de tables hexagonales allongées ou d'assez gros prismes rhomboïdaux, bleus, solubles dans l'eau avec une nuance bleu foncé que l'acide nitrique fait disparaître immédiatement ; ils sont presque insolubles dans l'alcool. Ces cristaux renferment  $C^6H^{12}CuAz^2O^4 + H^2O$  : ils perdent 6,5 % d'eau à 120°.

Le sel d'argent se présente sous la forme de petites aiguilles jaunâtres, très-solubles dans l'eau, et non décomposables par l'ébullition ; on le prépare en faisant bouillir de l'oxyde d'argent avec une solution aqueuse d'alanine.

Kraut et Hartmann ont constaté que, par l'action de l'iode d'éthyle sur l'alanine argentine, l'éthyle se substitue à l'hydrogène ; mais ce composé est peu stable et régénère de l'alanine par l'action de l'oxyde d'argent [*Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXXXIII, p. 99. — *Bull. de la Soc. chim.*, 1865, t. IV, p. 283].

On obtient une combinaison d'alanine et de nitrate d'argent, sous forme de tables rhomboïdales, en retenant par l'alcool le résidu de l'évaporation d'une solution aqueuse de nitrate d'argent et d'un excès d'alanine, et laissant cristalliser cette solution alcoolique.

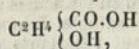
L'alanine ne donne de précipité avec aucun des réactifs usuels.

L'alanine se distingue de ses isomères, l'uréthane et la lactamide, par le point de fusion de ces deux derniers corps, lequel est au-dessous de 100° : elle se distingue de son autre isomère, la sarcosine, par ce fait que celle-ci se volatilise déjà à 100°.

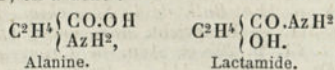
**CONSTITUTION.** — L'alanine est une amide acide dérivée de l'acide lactique. C'est l'acide lactamidique : elle est isomérique avec la lactamide, laquelle est l'amide neutre dérivée de l'acide lactique.

Les considérations suivantes permettent d'interpréter ce cas d'isomérisation.

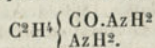
L'acide lactique étant représenté par la formule



le remplacement par  $AzH^2$  de l'oxydride attaché directement au radical  $C^2H^4$  donnera naissance à une amide acide, tandis que le remplacement de l'oxydride attaché au carbonyle donnera l'amide neutre ; on a donc :

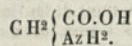


La diamide lactique encore inconnue serait :

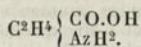


L'alanine fait partie de la série homologue dont les termes sont :

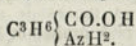
1. Le glycolle, ou acide acétamique :



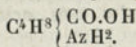
2. L'alanine, ou acide lactamidique :



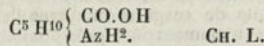
3. L'acide oxybutyramidique :



4. L'acide oxyvaléramidique ou amidovalérique :



5. La leucine, ou acide oxycaproamidique :



**ALBÂTRE CALCAIRE.** — Voyez CALCITE CONCRÉTIONNÉE.

**ALBÂTRE GYPSEUX.** — Voyez GYPSE SACCHAROÏDE.

**ALBINE.** — Voyez APOPHYLLITE.

**ALBITE.** — Voyez FELDSPATH.

**ALBUMINE.** — On en connaît deux modifications, l'une soluble, l'autre insoluble.

**A. ALBUMINE SOLUBLE.** — Jusqu'à ces derniers temps, on a confondu sous le nom d'albumine les principes solubles et coagulables par la chaleur, contenus dans le blanc d'œuf, dans le sérum du sang, la lymphe, le chyle, les sucs parenchymateux, les liquides séreux, les transsudations, les kystes, le colostrum, le lait, l'urine albuminurique, et enfin dans la plupart des sucs végétaux.

Des recherches récentes [Denis, *Mémoire sur le sang*, Paris, 1859. — Hoppe-Seyler, *Chem. centr.*, 1865, p. 785] ont révélé des différences très-sensibles entre l'albumine d'œufs d'oiseaux et celle que l'on rencontre dans les diverses parties de l'économie animale. Quant à l'albumine végétale, elle n'a pas encore été isolée à l'état de pureté ; et l'on ignore, par conséquent, si elle constitue ou non une espèce particulière. A moins d'une indication spéciale, les propriétés suivantes s'appliquent aux deux variétés d'albumine.

**Composition.** — Voyez ALBUMINOÏDES (SUBSTANCES).

**Propriétés physiques.** — A l'état sec, elle forme une masse amorphe, transparente, jaunâtre. Saveur fade ; odeur nulle ; densité = 1,2617 (C. Schmidt). Soluble en toutes proportions dans l'eau, avec laquelle elle donne des liquides d'autant plus visqueux qu'ils sont plus concentrés. Les solutions dévient à gauche le plan de la lumière polarisée.

Pouvoir spécifique pour la raie D de Fraunhofer :

Albumine pure des œufs.....	35° 5
Sérum pure du sérum.....	50°

(Hoppe-Seyler).

Le pouvoir rotatoire se modifie sous l'influence



des acides ou des alcalis, par suite d'une altération plus ou moins profonde. Ainsi avec l'albumine d'œufs, l'acide chlorhydrique ajouté jusqu'au moment où un excès déterminerait la précipitation l'élève à 37°. La potasse conduit à un maximum d'effet représenté par 47°; mais, par un contact prolongé, la rotation décroît de nouveau. L'acide acétique élève le pouvoir rotatoire de la sérine de 56° à 71°.

L'albumine est insoluble dans l'alcool, l'éther, les huiles essentielles. Agitée avec de l'éther, la solution d'albumine d'œuf se précipite complètement; celle de la sérine n'est pas modifiée.

Son pouvoir diffusif est faible. Ainsi, au bout de 14 jours, une solution au dixième n'a perdu que 32,75 % d'albumine, et celle-ci ne s'est pas répandue au delà du tiers de la hauteur du liquide [Graham, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3<sup>e</sup> sér., t. LXV, p. 192; 1862].

*Propriétés chimiques.* — Gonflée ou dissoute dans l'eau, l'albumine se coagule sous l'influence de la chaleur, c'est-à-dire qu'elle passe de l'état soluble à l'état insoluble. Température de coagulation, 73°. Le changement s'accuse déjà à 59°,5 par un léger trouble.

L'apparence du phénomène et les conditions de température dans lesquelles il se produit varient avec la nature et les proportions des matières étrangères mélangées (sels, acides, alcalis, alcool, etc.).

L'addition successive de doses croissantes de sels alcalins ou d'alcool abaisse progressivement la limite de coagulation. Avec l'alcool, il arrive même un moment où la précipitation se fait à froid. Dans ce cas l'albumine d'œuf est instantanément coagulée, celle de sérum garde encore pendant quelques minutes sa solubilité.

En présence des alcalis caustiques ou carbonatés, la séparation de l'albumine, sous forme de précipité et par l'action de la chaleur, n'est plus complète. Une partie de la matière protéique reste en solution à la faveur de l'alcali; mais elle n'en est pas moins modifiée, vu qu'elle se sépare par la neutralisation du liquide. En augmentant la dose de potasse ou de soude, on arrive à une limite où l'ébullition ne trouble plus la solution.

*Action des bases.* — L'albumine possède des tendances faiblement acides; elle s'unit aux bases pour former des sels peu définis, mais dont l'existence est certaine. Les composés alcalins sont solubles. C'est même sous cette forme que l'albumine se rencontre dans les liquides de l'économie animale, tandis que dans les sucs des végétaux la réaction est acide (Dumas).

Les bases alcalino-terreuses, terreuses et métalliques, donnent des sels insolubles que l'on prépare directement, ou par voie de double décomposition effectuée entre un sel métallique et l'albumine alcaline.

Gerhardt considère l'albumine comme un acide bibasique. Cette opinion semble corroborée par les expériences de Lassaigue, qui a obtenu des sels à deux métaux.

Une lessive caustique concentrée, versée dans une solution concentrée d'albumine, y détermine un précipité épais, gélatineux, insoluble dans l'eau froide. Ce dépôt, débarrassé, par lavage, de l'excès d'alcali, se dissout dans l'eau bouillante. Les acides séparent de cette solution de l'albumine coagulée.

*Action des acides.* — La plupart des acides minéraux font passer l'albumine à sa modification insoluble. Quelques-uns (ClH) ne précipitent que s'ils sont concentrés et employés en masses assez considérables, mais l'altération n'en existe pas moins; elle se révèle par le changement du pouvoir rotatoire; de plus, en neutralisant par un alcali, l'albumine coagulée se sépare. Celle-ci était

maintenue dissoute par suite d'une combinaison avec l'acide, combinaison soluble dans une eau peu chargée d'acide.

Les acides acétique, tartrique, phosphorique normal et carbonique, qui semblent être sans effet, provoquent des modifications analogues.

*Action des sels.* — Une solution d'albumine, aiguisée avec quelques gouttes d'acide acétique, est complètement précipitée par le cyanure jaune. Beaucoup de sels métalliques (sulfate de cuivre, bichlorure de mercure, sous-acétate de plomb, azotate d'argent, etc.) précipitent les solutions d'albumine pure ou alcaline (solutions naturelles), tantôt en la coagulant (sublimé corrosif), tantôt en lui conservant sa solubilité (sous-acétate de plomb). Dans le premier cas, le dépôt renferme l'albumine insoluble combinée tant à l'acide qu'à la base du sel.

*Action de la chaleur sèche, des alcalis caustiques concentrés et à chaud, des oxydants, des agents de putréfaction.* — Voyez ALBUMINOÏDES.

*Préparation.* — Pour obtenir l'albumine et la sérine pures, on étend le blanc d'œuf battu, ou le sérum, d'une quantité convenable d'eau; on précipite les autres substances albuminoïdes qui l'accompagnent, soit par l'acide acétique (quelque peu), soit par un courant soutenu d'acide carbonique. Le liquide filtré, après dépôt, est concentré à une douce chaleur et soumis à la dialyse (procédé de Graham), ou précipité par l'acétate basique de plomb (procédé de Wurtz). L'albuminate de plomb, bien lavé, est délayé dans l'eau et décomposé par un courant d'acide carbonique; on filtre et on précipite le plomb dissous par l'hydrogène sulfuré. Comme il serait difficile d'écarter par filtration le sulfure de plomb tenu en suspension dans le liquide visqueux, on détermine un commencement de coagulation par la chaleur. Les premiers flocons formés emprisonnent le sulfure métallique.

*Recherche et dosage.* — Pour l'analyse qualitative, on utilise le plus souvent la propriété que possède l'albumine de se précipiter par l'ébullition; mais il convient de tenir compte des observations de Scherer et de neutraliser exactement les alcalis naturels par de l'acide acétique.

La coagulation, à froid, par l'acide nitrique est aussi un bon caractère. Dans tous les cas, on doit, en outre, rechercher sur les précipités les caractères généraux des substances albuminoïdes.

On dose l'albumine en recueillant sur un filtre taré l'albumine coagulée avec les précautions ci-dessus indiquées; on lave à l'eau, à l'alcool et à l'éther; on sèche à 120° et on pèse après refroidissement dans un exsiccateur. Il ne reste plus qu'à retrancher les parties minérales déterminées par incinération.

En l'absence de toute autre substance active, le saccharimètre de Soleil peut servir à déceler et à doser l'albumine.

*Usages.* — L'albumine soluble sert comme substance nutritive; la photographie et surtout la fixation des couleurs sur étoffes en consomment de grandes quantités.

**B. ALBUMINE COAGULÉE, INSOLUBLE.** — Humide, elle est blanche, opaque, élastique; elle rougit le tournesol. Après dessiccation, elle est jaune, cassante, susceptible d'absorber l'eau et de se gonfler. Par une ébullition prolongée au contact de l'air, elle se dissout en s'altérant. Sous l'influence de la surchauffe avec l'eau, elle se liquéfie aussi. Le liquide ainsi obtenu n'est pas coagulable par la chaleur. En contact avec les alcalis ou les carbonates alcalins, elle s'unit à la base en chassant l'acide carbonique et donne un albuminate (Wurtz) soluble dans l'eau, d'où les acides reprécipitent la matière organique insoluble. Elle s'unit à certains acides; les composés résultants sont insolubles



dans une eau acide, solubles dans l'eau pure. Les solutions d'albuminates alcalins sans excès de base et les solutions d'acides d'albumine sans excès d'acide se décomposent par le courant électrique. Dans le premier cas, l'albumine se rend au pôle positif en formant un liquide trouble; dans le second, elle se dépose au pôle négatif sous forme d'un coagulum [Witich, *Erdmann's Journal*, t. LXXIII, p. 18].

La précipitation par la chaleur ne fournit pas l'albumine coagulée pure, celle-ci retient toujours des sels minéraux (phosphates). Pour atteindre ce but, il vaut mieux coaguler la solution albumineuse par un excès de soude, à froid, laver le dépôt gélatineux, le dissoudre dans l'eau chaude et précipiter en neutralisant par l'acide acétique. Ce précipité dissous dans un excès d'acide acétique, et le liquide étant soumis à la dialyse, on obtient, lorsque tout l'acide a passé à travers le septum, une solution opalescente, coagulable par la chaleur et précipitant par la plus petite quantité d'alcali ou de sel alcalin. Cette solution correspond à la silice et à l'albumine soluble de Graham [Schützenberger, *Compt. rend. de l'Acad.*, t. LVIII, p. 86].

**Paralbumine.** — On ne l'a trouvée jusqu'à présent que dans les kystes de l'ovaire. Les solutions sont très-visqueuses; elles ne précipitent pas par le sulfate de magnésium (distinction d'avec la caséine). L'alcool la précipite, mais sans lui faire perdre sa solubilité dans l'eau. L'acide acétique et l'acide carbonique la déplacent également, surtout à chaud. L'acide azotique, le cyanure jaune, l'acide chromique, le sublimé corrosif, le sous-acétate de plomb et le tannin la précipitent abondamment.

**Métalbumine.** — Trouvée par Scherer dans les exsudations hydropiques, elle se rapproche de la paralbumine par la plupart de ses caractères. Elle s'en distingue, parce qu'elle ne précipite pas par l'acide acétique et le cyanure jaune, et ne donne qu'un léger trouble, à chaud, par l'acide acétique.

**L'hydropisine** de M. Robin, découverte dans le liquide des exsudations péritonéales, se coagule par la chaleur et précipite par le sulfate de magnésie.

**La pancréatine** se comporte comme l'hydropisine et, de plus, se colore en rouge par l'eau de chlore.

P. S.

**BIBLIOGRAPHIE.** — Becquerel, *Compt. rend.*, t. XXVIII, p. 89. — Gannal, *Thèse pour le doctorat*, Paris, 1858. — Hoppe, *Archiv. für Patholog. Anat.*, t. V, p. 171. — Lebonte et de Goumoens, *Journ. de Pharm.*, 3<sup>e</sup> série, t. XXIV, p. 17. — Lehmann, *Archiv. der Physiol., Heilk.*, t. I, p. 234. — Lieberkühn, *Poggend. Ann.*, t. LXXXVI, p. 117. — Marchand et Colberg, *Poggend. Ann.*, t. XLIII, p. 625. — Mialhe et Pressat, *Compt. rend. de l'Acad.*, t. XXXIII, p. 450 et t. XXXIV, p. 754. — Mulder, *Journ. für prakt. Chem.*, t. XXII, p. 340, et *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. XLVII, p. 300. — Rochleder, *Erdmann's Journal*, t. LXII, p. 320. — C. Schmidt, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LXI, p. 156. — Wurtz, *Compt. rend.*, t. XVIII, p. 700 et t. XXX, p. 9.

**ALBUMINOÏDES (SUBSTANCES).** — Autour de l'albumine se rangent un certain nombre de composés très-voisins du principe immédiat du blanc d'œuf par leur composition, les caractères physico-chimiques et le rôle physiologique. De là le nom de substances albuminoïdes donné à ces corps.

Toutes les matières azotées de l'économie animale appartiennent à cette classe, ou en dérivent par des altérations graduelles et plus ou moins profondes; aussi est-il difficile de fixer une limite absolue, devant laquelle doivent s'arrêter les substances albuminoïdes. Cependant, comme les productions épidermiques et les parties constituant des tissus à gélatine et à chondrine contien-

nent moins de carbone et plus d'azote que les congénères immédiats de l'albumine, nous pouvons les exclure de ce groupe.

Malgré cette limite un peu arbitraire, le nombre des substances albuminoïdes est considérable, si l'on admet toutes les espèces établies par les auteurs. En voici la nomenclature : Albumine du blanc d'œuf, albumine du sérum ou sérine, albumine des exsudations hydropiques (paralbumine, métalbumine, hydropisine); globuline du cristallin, matière protéique des globules du sang et hémoglobine; substances protéiques du jaune d'œuf des oiseaux, des poissons cartilagineux et cyprinoides, des tortues (vitelline, ichthine, ichthuline, ichthidine, émydine); caséine; légumine; gluten insoluble dans l'alcool; fibrines du sang veineux et artériel; fibrine musculaire ou syntonine; gluten soluble dans l'alcool ou glutine; matières albuminoïdes jouant le rôle de ferments solubles (pancréatine, ptyaline, pepsine, entérine, diastase, amandine ou émulsine, matière azotée de la levure alcoolique, etc.).

Les différences signalées, tant au point de vue de la composition qu'à celui des propriétés, sont souvent si faibles, qu'on est vraiment embarrassé pour se faire une opinion arrêtée sur la valeur réelle de ces divisions.

Les expériences récentes tendent à diminuer le nombre de ces corps. Ainsi, M. Vintschgau a démontré l'identité de la globuline du cristallin et de l'albumine. La distinction entre la caséine et la légumine ne repose que sur de petits écarts dans les résultats analytiques. De nombreuses recherches montrent l'analogie presque complète qui existe entre les solutions naturelles de caséine du lait et celles des albuminates alcalins [Rollet, *Sitzungsberichte der Kaiserl. Acad. in Wien*, t. XXXIX, p. 347, 1860].

**Composition et constitution chimique.** — Les éléments constitutifs de ces corps sont : le carbone, l'hydrogène, l'azote, l'oxygène et le soufre.

L'impossibilité d'amener la plupart d'entre eux à la forme cristalline, et la difficulté souvent insurmontable que l'on éprouve à les débarrasser des matières minérales (phosphates) qui les accompagnent naturellement, jettent quelque incertitude sur l'interprétation des nombres fournis par l'analyse. Aussi beaucoup de chimistes négligent-ils les différences peu marquées de l'analyse, et considèrent-ils ces corps comme des modifications allotropiques, des états moléculaires distincts, d'un seul et même produit.

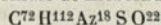
En suivant cet exemple, nous prendrons comme type de composition celle de l'albumine du blanc d'œuf, donnée par MM. Dumas et Cahours :

Carbone.....	54,3
Hydrogène.....	7,1
Azote.....	15,8
Soufre.....	1,8
Oxygène.....	21,0
	100,0

[*Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. VI, p. 400].

La traduction de ces nombres en formule conduit à des expressions très-complexes, si l'on veut y faire figurer le soufre avec un nombre entier d'atomes.

Telle est la formule de Lieberkühn :



[*Poggend. Ann. der Phys. u. Chem.*, t. LXXXVI, p. 117], qui, ainsi que d'autres semblables, n'est pas suffisamment contrôlée, pour passer définitivement dans la science. Quant à la constitution moléculaire, elle reste tout à fait incisée, faute de réactions et de dédoublements nettement observés.

Sterry-Hunt considère depuis longtemps les sub-



stances albuminoïdes comme des nitriles de la cellulose ou de ses congénères :

Albuminoïde = Cellulose + Ammoniaque — Eau.

Cette opinion a été confirmée, jusqu'à un certain point, par les expériences de MM. Dusart, Schoonbrodt, P. Thenard, Schützenberger et Guignet. En effet, en chauffant des composés hydrocarbonés neutres (sucre, cellulose, etc.) avec de l'ammoniaque caustique, ces chimistes ont obtenu des produits azotés se rapprochant des albuminoïdes.

L'ancienne hypothèse de Mulder, qui considérait ces corps comme formés par l'union d'un radical (protéine) avec plus ou moins de soufre, de phosphore et d'hydrogène, est complètement abandonnée.

*Etat naturel et rôle physiologique.* — Les matières albuminoïdes se rencontrent en fortes proportions dans l'économie animale. Elles représentent les éléments nutritifs, immédiats, aux dépens desquels se forment les tissus ; de là le nom de substances protéiques (prototypes, génératrices des composés susceptibles d'organisation), souvent employé comme synonyme.

Si dans les végétaux leur masse, par rapport aux autres principes, n'est pas aussi prédominante, elles n'y jouent pas moins un rôle important et essentiel.

*Propriétés physiques.* — Elles sont solides, généralement amorphes. On a cependant observé la cristallisation de quelques-unes d'entre elles : hématoïdine et hémoglobine, combinaison cristallisée de caséine dans la noix de para (*Bertholletia excelsa*), cristaux cubiques de protéine trouvés par Cohn dans la partie corticale des tubercules de pommes de terre [*Erdmann's Journal*, t. LXXX, p. 129, 1860; t. LXXIV, p. 487, 1858].

Desséchées, elles forment des masses blanches ou jaunâtres, friables ou cornées, élastiques, demi-transparentes et susceptibles de se gonfler dans l'eau. L'eau dissout les unes et reste sans action sur les autres. Souvent la solubilité n'est qu'apparente et dépend de la présence de substances étrangères (acides, alcalis, sels). L'alcool, l'éther, les huiles essentielles et en général les liquides organiques neutres ne les dissolvent pas.

Les albuminoïdes solubles possèdent un faible pouvoir diffusif et appartiennent à la classe des colloïdes. Ils sont optiquement actifs et dévient généralement vers la gauche le plan de polarisation de la lumière.

Odeur nulle, saveur nulle ou très-faible. On ne parvient à les fondre qu'en les altérant profondément ; à plus forte raison ne peut-on les volatiliser.

*Propriétés chimiques.* — Un certain nombre de ces corps subissent, sous l'influence de la chaleur ou d'agents chimiques variés et en présence de l'eau, des modifications moléculaires qui les font passer de l'état soluble à l'état insoluble. La chaleur sèche les décompose. Ils fondent, se boursoufflent, dégagent une odeur particulière de corne brûlée. Les principaux produits de leur distillation sont : l'eau, l'acide carbonique, l'hydrogène sulfuré, l'ammoniaque, diverses ammoniaques composées (aniline, picoline, pyridine, lutidine, pyrrol, méthylamine, propylamine, butylamine, etc.), des carbures d'hydrogène, des produits oxygénés mal connus. Il reste un charbon volumineux et riche en azote.

Les alcalis dissolvent plus ou moins facilement les matières protéiques, en se combinant avec elles. Par l'ébullition de ces liquides, une partie du soufre se sépare sous forme de sulfure et d'hyposulfite. La molécule organique précipitée de cette liqueur par les acides, en flocons blancs, retient encore du soufre reconnaissable par voie sèche (protéine de Mulder).

A chaud les alcalis caustiques concentrés dégagent de l'ammoniaque et des ammoniaques composées ; il se forme, en même temps, de l'acide carbonique, de l'acide formique, de la leucine, de la tyrosine et du glycolle.

Avec les hydrates de potasse ou de soude fondus, on obtient, en outre, du cyanure de potassium. Les matières protéiques insolubles, ou rendues telles, peuvent former avec la plupart des acides des combinaisons insolubles dans une eau acide, mais solubles dans l'eau pure.

L'acide acétique concentré et l'acide phosphorique normal ( $\text{PhO}^+\text{H}^3$ ) les dissolvent ; la liqueur précipite par le cyanure jaune (distinction entre les substances albuminoïdes et les tissus à gélatine).

L'acide sulfurique concentré les gonfle et les transforme en produits ulmiques. Avec l'acide sulfurique plus étendu (1 partie  $\text{SO}^+\text{H}^2$ , 1,5 partie  $\text{H}^2\text{O}$ ) et à l'ébullition on voit se former de la leucine et de la tyrosine [Erlenmeyer et Scheffer, *Erdmann's Journal*, t. LXXX, p. 357, 1860].

L'acide chlorhydrique fumant les dissout à chaud, en même temps le liquide se colore en bleu violacé intense, surtout au contact de l'air.

L'acide nitrique fumant ou ordinaire les colore en jaune par la formation d'un corps nitré, insoluble (acide xanthoprotéique) ; la teinte passe à l'orangé, sous l'influence de l'ammoniaque. Une dissolution acide de nitrate mercurique développe par la chaleur une couleur rouge foncé (réactif de Millon). [*Compt. rend. de l'Acad. des sciences*, t. XXVIII, p. 40.]

L'iode teint en brun les matières albuminoïdes.

Sous l'influence des oxydants énergiques, tels qu'acide chromique, mélange d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse, les albuminoïdes donnent des dérivés multiples.

On a signalé :

1° Tous les acides volatils de la série homologue des acides gras ( $\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{O}^2$ ), depuis l'acide formique jusqu'à l'acide caproïque inclusivement et peut-être l'acide caprylique ;

2° Les hydrures et les nitriles correspondants ;

3° L'acide benzoïque et l'hydrure de benzoïle ;

4° Un nouvel acide volatil, cristallisable, l'acide collinique ( $\text{C}^6\text{H}^7\text{O}^2$ ) et son hydrure ( $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^2$ ) ;

5° Enfin un acide aromatique très-voisin de l'acide toluïque [Froehde, *Erdmann's Journal*, t. LXXVII, p. 290, 1859].

L'ozone est absorbé par les congénères de l'albumine et les modifie profondément, mais on n'a pas encore isolé de principes définis formés dans cette réaction [Gorup-Besanez, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CX, p. 86, 1859].

Sous l'influence du suc gastrique, naturel ou artificiel, dans la cavité stomacale ou au dehors, toutes les substances protéiques sont converties en un produit soluble et diffusible (peptone ou abuminose).

Les matières albuminoïdes subissent, à une douce température, en présence de l'eau, et après un accès d'air plus ou moins prolongé, une altération progressive et profonde, accompagnée d'une combustion lente et d'un dégagement de gaz fétides.

Ces phénomènes, attribués pendant longtemps à une instabilité propre aux corps de cette classe, sont le résultat, d'après M. Pasteur [*Compt. rend. de l'Acad.*, t. LVI, p. 1189, 1856], du développement d'infusoires dont les germes seraient apportés par l'air. — Voyez PUTRÉFACTION.

Le tableau ci-joint résume les propriétés différentielles les plus caractéristiques des albuminoïdes. Sauf avis contraire, il se rapporte aux produits tels qu'on les trouve dans l'organisme. (Pour plus de détails, voir les articles spéciaux consacrés à chaque corps en particulier.)



Solubles dans l'eau.	Coagulables par la chaleur.	Seuls.....	<i>Albumine et sérine.</i> Ne précipitent ni par l'acide acétique, ni par l'acide phosphorique normal.
		Avec le concours de l'acide acétique.	<i>Vitelline.</i> N'est probablement qu'un mélange d'albumine et de caséine.
			<i>Matière azotée des globules.</i> Insoluble dans le sérum et peut se changer en hémato-cristalline.
Non coagulables par la chaleur.....			<i>Hémato-cristalline.</i> Cristallise en prismes, tétraèdres, tables hexagonales, rhomboédres.
			<i>Hydropisine.</i> Insoluble dans une eau chargée de sulfate de magnésium. Ne se colore pas en rouge par l'eau de chlore.
			<i>Pancréatine.</i> Insoluble dans une eau chargée de sulfate de magnésium. Se colore en rouge par l'eau de chlore.
Insolubles dans l'eau.			<i>Paralbumine.</i> Se coagule en flocons.
			<i>Métalbumine.</i> Donne un trouble peu abondant.
			<i>Caséine du lait.</i> Identique avec les albuminates alcalins, se coagule par la présence de veau; précipite par les acides acétique et phosphorique normal.
			<i>Légumine.</i> Mêmes réactions.
			<i>Ferments solubles.</i> Caractérisés par les réactions chimiques qu'ils provoquent.
Insolubles dans l'eau salpêtré ou aiguisé de 1/1000 d'acide chlorhydrique.			<i>Albumine coagulée.</i>
			<i>Fibrine cuite.</i>
			<i>Fibrine du sang.</i>
			<i>Fibrine musculaire, gluten.</i>
Caractères peu tranchés, ne donnent pas de coloration violette avec l'acide chlorhydrique.....			<i>Glutine.</i>
			<i>Ichthidine.</i>
			<i>Ichthuline.</i>
		<i>Albumine.</i> Diffusible, non précipitable par les acides, précipitable par le sublimé corrosif.	
		<i>Ichthidine.</i> Mal définie.	

**BIBLIOGRAPHIE.** — Denis (P.-S.), *Nouvelles études chimiques, physiologiques et médicales sur les substances albuminoïdes qui entrent comme principes immédiats, etc.*, Paris, 1856, in-8. — Ducom, *Recherches sur les matières albuminoïdes*, Th. de Paris, 1855, n° 78, in-4. — Melsens, Note sur les matières albuminoïdes, *Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, t. XXIV, n° 2, 1857. — Skrzeczka (C.-F.), *Queritur quomodo caseinum et natrum albuminatum pepsino officiantur*, *Diss. inaug. Regimonti*, 1855. — Weber, Ein eigenthümliches Verhalten albuminöser Flüssigkeiten bei Zusatz von Salzen, *Virchow's Archiv.*, t. VI, p. 257, 1854.

**ALCALAMIDES.** — Ce sont des corps qui dérivent de l'ammoniaque par la substitution, à l'hydrogène, de plusieurs radicaux, dont les uns sont négatifs et les autres positifs. On les divise comme les amines et les amides (voyez ces mots), c'est-à-dire en monalcalamides, dialcalamides, trialcalamides, etc., suivant qu'ils dérivent d'une, de deux, de trois ou d'un plus grand nombre encore de molécules d'ammoniaque.

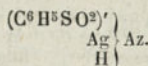
**MONALCALAMIDES.**

Comme le caractère fondamental des alcalamides est le remplacement d'une partie de l'hydrogène par un radical positif et d'une autre partie de l'hydrogène par un radical négatif, il est évident qu'il ne saurait y avoir d'alcalamides sans que deux atomes d'hydrogène au moins soient remplacés. Il n'y a donc pas d'alcalamides primaires. Comme d'un autre côté les ammoniacques composées qui renferment des radicaux acides ne fournissent jamais de dérivés analogues aux ammoniums quaternaires, il n'existe pas non plus d'alcalammoniums quaternaires. Nous n'avons donc à étudier ici que des monalcalamides secondaires et tertiaires.

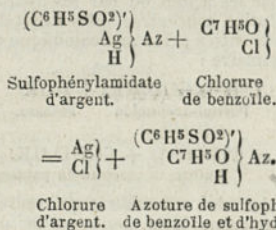
**MONALCALAMIDES SECONDAIRES.** — Ils représentent de l'ammoniaque AzH<sup>3</sup> dans laquelle deux atomes d'hydrogène sont remplacés l'un par un radical positif, l'autre par un radical négatif. Le radical positif peut être un métal ou un hydrocarbure alcoolique, d'où deux classes de monal-

calamides secondaires. On conçoit aussi la possibilité d'une troisième classe dans laquelle le radical positif serait oxygéné et dériverait d'un alcool d'une atomicité supérieure à 1 par élimination de OH, mais aucun corps de cette espèce n'a été découvert jusqu'ici.

**MONALCALAMIDES SECONDAIRES MÉTALLIQUES.** — Ces corps résultent de la substitution d'un atome de métal à un atome d'hydrogène dans une monamide primaire. Tel est le sulfophénylamidate d'argent ou azoture de sulfophényle, d'hydrogène et d'argent :



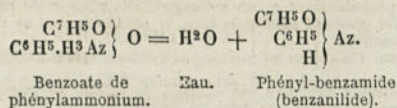
Gerhardt désignait ces corps sous le nom de sels d'amides. La plupart des amides primaires donnent de semblables sels. On les obtient en faisant agir directement les monamides primaires sur des oxydes métalliques. Les acides les décomposent en s'emparant de leur métal et en leur cédant leur hydrogène basique pour reconstituer l'amide primaire. Les chlorures acides réagissent énergiquement sur les sels d'amides primaires à base d'argent, et donnent, par double décomposition, des amides secondaires et du chlorure d'argent :



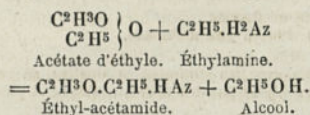
**MONALCALAMIDES SECONDAIRES A RADICAUX D'ALCOOLS.** — *Préparation.* — On prépare ces corps au moyen de réactions tout à fait analogues à celles qui fournissent les amides primaires, en remplaçant toutefois, dans ces réactions, l'ammoniaque par une monamide primaire.



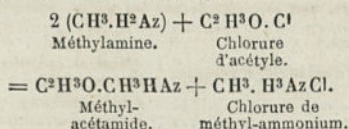
1° On soumet à l'action de la chaleur un sel de monamine primaire et d'acide monobasique :



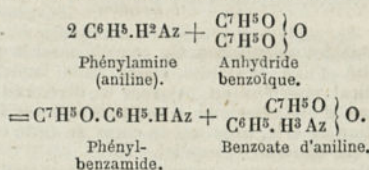
2° On fait agir une monamine primaire sur un éther composé d'acide monoatomique :



3° On traite une monamine primaire par un chlorure d'acide monoatomique :

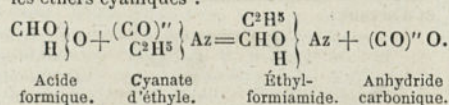


4° On soumet un anhydride d'acide monobasique à l'action d'une monamine primaire :

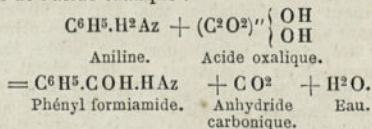


En outre on obtient encore des monalcalamides secondaires :

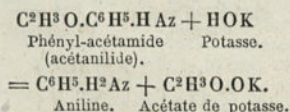
5° Par l'action des acides monobasiques sur les éthers cyaniques :



6° Par la distillation d'une monamine primaire avec de l'acide oxalique :



**Propriétés.** — Les alcalamides secondaires sont des corps cristallisables, peu solubles dans l'eau, et incapables de se combiner avec les acides. Traités par les acides ou par les hydrates alcalins en solution concentrée, elles fixent de l'eau et se transforment en acide monoatomique et en monamine primaire :

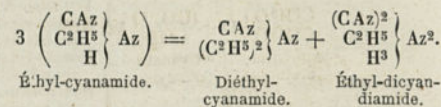


Les alcalamides secondaires qui renferment le radical cyanogène CAz jouissent de propriétés spéciales :

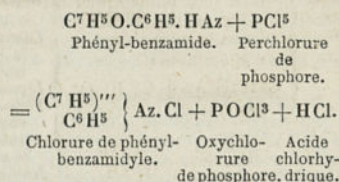
1° Ce sont des bases faibles capables de former avec les acides concentrés des sels que l'eau décompose.

2° La chaleur les décompose en produisant une alcalamide tertiaire et une dialcalamide intermé-

diaire qui ne contient qu'un seul radical monoatomique :



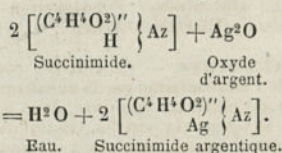
Les alcalamides secondaires sont attaquées, suivant Gerhardt, par le perchlorure de phosphore de la même manière que les amides primaires et secondaires :



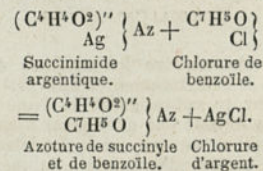
**MONALCAMIDES TERTIAIRES.** — Elles représentent une molécule d'ammoniaque AzH<sup>3</sup> dans laquelle H<sup>3</sup> sont remplacés : α. H<sup>2</sup> par deux radicaux négatifs monoatomiques ou par un radical négatif diatomique, et H par un radical positif monoatomique ; β. H<sup>2</sup> par des radicaux positifs, et H par un radical négatif.

**MONALCAMIDES TERTIAIRES RÉSULTANT DU REMPLACEMENT DE H<sup>2</sup> PAR DES RADICAUX NÉGATIFS ET DE H PAR UN RADICAL POSITIF.** — Le radical positif peut être un métal ou un radical d'alcool monoatomique.

**I. LE RADICAL POSITIF EST UN MÉTAL.** — On prépare ces alcalamides comme les sels d'amides secondaires, c'est-à-dire en faisant réagir une amide sur un oxyde métallique : seulement on prend une amide secondaire au lieu d'une amide primaire. La préparation de ces corps est même plus facile que celle des alcalamides métalliques secondaires :

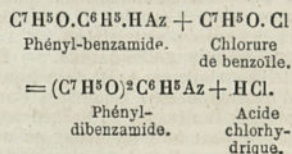


Ces composés sont détruits par les acides qui s'emparent de leur métal et régénèrent l'amide primitive. Les chlorures acides réagissent sur eux avec énergie en donnant naissance à un chlorure métallique et à des amides tertiaires :



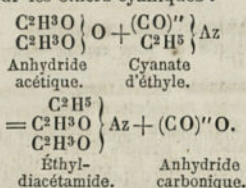
**II. LE RADICAL POSITIF EST UN HYDROCARBURE ALCOOLIQUE.** — **Préparation.** — On obtient ces composés :

1° Par l'action des chlorures acides sur les alcalamides secondaires :

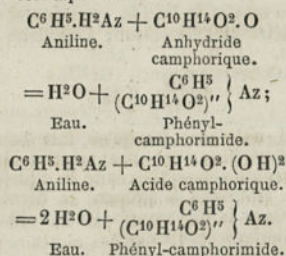




2° Par l'action des anhydrides des acides monoatomiques sur les éthers cyaniques :

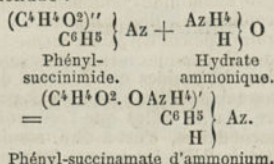


3° Par l'action des monamines primaires sur les anhydrides des acides bibasiques ou sur ces acides eux-mêmes et probablement aussi sur les chlorures correspondants :

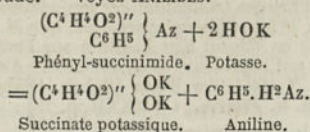


*Propriétés.* — 1° Ce sont des corps neutres qui n'entrent en réaction ni avec les acides ni avec les bases.

2° Ceux qui renferment un radical diatomique, au moins ceux d'entre eux dont le radical monoatomique est le phényle, les seuls connus jusqu'à ce jour, donnent le sel ammoniacal d'un acide amidé lorsqu'on les fait bouillir avec de l'ammoniaque étendue :



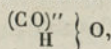
3° Ils dégagent de l'aniline et donnent un sel alcalin de l'acide dont ils renferment le radical lorsqu'on les soumet à l'action de la potasse ou de la soude. — Voyez ANILIDES.



Comme l'acide cyanique

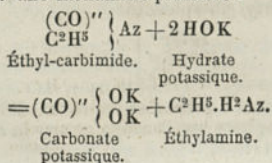


peut être considéré comme l'imide carbonique

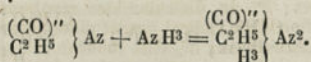


les éthers cyaniques peuvent être envisagés comme des alcalamides de cette classe. Les propriétés de ces corps sont les suivantes :

1° Avec les alcalis, ils donnent un carbonate alcalin et une monamine primaire :

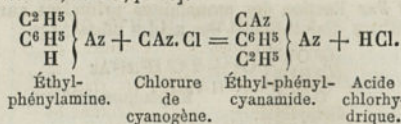


2° L'ammoniaque les convertit en dialcalamides (urées) :

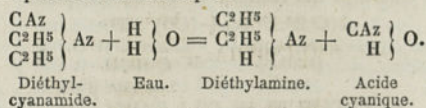


Éthyl-carbimide. Ammo-Éthylurée (éthyl-niaque. carbodiimide).

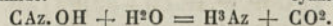
MONALCALAMIDES TERTIAIRES RÉSULTANT DU REMPLACEMENT DE H<sup>2</sup> PAR DES RADICAUX POSITIFS ET DE H PAR UN RADICAL NÉGATIF. — Les seuls corps de ce groupe connus jusqu'à ce jour sont des composés qui contiennent du cyanogène comme radical acide. MM. Cahours et Cloëz les ont préparés en faisant agir le chlorure de cyanogène sur les monamines secondaires [Cahours et Cloëz, *Compt. rend. de l'Acad.*, t. XXXVIII, p. 354; *Quart. J. of the Chem. Soc.*, t. VII, p. 184; *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. XC, p. 97]:



Ce sont des corps liquides volatils sans décomposition. Lorsqu'on les chauffe avec des acides ou des alcalis, ils régénèrent une amine secondaire et donnent en même temps de l'acide cyanique qui se dédouble à son tour en anhydride carbonique et en ammoniaque :



Diéthyl-Éthyl- Diéthylamine. Acide  
cyanamide. Eau. cyanique.



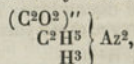
Acide Eau. Ammoniaque. Anhydride  
cyanique. carbonique.

## DIALCALAMIDES.

Ce sont des alcalamides qui dérivent du type condensé Az<sup>2</sup>H<sup>6</sup>. Il n'existe pas de dialcalamides primaires, parce que de tels corps résulteraient du remplacement de H<sup>2</sup> dans Az<sup>2</sup>H<sup>6</sup>, par un radical acide et un radical basique, tous deux monoatomiques, et que de tels radicaux ne pourraient jamais souder deux molécules d'ammoniaque. Mais on conçoit l'existence de dialcalamides dans lesquelles 3H seulement soient remplacés et que nous appellerons semi-secondaires; de dialcalamides secondaires où 4H soient remplacés; de dialcalamides semi-tertiaires où 5H soient remplacés et de dialcalamides tertiaires où la substitution porte sur la totalité de l'hydrogène.

DIALCALAMIDES SEMI-SECONDAIRES. — Dans ces corps H<sup>2</sup> sont remplacés par un radical acide diatomique et H par un radical d'alcool. On n'en connaît pas où le radical alcoolique soit diatomique et le radical acide monoatomique.

A l'exception de l'éthyl-oxamide



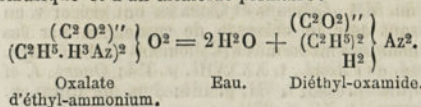
les seuls corps connus de cette classe sont les urées composées primaires qui résultent de l'action de l'ammoniaque sur un éther cyanique ou de l'acide cyanique sur une monamine primaire. — Voyez URÉES.

DIALCALAMIDES SECONDAIRES. — Le nombre des composés de cette classe, théoriquement possibles, est considérable. On conçoit en effet l'existence possible : 1° de dialcalamides secondaires dans lesquelles H<sup>4</sup> soient remplacés par deux radicaux diatomiques, l'un négatif, l'autre positif; 2° de dialcalamides dans lesquelles H<sup>2</sup> soient

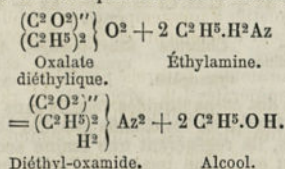


remplacés par un radical négatif diatomique et deux autres H par deux radicaux positifs monoatomiques; 3° de dialcalamides résultant de la substitution d'un radical positif diatomique à H<sup>2</sup> et de deux radicaux négatifs monoatomiques aux deux autres H; un petit nombre de ces divers corps sont connus; on n'a même préparé jusqu'ici aucun de ceux du premier groupe.

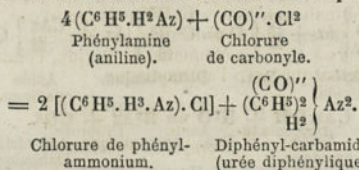
**DIALCALAMIDES SECONDAIRES RENFERMANT UN RADICAL DIATOMIQUE NÉGATIF ET DEUX RADICAUX MONOATOMIQUES POSITIFS.** — *Préparation.* — On les obtient: 1° En chauffant le sel neutre d'un acide bibasique et d'un alcaloïde primaire:



2° Par l'action des monamines primaires sur les éthers dialcooliques des acides bibasiques:

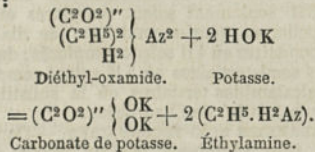


3° Par l'action des monamines primaires sur les chlorures des radicaux acides diatomiques:

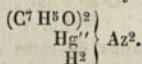


Les urées composées secondaires (voir URÉES) qui font partie de ce groupe se produisent aussi dans la réaction de l'eau sur les éthers cyaniques et dans quelques autres réactions qui seront exposées à l'article URÉES.

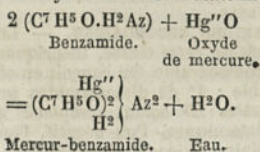
*Propriétés.* — Les dialcalamides secondaires de cette classe sont décomposées par les alcalis bouillants, avec formation d'une amide primaire et d'un sel de potasse de l'acide dont elles dérivent:



**DIALCALAMIDES SECONDAIRES RENFERMANT UN RADICAL DIATOMIQUE BASIQUE ET DEUX RADICAUX MONOATOMIQUES ACIDES.** — On ne connaît jusqu'ici, dans cette classe, que des alcalamides dont le radical positif est un métal diatomique. Tel est l'azoture de benzoïle, de mercure et d'hydrogène:



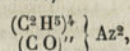
Ces corps résultent de l'action d'une monamide primaire sur l'oxyde d'un métal diatomique:



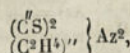
Ils sont décomposés par les acides qui donnent un sel du métal et régèrent la monamine primaire.

**DIALCALAMIDES SEMI-TERTIAIRES.** — On n'a préparé jusqu'à ce jour aucun composé de cet ordre.

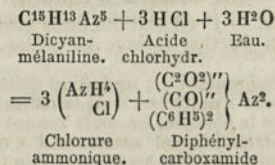
**DIALCALAMIDES TERTIAIRES.** — Elles représentent une double molécule d'ammoniaque dans laquelle tout l'hydrogène est remplacé par des radicaux négatifs ou positifs dont un au moins doit être diatomique. On ne connaît jusqu'à ce jour qu'un très-petit nombre de ces alcalamides. Ce sont: la tétréthyl-urée,



obtenue au moyen de l'acide cyanique et de l'hydrate de tétréthylammonium; l'éthylène disulfocarbamide,



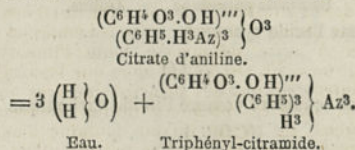
qui prend naissance lorsqu'on fait bouillir le chlorure d'éthylène avec une solution alcoolique de sulfocyanate potassique; enfin la diphenyl-carboxamide. Hofmann a préparé ce dernier corps en soumettant la dicyanmélaniine à l'action de l'acide chlorhydrique étendu:



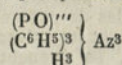
## TRIALCALAMIDES.

Ce sont des alcalamides qui dérivent de 3 molécules d'ammoniaque. On n'en connaît qu'un fort petit nombre. Parmi celles que l'on connaît, les unes sont secondaires, c'est-à-dire résultent du remplacement de 2H<sup>3</sup>; les autres, intermédiaires entre les secondaires et les tertiaires, dérivent de Az<sup>3</sup>H<sup>3</sup> par le remplacement de H<sup>7</sup>. Les autres enfin sont tertiaires et ne contiennent plus d'hydrogène typique.

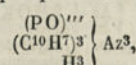
Au nombre des *trialcalamides secondaires*, nous citerons: 1° La triphényl-citramide, que M. Pebal a obtenue en faisant agir l'aniline sur l'acide citrique et qui représente le citrate neutre d'aniline privé de 3 molécules d'eau [Pebal, 1852, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LXXXII, p. 78]:



2° La triphényl-phosphamide



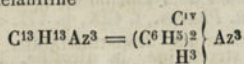
et la trinaphthyl phosphamide



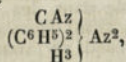
que Hugo Schiff a préparées en traitant l'oxychlorure de phosphore par l'aniline ou par la naphtylamine.



## 3° La mélaniline

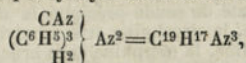


que M. Hofmann considère comme de la diphényl-cyan-diamine

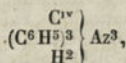


mais que nous préférons envisager comme une triacalamide, parce que, dans la formule de M. Hofmann, tout l'hydrogène est remplacé par des radicaux monoatomiques qui ne peuvent souder ensemble 2 molécules d'ammoniaque.

Comme *triacalamides intermédiaires*, nous citerons la triphényl-cyan-diamide de M. Hofmann

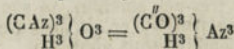


qui provient de l'action du perchlorure de carbone sur la phénylamine, et que nous préférons écrire

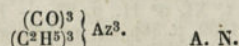


par des raisons analogues à celles qui nous ont fait considérer la mélaniline comme une triacalamide.

Enfin l'acide cyanurique



est une triamide secondaire, et les cyanurates sont des triacalamides tertiaires. Tel est le cyanurate éthylique



**ALCALIMÉTRIE.** — Voyez ANALYSE VOLUMÉTRIQUE.

**ALCALOÏDES NATURELS** (Alcalis végétaux, alcalis organiques, bases végétales, bases naturelles).

On donne le nom d'alcaloïdes naturels à une classe de composés extraits des végétaux, jouissant de propriétés spéciales et dont la principale est de s'unir aux acides à la façon de l'ammoniaque pour former des sels.

*Historique.* — La découverte du premier alcaloïde naturel remonte au commencement de ce siècle : Séguin, Derosne vers 1803, Sertuerner en 1804, retirèrent presque simultanément de l'opium des principes cristallisés auxquels ils reconnurent des propriétés alcalines. Mais l'idée que l'alcalinité de ces substances devait être attribuée aux réactifs employés pour les extraire empêcha d'attacher à cette découverte toute l'importance qu'elle méritait. On croyait alors que les végétaux ne contenaient que des principes neutres ou des acides; aussi ces premiers travaux passèrent-ils inaperçus. Ce ne fut qu'une douzaine d'années plus tard, vers 1817, que Sertuerner attira l'attention des chimistes sur ce fait remarquable, en publiant sur la morphine un important mémoire dans lequel il démontrait la nature réellement alcaline de cette substance.

La découverte du premier alcaloïde végétal appartient donc de droit, sinon de fait, à Sertuerner.

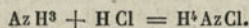
Dès ce moment, la recherche des alcaloïdes naturels marche avec rapidité; les plus remarquables par leurs propriétés actives sont isolés, et la découverte de la quinine, le plus important de tous par ses nombreuses applications médicales, vient jeter un nouvel éclat sur ce genre d'études.

Parmi les savants qui ont le plus contribué à enrichir la science de ces principes nouveaux, il faut citer en première ligne MM. Pelletier et Caventou; puis Robiquet, Laurent, MM. Dumas, Liebig, Regnault, Bouchardat, Pasteur, etc., dont les travaux importants ont ajouté des faits nombreux et intéressants à l'histoire des alcaloïdes et de leurs sels, ou qui en ont fait connaître de nouveaux.

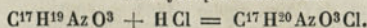
*Propriétés.* — Les alcaloïdes naturels sont liquides et volatils ou fixes et solides; de là deux divisions qui ont servi à les classer. Dans la première, on place les alcaloïdes liquides et volatils sans décomposition; ils ne contiennent pas d'oxygène et sont formés des éléments carbone, hydrogène et azote; trois seulement sont connus jusqu'à présent : la cicutine, la nicotine et la spartéine.

Dans la seconde division sont placés les alcaloïdes solides et fixes, à l'exception de la cinchonine, volatile à une température peu élevée. Tous renferment les éléments carbone, hydrogène, azote et oxygène.

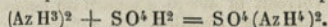
Les alcaloïdes naturels possèdent, comme les bases minérales, la propriété de ramener au bleu le papier de tournesol, et verdissent le sirop de violettes. Il en est toutefois (comme la narcotine) dont les propriétés alcalines sont si faibles, qu'ils n'exercent aucune action sur les couleurs végétales. Leur propriété la plus importante est de s'unir aux acides pour former des sels. Cette combinaison a lieu sans élimination d'eau, c'est une simple addition de tous les éléments de l'alcaloïde à tous les éléments de l'acide, comme on le remarque avec l'ammoniaque.



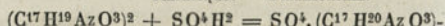
Ammoniaque. Acide Chlorure  
chlorhydrique d'ammonium.



Morphine. Chlorure de morphonium.



Ammoniaque. Acide Sulfate  
sulfurique. d'ammonium.



Morphine. Acide Sulfate de morphonium.  
sulfurique.

Les bases organiques, solides et fixes, sont incolores; quelques-unes ne s'obtiennent qu'à l'état amorphe: la plupart cristallisent avec une grande régularité. Elles sont douées généralement d'une saveur amère, qui passe même dans leurs sels. Elles sont insolubles ou peu solubles dans l'eau, leur vrai dissolvant est l'alcool. Quelques-unes sont solubles dans l'éther, telles sont la quinine et la codéine; d'autres sont insolubles ou très-peu solubles dans l'éther: il en est ainsi de la cinchonine, de la morphine, de la strychnine, de la brucine. Quelques-unes, telles que la quinine, la strychnine, la brucine, se dissolvent abondamment dans le chloroforme. Enfin certains carbures d'hydrogène liquides et même des huiles grasses peuvent dissoudre les alcaloïdes.

M. Pettenkofer a déterminé la solubilité d'un certain nombre d'alcaloïdes dans le chloroforme et l'huile d'olive; le tableau suivant représente les quantités pour cent d'alcaloïdes dissous [*Répert. de Chim. pure*, 1860, p. 432] :

	Chloroforme.	Huile d'olive.
Morphine.....	0,57	0,00
Narcotine.....	34,17	1,25
Cinchonine.....	4,31	1,00
Quinine.....	57,47	4,20
Strychnine.....	20,09	1,00
Brucine.....	53,70	1,78
Atropine.....	51,19	2,62
Vératrine.....	58,49	1,78



On voit par le tableau qui précède que les alcaloïdes sont peu solubles dans les huiles, mais cette difficulté peut être tournée facilement en combinant les alcaloïdes avec l'acide oléique. Pour obtenir ces composés, d'après M. Atfield, il suffit de triturer les alcaloïdes bien desséchés avec de l'acide oléique, et de laisser digérer le mélange à une douce chaleur pendant quelque temps. Il se forme des oléates insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, et miscibles en toute proportion dans les huiles. M. Atfield a constaté en outre que les sels des alcaloïdes naturels ne se dissolvaient pas mieux dans les huiles que les alcaloïdes eux-mêmes [*Pharmaceutical Journ.*, t. IV, p. 388. — *Répert. de Chim. appliq.*, 1863, p. 136].

La potasse, la soude, l'ammoniaque, les terres alcalines précipitent en général les alcaloïdes naturels de leurs dissolutions salines en s'emparant de l'acide.

L'infusion de noix de galle, l'iodure de potassium ioduré, la solution de l'iodure double de potassium et de mercure, le phosphomolybdate de soude, précipitent tous les alcaloïdes, même en solution étendue. Ces deux derniers réactifs sont surtout précieux dans l'analyse, parce qu'ils précipitent tous les alcaloïdes et seulement les alcaloïdes.

L'iodure double de mercure et de potassium a été proposé pour le dosage des alcaloïdes naturels. M. Winckler a indiqué le premier ce procédé [*Buchner, Rép. de Pharm.*, t. XXXV, p. 57]; plus tard il fut recommandé de nouveau par M. de Planta Reichenau [*Das Verhalten der Alkaloide gegen reagentien*, Heidelberg, bei J. C. Mohr, 1846]. Dans ces dernières années, M. Mayer a repris l'étude de ce réactif; il en a fait ressortir l'emploi avantageux et l'extrême sensibilité [*Amer. Journ. of Pharm.*, janv. 1863, t. XXXV, p. 20. — *Répert. de Chim. appliq.*, 1863, p. 102].

On l'obtient en faisant dissoudre 13<sup>gr</sup>.546 de sublimé corrosif et 49<sup>gr</sup>.0 d'iodure de potassium dans un litre d'eau distillée.

Un centimètre cube de cette solution précipite :

	Grammes.
1/10000 d'équivalent d'aconitine	= 0,0267
1/20000 — d'atropine	= 0,0145
1/20000 — de narcotine	= 0,0213
1/20000 — de strychnine	= 0,0167
1/20000 — de brucine	= 0,0233
1/20000 — de véraltrine	= 0,0269
1/30000 d'équival. double de morphine	= 0,0200
1/20000 — de conicine	= 0,00416
1/40000 — de nicotine	= 0,00405
1/80000 — de quinine	= 0,0108
1/60000 — de cinchonine	= 0,0102
1/60000 — de quinidine	= 0,0120

Pour que ce réactif donne de bons résultats, il faut avoir soin de verser la liqueur normale dans la solution qui renferme l'alcaloïde. La réaction se fait aussi bien dans des solutions acides, neutres ou légèrement alcalines. D'après M. Ressler, ce moyen permettrait de séparer les alcaloïdes de l'ammoniaque [*Chem. centralbl.*, 1856, n° 34]. La présence de l'amidon, de la gomme, de l'albumine, du tannin, etc., n'empêche pas la réaction de se produire. La sensibilité de l'iodure double de mercure et de potassium est si grande qu'il donne encore des réactions distinctes avec des solutions qui ne renferment que 1/60000 de narcotine, 1/25000 de nicotine, 1/150000 de strychnine, 1/150000 de brucine, etc.

M. Schulze a indiqué un réactif qui précipite la plupart des alcaloïdes naturels, et dont la sensibilité est telle, qu'il peut faire naître de légers précipités dans des solutions qui ne contiennent que 1/5000 de brucine, de quinine,

de cinchonine, de véraltrine ou d'atropine [*Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CIX, p. 177, nouv. sér., t. XXXIII].

Avec la strychnine, la nicotine, l'aconitine, cette sensibilité est encore plus grande; car le réactif peut accuser leur présence en produisant un trouble sensible dans des solutions qui ne contiennent que 1/25000 d'alcaloïde.

On obtient ce réactif en faisant tomber goutte à goutte du perchlorure d'antimoine dans une solution d'acide phosphorique. Plusieurs matières organiques, telles que l'acide tartrique, le sucre, l'albumine, masquent beaucoup d'alcaloïdes et empêchent leur précipitation par un certain nombre de réactifs.

Des expériences dues à M. Oppermann prouvent que, malgré la présence de l'acide tartrique, le bicarbonate de soude précipite la cinchonine, la narcotine, la strychnine et la véraltrine, tandis que la quinine, la morphine et la brucine restent en dissolution [*Compt. rend. de l'Acad.*, t. XXI, p. 844].

L'acide tartrique masque encore la réaction de l'infusion de noix de galle pour tous ces alcalis à l'exception de la cinchonine et de la strychnine, mais elle les précipite si on neutralise l'acide par l'ammoniaque; cependant un excès de ce dernier redissout le tannate de brucine.

Les alcaloïdes forment avec le bichlorure de platine des combinaisons doubles de chlorhydrate de la base et de bichlorure de platine qui sont généralement très-peu solubles, et souvent cristallines; les chlorures d'or, de mercure, de zinc, forment des combinaisons analogues.

Les alcaloïdes forment, avec l'iodure ou le bromure de mercure, des composés pour la plupart cristallisés [Groves, *Quart. Journ. of the Chem. Soc.*, t. XI, n° 11, p. 97. — *Répert. de Chim. pure*, 1859, p. 38]. On les prépare d'une manière générale en mélangeant des solutions de chlorhydrate de la base, et d'iodure double de potassium et de mercure; il se forme un précipité blanc qu'on redissout dans l'eau ou l'alcool bouillant, il se dépose alors par le refroidissement des cristaux bien définis. Tel est le cas principalement des composés de quinine, de cinchonine, de strychnine et de morphine.

Quelques alcaloïdes naturels, tels que la quinine, exigent pour se saturer deux molécules d'un acide monobasique, ils sont diacides. Il est à remarquer que ces alcaloïdes renferment deux atomes d'azote, ils paraissent donc dériver de deux molécules d'ammoniaque. Cette remarque cependant ne peut s'appliquer à toutes les bases naturelles contenant deux atomes d'azote, car la strychnine et la brucine, qui sont dans ce cas, n'exigent qu'une seule molécule d'un acide monobasique pour se saturer.

**Pouvoir rotatoire.** — Les alcaloïdes naturels exercent le pouvoir rotatoire: tous dévient à gauche le plan de polarisation, à l'exception de la cinchonine et de la quinidine qui le dévient à droite. Lorsque ces bases sont en dissolution dans un acide, employé seulement en proportion suffisante pour les saturer, leur pouvoir propre s'affaiblit généralement: la quinine cependant fait exception, son pouvoir rotatoire augmente sous l'influence des acides. La narcotine présente cette particularité intéressante qu'elle dévie à gauche les rayons de la lumière polarisée lorsqu'elle est pure, et qu'elle exerce la déviation à droite lorsqu'elle est combinée aux acides. M. Bouchardat, qui a le premier fait connaître l'action que les alcaloïdes naturels exercent sur la lumière polarisée, et auquel sont empruntés ces détails, donne les nombres suivants pour le pouvoir rotatoire spécifique d'un certain nombre d'entre eux.



TABLEAU DU POUVOIR ROTATOIRE DES ALCALOÏDES NATURELS.

	Dissolvant.	Températ.	Pouvoir rotat. spécifique.
Quinine .....	Alcool .....	22°	[α] = - 126°,7
Quinidine [Pasteur, <i>Compt. rend. de l'Inst.</i> , t. XXXVI, p. 26 et t. XXXVII, p. 110] .....			[α] = + 250°,75
Cinchonine .....	Alcool étendu d'acide chlorhydrique.	?	[α] = + 190°,4
Cinchonidine (d'après M. Pasteur) .....	Alcool .....	13°	[α] = - 144°,61
Morphine .....	Alcool étendu d'acide chlorhydrique.	?	[α] = - 88°,04
Narcotine .....	Alcool .....	?	[α] = - 130°,5
Codéine .....	— .....	?	[α] = - 118°,2
Narcéine .....	— .....	?	[α] = - 6°,7
Strychnine .....	— .....	?	[α] = - 132°,07
Brucine .....	— .....	?	[α] = - 61°,27
Igasurine .....	— .....	?	[α] = - 62°,9
Nicotine [Laurent, <i>Compt. rend. des trav. de Chim.</i> , 1845, p. 110. ....			[α] = - 93°,5

**Action de la potasse.** — Lorsqu'on distille les alcaloïdes naturels fixés avec de la potasse, ils se décomposent, et la plupart dégagent des bases volatiles, telles que la méthylamine, la quinoïléine, la lépidine, la pyrridine, etc.

**Action du chlore et du brome.** — Le chlore et le brome exercent une action très-énergique sur les alcaloïdes naturels. Il se forme dans cette réaction de l'acide chlorhydrique ou bromhydrique et des produits de substitution dans lesquels 1, 2 et même 3 atomes d'hydrogène peuvent être remplacés par un nombre égal d'atomes de chlore ou de brome : ainsi, le chlore, en réagissant sur la codéine  $C^{18}H^{21}AzO^3$ , donne la chlorocodéine  $C^{18}H^{20}ClAzO^3$ ; le brome, par son action sur la cinchonine  $C^{20}H^{24}Az^2O$ , donne la monobromocinchonine  $C^{20}H^{23}BrAz^2O$ , et la dibromocinchonine  $C^{20}H^{22}Br^2Az^2O$ . Quant à la substitution de 3 atomes de chlore ou de brome à 3 atomes d'hydrogène, on n'en connaît jusqu'à présent que deux exemples, la trichlorostrychnine  $C^{21}H^{19}Cl^3Az^2O^3$  et la tribromocodéine  $C^{18}H^{18}Br^3AzO^3$ .

Ces bases cristallisent, elles forment avec les acides des sels cristallisés bien définis, peu solubles dans l'eau pour la plupart, mais plus solubles dans l'alcool, surtout à chaud. Leur constitution est identique à celle des alcaloïdes naturels qui leur correspondent. On doit la connaissance de ces faits principalement aux travaux de Laurent [*Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XXIV, p. 303] et de M. Dollfus [*Ann. de Chim. et de Pharm.*, t. LXV, p. 217].

**Action de l'iode.** — L'iode exerce aussi une action énergique sur les alcaloïdes naturels; il ne paraît pas former de produits de substitution comme le chlore et le brome, mais simplement des combinaisons. Les alcaloïdes semblent jouer dans cette réaction le rôle d'un métal et s'unir à l'iode, comme le potassium ou le plomb. Le fait suivant, observé par Pelletier, vient à l'appui de cette manière de voir [*Ann. de Chim. et de Phys.*, (2), t. LXIII, p. 164].

Lorsqu'on verse dans une solution d'iodhydrate de strychnine une solution d'iodate acide de la même base, il se fait immédiatement un précipité brun, formé d'iodostrychnine et d'iode, que l'on peut séparer. Cependant dans presque toutes les réactions de l'iode sur les alcaloïdes, Pelletier a observé la production d'iodhydrate de la base non attaquée; il attribue, du reste, cette formation d'acide iodhydrique à l'action de l'iode sur l'alcool bouillant, les quantités d'acides qui se reproduisent étant relativement faibles.

Les produits de la réaction de l'iode sur les bases organiques sont amorphes pour la plupart, et peu étudiés.

Cependant la strychnine, la codéine, la cicutine, la nicotine, font exception, et forment des combinaisons très-bien cristallisées.

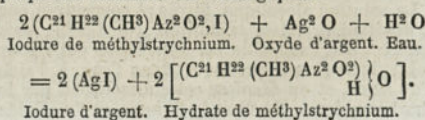
Les iodobases sont en général peu solubles dans l'eau et l'éther; l'alcool est leur vrai dissolvant. La potasse et la soude les attaquent vivement, il se forme de l'iodate et de l'iodure de potassium, et la base est mise en liberté.

Quoique les acides altèrent les iodobases, l'iodonicotine forme, avec l'acide chlorhydrique, de beaux cristaux d'un rouge de rubis clair; et sous le nom d'iodo-sulfates des alcaloïdes cinchoniques, M. Herapath a fait connaître des sels provenant de l'action de l'iode sur les sulfates de ces alcaloïdes, et qu'il considère comme des sulfates d'iodobases [*Quart. Journ. of the Chem. Soc.*, t. XI, p. 180, July, 1858. — *Répert. de Chim. pure*, 1859, p. 39. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XL, p. 247].

Ces sels sont remarquables par leurs propriétés optiques et leurs magnifiques couleurs; l'un d'eux, le bisulfate d'iodoquinine, rappelle par la couleur verte de ses cristaux l'éclat des élytres des cantharides. Ils renferment tous de l'acide sulfurique, de l'iode et une base organique plus ou moins modifiée dans ses caractères. Ils sont très-solubles dans l'alcool, et cristallisent par le refroidissement.

Le procédé employé ordinairement pour obtenir les iodobases consiste à broyer les alcaloïdes humides avec la moitié de leur poids d'iode, et à traiter ensuite la masse par l'alcool bouillant, qui laisse déposer l'iodobase par le refroidissement. Dans cette réaction il se forme constamment de l'iodhydrate de la base employée qu'on sépare facilement par l'eau bouillante, les iodobases y étant à peu près insolubles. — On obtient encore des iodobases en mélangeant des dissolutions alcooliques, aussi concentrées que possible, d'iode et d'alcaloïde; par l'évaporation spontanée l'iodobase se dépose. Il n'est pas possible d'exprimer par une formule générale les combinaisons de l'iode avec les alcaloïdes naturels, voici les mieux connues : 1 molécule d'alcaloïde avec 2 atomes d'iode (quinine dans le bisulfate); 2 molécules d'alcaloïde avec  $I^2$  (cinchonine), avec  $3I^2$  (nicotine, codéine, papavérine, brucine); 4 molécules d'alcaloïdes avec  $3I^2$  (strychnine, brucine, morphine).

**Action des iodures de méthyle et d'éthyle.** — Lorsqu'on fait réagir les iodures de méthyle et d'éthyle sur les alcaloïdes naturels, il y a combinaison et formation d'iodures cristallisés, comme on le remarque avec l'ammoniaque. Ces iodures, traités par l'oxyde d'argent et l'eau, donnent de l'iodure d'argent et des bases nouvelles douées de propriétés alcalines fort énergiques:





Ces composés méthylés et éthylés sont très-solubles dans l'eau; quelques-uns, tels que l'éthylquinine, la méthylcinchonine, la méthylstrychnine, la méthylbrucine, donnent des cristaux par l'évaporation de leurs solutions aqueuses, d'autres donnent des produits amorphes. En général, tous forment avec les acides des sels bien cristallisés. — Jusqu'à présent on n'a pu faire entrer dans la molécule des bases naturels qu'un seul groupe alcoolique, à l'exception toutefois de la conicine, qui peut en prendre deux; cette base, en effet, renferme un atome d'hydrogène remplaçable par un groupe alcoolique. Dans cette condition, elle devient une base tertiaire qui peut alors se combiner avec une nouvelle molécule d'iodeure de méthyle ou de ses homologues, et donner des iodures d'ammonium quaternaires.

*Action de l'acide azoteux.* — L'action de l'acide azoteux a été étudiée sur quelques alcaloïdes naturels. Cette réaction s'obtient en chauffant jusqu'à l'ébullition l'azotite de potasse, dissous dans l'eau, avec le sulfate d'une base naturelle. L'acide azoteux est détruit, l'azote se dégage et l'oxygène se porte sur l'alcaloïde. M. Schützenberger a pu obtenir ainsi l'oxystrychnine, l'oxycinchonine, substance isomérique avec la quinine, la bioxystrychnine, l'oxyquinine, etc. [*Compt. rend.*, t. XLVII, p. 79. — *Répert. de Chim. pure*, 1859, p. 37].

Les alcaloïdes naturels représentent généralement la partie active des végétaux dont ils proviennent. Ils exercent sur l'économie une réaction énergique, la plupart sont même de redoutables poisons; et pourtant, par leur composition toujours constante et par la sûreté de leur action, ils sont devenus de précieux auxiliaires de la thérapeutique. C'est là un immense service que la chimie a rendu à l'art de guérir.

*Extraction.* — Les alcaloïdes naturels n'existent pas ordinairement dans les plantes à l'état libre; on les trouve combinés, soit avec des acides, comme l'acide malique ou l'acide acétique; soit avec certains acides particuliers, comme l'acide méconique ou l'acide quinique, qui se rencontrent dans l'opium ou dans les quinquinas; soit encore avec des matières tannantes, comme le rouge cinchonique.

Il existe des procédés généraux applicables à l'extraction des alcaloïdes naturels, mais qui varient selon que la base est fixe ou volatile, ou suivant les mélanges dans lesquels elle se trouve engagée.

Toutefois le procédé que MM. Pelletier et Caventou ont indiqué, dans leurs recherches sur les alcaloïdes naturels, est demeuré classique, malgré quelques modifications suggérées par l'expérience.

Ce procédé consiste à épuiser les végétaux réduits en poudre grossière par des décoctions successives faites avec de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique ou par de l'acide chlorhydrique; après le refroidissement des liqueurs, qu'on a eu le soin de passer sur une toile, on ajoute un lait de chaux ou de magnésie par petites portions et en léger excès. On précipite ainsi l'alcaloïde et les matières colorantes qui forment des laques insolubles avec la chaux ou la magnésie. Quand on emploie l'acide sulfurique et la chaux, ce précipité contient en même temps l'excès de chaux et du sulfate de chaux. Il est recueilli sur une toile afin d'égoutter, puis on le soumet à une pression graduée. Le tourteau, séché à l'étuve et pulvérisé, est ensuite épuisé par l'alcool en vase clos et au bain-marie.

La solution alcoolique, filtrée et concentrée par la distillation, laisse cristalliser l'alcaloïde; mais dans cet état l'alcaloïde est loin d'être pur: pour l'obtenir tel, on le redissout dans l'eau à l'aide d'un acide, et on décolore cette dissolution par le charbon animal. On filtre la liqueur, et l'alcaloïde

est précipité de nouveau par un alcali. — En le redissolvant dans l'alcool et abandonnant celui-ci à l'évaporation spontanée, on obtient l'alcaloïde cristallisé et dans un état assez voisin de la pureté.

Quelquefois on se contente de décolorer convenablement par le charbon la solution alcoolique qui a servi à enlever l'alcaloïde au tourteau; dans ce cas, on filtre la solution avant de distiller l'alcool.

On remplace quelquefois la magnésie ou la chaux par le carbonate de soude, la potasse ou l'ammoniaque.

Un autre procédé, indiqué aussi par MM. Pelletier et Caventou, consiste à précipiter par le sous-acétate de plomb les solutions aqueuses qui ont servi à épuiser les végétaux de leurs parties actives; il se forme un dépôt abondant, qui est une combinaison de plomb avec l'acide employé pour dissoudre la base, et avec les matières colorantes, gommeuses, etc. Il reste dans la liqueur décolorée la base combinée à l'acide acétique, et l'excès de sous-acétate de plomb employé. On se débarrasse du plomb en faisant passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré; on filtre, et la liqueur évaporée au bain-marie laisse cristalliser l'alcaloïde pur à l'état d'acétate. Pour l'obtenir à l'état de pureté, il suffit de précipiter la dissolution de l'acétate par la potasse ou l'ammoniaque: la base recueillie et dissoute dans l'alcool cristallise par l'évaporation.

Un autre procédé consiste à mélanger les produits végétaux avec de la chaux, le tout réduit en poudre grossière; on traite ce mélange par l'alcool bouillant qui enlève l'alcaloïde et le laisse cristalliser à l'état impur par l'évaporation.

On a aussi proposé, pour certains alcaloïdes, l'emploi de l'ammoniaque aqueuse. On met les produits végétaux pulvérisés dans des appareils à déplacement, puis on les traite par des solutions ammoniacales jusqu'à ce que ces dernières passent incolores. Les parties non dissoutes sont ensuite traitées par de l'eau acidulée d'acide sulfurique, qui enlève l'alcaloïde qu'on obtient presque pur, et cristallisé à l'état de sulfate, par une évaporation ménagée.

Certaines bases alcalines s'altèrent facilement sous l'influence de l'air, de la chaleur et des réactifs employés à les extraire. Pour les obtenir on a proposé l'emploi du chloroforme, du tannin, et voici en quoi consistent ces opérations. — On fait une décoction de la plante, qu'on filtre lorsqu'elle est refroidie; après avoir ajouté au liquide filtré du chloroforme et un excès de potasse caustique, on agite vivement le tout à plusieurs reprises. Lorsque le liquide est reposé, le chloroforme chargé d'alcaloïde se sépare; on décante alors, et le chloroforme, évaporé à l'air libre ou distillé, abandonne la base assez pure et cristallisée. On peut encore séparer l'alcaloïde en agitant la solution de chloroforme avec un peu d'eau acidulée qui enlève la base.

Le procédé par le tannin consiste à précipiter la décoction aqueuse de la plante par une solution de tannin; le tannate d'alcaloïde, lavé, égoutté et mêlé avec de la potasse caustique, est ensuite agité avec de l'éther qui enlève la base. Au lieu de potasse, on emploie quelquefois l'oxyde de plomb humide, dont l'action sur les matières organiques est bien moins énergique que celle de la potasse. Le mélange, séché à l'étuve après un certain temps de contact, est pulvérisé et traité par de l'éther ou du chloroforme qui enlève l'alcali organique.

Quand la base végétale est volatile, on la sépare par une base minérale puissante, telle que la potasse ou la soude; on réduit la plante en poudre grossière, on la mêle dans une grande cornue avec



un excès de potasse ou de soude en solution concentrée; on distille au bain de sable tant que le liquide qui passe est alcalin; on le neutralise par de l'acide sulfurique ou de l'acide oxalique étendu, et on évapore en consistance sirupeuse. Le tout est repris par de l'alcool qui ne dissout que le sulfate ou l'oxalate de la base organique; on filtre, et par l'évaporation de l'alcool on obtient le sel cristallisé. Ce sel est mélangé avec une solution concentrée de potasse et un volume égal d'éther: après avoir agité, on laisse reposer; il se forme deux couches, on décante la couche supérieure qui contient l'alcaloïde dissous dans l'éther, et on chasse ce dernier ainsi que quelques traces d'ammoniaque en distillant au bain-marie. Enfin la base, complètement déshydratée sur des fragments de potasse caustique, est rectifiée dans un courant d'hydrogène, ou, ce qui est préférable, dans le vide.

*Recherche des alcaloïdes naturels dans les cas d'empoisonnement.* — M. Stas, à qui l'on doit d'intéressantes recherches sur ce sujet, a indiqué une méthode générale à l'aide de laquelle on peut retirer les bases naturelles des matières suspectes qui les renferment.

Cette méthode est à peu près la même que celle qu'on suit pour l'extraction des alcalis végétaux; la seule différence consiste dans la manière d'isoler ces bases énergiques, et de les présenter au dissolvant. Le procédé repose sur les faits suivants: 1° la solubilité dans l'eau et l'alcool des sels acides formés par les alcaloïdes naturels avec l'acide tartrique ou l'acide oxalique; 2° la décomposition de ces sels acides en solution, par le bicarbonate de potasse ou de soude (ou par les alcalis à l'état caustique) et la solubilité des bases organiques au sein du liquide; 3° la faculté que possède l'éther employé en suffisante quantité de s'emparer des bases végétales mises ainsi en liberté.

L'application des réactions précédentes nécessite tout d'abord la séparation des matières étrangères; l'intervention successive de l'eau et de l'alcool à différents degrés de concentration donne d'excellents résultats et permet d'obtenir, sous un petit volume, une solution dans laquelle l'alcaloïde cherché doit être contenu. Le sous-acétate de plomb a été indiqué pour la séparation des substances étrangères, mais, quoique ajouté en grand excès, ce réactif ne précipite pas complètement ces substances; de plus, il a l'inconvénient d'introduire dans les matières suspectes un métal étranger, et de nécessiter, pour enlever l'excès de plomb, l'emploi de l'hydrogène sulfuré.

On doit éviter aussi l'emploi du charbon animal pour décolorer les liquides: le charbon pouvant absorber tout l'alcaloïde aussi bien qu'il s'empare des matières colorantes et odorantes.

Voici le procédé que l'on doit suivre pour rechercher une base végétale dans le contenu de l'estomac ou des intestins. Quand les recherches doivent être dirigées sur les organes, comme le foie, le cœur, les poumons, etc., il faut d'abord diviser ces organes en très-petits fragments, mouiller la masse avec de l'alcool pur et concentré, et, par des lavages successifs à l'alcool, l'épuiser complètement de toutes ses parties solubles. C'est sur le liquide ainsi obtenu qu'on opère comme pour un mélange de matières suspectes et d'alcool, d'après la marche suivante:

On commence par additionner la matière avec de l'alcool pur et le plus concentré possible. On y ajoute ensuite 1/2 à 2 grammes d'acide tartrique, suivant la quantité et l'état de la matière suspecte; le mélange est introduit dans un ballon et chauffé entre 60° et 75°. Après le refroidissement complet, le tout est jeté sur un filtre, et la partie insoluble lavée avec de l'alcool concentré.

On abandonne dans le vide la liqueur filtrée, ou on l'expose à un courant d'air chauffé tout au plus à 35°, si l'on n'a pas de machine pneumatique à sa disposition.

Si, après la volatilisation de l'alcool, le solum aqueux renferme des corps gras ou des matières insolubles, on le jette sur un filtre mouillé par de l'eau distillée; on réunit les eaux de lavage à la liqueur filtrée, et le tout est évaporé dans le vide presque à siccité ou sous une cloche, sur de l'acide sulfurique concentré. On épuise ensuite ce nouveau résidu par de l'alcool absolu et froid, puis on évapore l'alcool à l'air libre, à la température ordinaire, ou, ce qui est préférable, dans le vide. On dissout dans la plus petite quantité d'eau le résidu acide ainsi obtenu, et la solution introduite dans un petit flacon éprouvette est additionnée peu à peu de bicarbonate de soude ou de bicarbonate de potasse pur et en poudre, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'effervescence. On ajoute alors 4 ou 5 fois son volume d'éther pur, on agite le tout et l'on abandonne au repos. Quand les deux liquides sont séparés de nouveau et que la solution éthérée s'est éclaircie, on en décante une petite partie dans une capsule de verre, et on l'abandonne dans un lieu bien sec à l'évaporation spontanée. Le résidu constitue l'alcaloïde cherché, mais l'alcaloïde peut être solide et fixe ou liquide et volatil.

*L'alcali est solide et fixe.* — Dans ce cas on peut ne pas obtenir de suite un résidu alcalin après l'évaporation de l'éther; quand cette circonstance se présente, on ajoute au liquide une solution de potasse ou de soude caustique, et on agite vivement avec l'éther. Celui-ci enlève à la solution de potasse ou de soude l'alcaloïde naturel devenu libre; on laisse alors évaporer la solution éthérée. Après l'évaporation il reste quelquefois autour de la capsule un corps solide, cependant le résidu est ordinairement composé d'une liqueur incolore laiteuse, et qui tient un corps solide en suspension. Ce résidu bleuit constamment le papier de tournesol; il possède une odeur animale désagréable, mais nullement âcre ou piquante comme cela a lieu avec un alcaloïde volatil.

Quand on s'est ainsi assuré de la présence d'une base fixe, on doit chercher à la faire cristalliser afin de pouvoir faire l'étude de ses caractères et de ses réactions. Mais les opérations que l'on vient d'indiquer ne suffisent pas encore pour l'obtenir dans cet état; l'alcaloïde est encore souillé par des impuretés. Pour l'en débarrasser, on projette dans la capsule quelques gouttes d'eau faiblement aiguisée d'acide sulfurique, et on les promène sur les parois pour mouiller la matière et dissoudre la base. Comme le contenu de la capsule est un mélange de matière grasse et d'alcaloïde, l'eau acidulée n'en mouille pas les parois, elle dissout la base à l'état de sulfate acide et abandonne le corps gras. Si l'opération est bien faite, le liquide aqueux doit être limpide; on le décante doucement, on lave de nouveau avec de l'eau acidulée, on réunit les eaux de lavage au premier liquide, puis on évapore dans le vide ou sous une cloche sur l'acide sulfurique concentré. On mêle ensuite le résidu avec une solution très-concentrée de carbonate de potasse pur, et on reprend le tout par de l'alcool absolu. L'alcaloïde seul est dissous, et par l'évaporation de l'alcool on l'obtient cristallisé. On en détermine ensuite la nature par l'étude de ses caractères physiques et de ses propriétés chimiques.

*L'alcali est liquide et volatil.* — Quand l'alcali est liquide et volatil, on remarque sur les parois de la capsule, après l'évaporation de la petite quantité d'éther, des stries liquides qui se réunissent au fond du vase. Il se développe alors.



sous la moindre influence de chaleur, une odeur désagréable, âcre ou irritante, et qui varie suivant la nature de l'alcaloïde.

Dans ce cas on ajoute 1 ou 2 centimètres cubes de solution concentrée de potasse ou de soude au restant de la solution étherée, et l'on agite vivement. Ce traitement par l'éther est réitéré trois ou quatre fois, puis toutes ces liqueurs tenant l'alcaloïde en dissolution sont réunies dans le même flacon; on y ajoute 3 ou 4 centimètres cubes d'eau distillée, additionnée d'un cinquième de son poids d'acide sulfurique pur, puis on agite vivement. Par le repos l'éther surnage, on le décante, et la solution aqueuse qui renferme l'alcaloïde à l'état de sulfate acide est lavée de nouveau par un peu d'éther. Cette seconde opération a pour but de débarrasser complètement la solution aqueuse des matières animales que l'éther avait enlevées précédemment à la solution alcaline. Il ne faut pas oublier que le sulfate de conicine étant soluble dans l'éther, ce dernier en retient toujours en dissolution. Cependant la plus grande partie de l'alcaloïde se retrouve dans l'eau acidulée; l'alcaloïde cherché est ainsi réuni sous un petit volume et dans un assez grand état de pureté. Pour l'isoler, il suffit d'ajouter une solution concentrée de potasse ou de soude caustique, puis d'épuiser par l'éther; on abandonne la solution étherée à l'évaporation spontanée, à la plus basse température possible. L'ammoniaque se volatilise presque entièrement avec l'éther, et pour en chasser les dernières traces, on place la capsule sous la machine pneumatique sur de l'acide sulfurique. L'alcaloïde se trouve alors dans des conditions de pureté suffisante pour que l'on puisse déterminer sa nature à l'aide de ses caractères physiques et de ses réactions chimiques.

MM. Usler et J. Erdmann ont proposé l'emploi de l'alcool amylique pour la recherche des alcaloïdes naturels dans les cas d'empoisonnement [*Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXX, p. 121. — *Répert. de Chim. pure*, 1862, p. 156. — *Journ. de Pharm.*, t. XLI (3<sup>e</sup> série), p. 107]. Ce procédé a de l'analogie avec le précédent, il repose sur les faits suivants :

1<sup>o</sup> Solubilité des alcalis végétaux à l'état libre dans l'alcool amylique;

2<sup>o</sup> Insolubilité des combinaisons salines des alcaloïdes naturels dans cet alcool.

Voici la manière d'opérer :

On ajoute aux matières suspectes de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique, et le contact est prolongé pendant deux heures environ à une chaleur de 60 à 75°. On passe à travers un linge, le résidu est repris par une nouvelle quantité d'eau acidulée chaude : les liquides sont réunis et filtrés, puis on y verse un léger excès d'ammoniaque. Le tout est ensuite évaporé à siccité à une douce chaleur et au bain-marie. Le résidu sec est épuisé par de l'alcool amylique chaud, qui dissout l'alcaloïde; on filtre la solution chaude, puis on l'agite avec de l'eau bouillante acidulée d'acide chlorhydrique qui enlève l'alcaloïde; les matières grasses et colorantes, qui accompagnent ordinairement ce dernier, restent dans l'alcool amylique. Afin de débarrasser complètement la solution aqueuse de ces matières étrangères, on l'agite à plusieurs reprises avec de nouvelles quantités d'alcool amylique; dans cette opération il faut avoir le soin de décanter avec une pipette l'alcool amylique, afin de n'en pas respirer les vapeurs. Lorsque la solution est incolore, on la concentre un peu, on y verse un léger excès d'ammoniaque, puis on l'agite de nouveau avec de l'alcool amylique : par le repos la solution alcoolique surnage, on la décante, et on obtient l'alcaloïde par l'évaporation au bain-marie.

Si l'alcaloïde n'était pas suffisamment pur par

ce traitement, il faudrait le renouveler jusqu'à ce que la base se présentât dans un assez grande pureté, pour qu'on pût l'étudier et en déterminer la nature.

Les auteurs de ce procédé pensent qu'on peut aussi l'appliquer à l'extraction des alcaloïdes naturels.

L'acide phosphomolybdique a été proposé pour extraire des matières suspectes les alcaloïdes naturels dans des cas d'empoisonnement.

Voici le procédé généralement suivi: Les matières suspectes sont épuisées à plusieurs reprises par de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique; les liquides réunis, on les fait évaporer en consistance sirupeuse, en prenant soin que la température ne dépasse pas 30°; on filtre, puis la solution est précipitée par l'acide phosphomolybdique; le précipité recueilli, lavé avec de l'eau aiguisée d'acide phosphomolybdique et d'acide azotique, est traité par de la baryte caustique. Le tout est placé dans un ballon muni d'un tube abducteur qui communique avec un appareil à boules contenant de l'acide chlorhydrique étendu d'eau. On chauffe, la baryte déplace la base organique combinée avec l'acide; si elle est volatile, elle se rend dans l'appareil à boules où elle se combine avec l'acide chlorhydrique; si la base est fixe, elle reste dans le ballon; on neutralise alors la baryte par un courant d'acide carbonique, on évapore à siccité et l'on reprend par l'alcool concentré qui enlève la base et l'abandonne par l'évaporation spontanée. Si dans ces conditions elle n'était pas encore pure, on emploierait pour la rendre telle les procédés indiqués précédemment.

Il faut encore signaler la dialyse comme moyen propre à séparer les alcaloïdes naturels des matières suspectes. On sait que M. Graham a fait connaître le premier la faculté que possèdent les cristalloïdes de traverser les corps poreux [*Proceed. of the Royal Soc.*, t. XI, p. 243, juin 1861. — *Répert. de Chim. pure*, 1862, p. 102]. Les alcalis végétaux appartenant à cette classe, on peut par ce moyen les séparer assez promptement des matières suspectes, et dans un état de pureté presque suffisant pour pouvoir les reconnaître par les réactifs ordinaires. D'ailleurs, par ce procédé on a l'avantage de ne pas altérer les matières suspectes, de n'y introduire aucune substance étrangère, et, en cas d'insuccès, de pouvoir les traiter par les méthodes ordinaires.

## LISTE DES PRINCIPAUX ALCALOÏDES

AVEC LEUR COMPOSITION ET LE NOM DE LA FAMILLE  
A LAQUELLE APPARTIENT  
LE VÉGÉTAL DONT ON LES EXTRAIT.

## ALCALOÏDE DES BERBÉRIDÉES.

Berbérine..... C<sup>21</sup>H<sup>19</sup>AzO<sup>5</sup>—?

## ALCALOÏDE DES BYTTNÉRIACÉES.

Théobromine..... C<sup>7</sup>H<sup>8</sup>Az<sup>4</sup>O<sup>2</sup>.

## ALCALOÏDES DES COLCHICACÉES.

Jervine..... C<sup>30</sup>H<sup>46</sup>Az<sup>2</sup>O<sup>3</sup>—?

Vératrine..... C<sup>32</sup>H<sup>52</sup>Az<sup>2</sup>O<sup>3</sup>.

## ALCALOÏDE DES LAURINÉES.

Bébirine..... C<sup>19</sup>H<sup>21</sup>AzO<sup>3</sup>.

## ALCALOÏDE DES LÉGUMINEUSES.

Spartéine..... C<sup>8</sup>H<sup>13</sup>Az—?

## ALCALOÏDE DES MÉNISPERMÉES.

Pélosine..... C<sup>18</sup>H<sup>21</sup>AzO<sup>3</sup>.



## ALCALOÏDE DES OMBELLIFÈRES.

Conicine..... C<sup>8</sup>H<sup>15</sup>Az.

## ALCALOÏDES DES PAPAVERACÉES.

Codéine..... C<sup>18</sup>H<sup>21</sup>AzO<sup>3</sup>.  
 Morphine..... C<sup>17</sup>H<sup>19</sup>AzO<sup>3</sup>.  
 Narcéine..... C<sup>22</sup>H<sup>29</sup>AzO<sup>9</sup>.  
 Narcotine..... C<sup>23</sup>H<sup>25</sup>AzO<sup>7</sup>.  
 Papavérine..... C<sup>20</sup>H<sup>21</sup>AzO<sup>4</sup>.  
 Thébaïne..... C<sup>19</sup>H<sup>31</sup>AzO<sup>3</sup>.  
 Chélidonine..... C<sup>20</sup>H<sup>19</sup>Az<sup>3</sup>O<sup>3</sup>—?

## ALCALOÏDES DES PEGANUMS.

Harmaline..... C<sup>13</sup>H<sup>14</sup>Az<sup>2</sup>O.  
 Harmine..... C<sup>13</sup>H<sup>12</sup>Az<sup>2</sup>O.

## ALCALOÏDE DES PIPÉRITÉES.

Pipérine..... C<sup>34</sup>H<sup>38</sup>Az<sup>2</sup>O<sup>8</sup>—?

## ALCALOÏDE DES RENONCULACÉES.

Aconitine..... C<sup>30</sup>H<sup>47</sup>AzO<sup>7</sup>.

## ALCALOÏDES DES RUBIACÉES.

Aricine..... C<sup>23</sup>H<sup>26</sup>Az<sup>2</sup>O<sup>4</sup>.  
 Cinchonine... /  
 Cinchonidine... / ..... C<sup>20</sup>H<sup>24</sup>Az<sup>2</sup>O.  
 Quinine..... /  
 Quinidine..... / ..... C<sup>20</sup>H<sup>24</sup>Az<sup>2</sup>O<sup>2</sup>.  
 Caféine..... C<sup>8</sup>H<sup>10</sup>Az<sup>4</sup>O<sup>2</sup>.

## ALCALOÏDES DES SOLANÉES.

Atropine..... C<sup>17</sup>H<sup>23</sup>AzO<sup>3</sup>.  
 Nicotine..... C<sup>10</sup>H<sup>14</sup>Az<sup>2</sup>.  
 Solanine..... C<sup>43</sup>H<sup>71</sup>AzO<sup>16</sup>—?

## ALCALOÏDES DES STRYCHNÉES.

Brucine..... C<sup>23</sup>H<sup>26</sup>Az<sup>2</sup>O<sup>4</sup>.  
 Strychnine..... C<sup>21</sup>H<sup>22</sup>Az<sup>2</sup>O<sup>2</sup>.  
 Igasurine..... ?

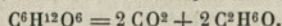
## ALCALOÏDES DIVERS.

(Douteux et peu connus.)

Anthemine (*Anthemis arvensis*).  
 Apirine (*Coccus lapidea*).  
 Asarine (*Asarum Europæum*).  
 Azadirine (*Melia Azedarach*).  
 Belladonine (dans les feuilles et les tiges de la belladone).  
 Buxine (*Buxus semper virens*).  
 Capsicine (*Capsicum annuum*).  
 Carapine (*Carapa* de la Guyane).  
 Castine (*Vitex agnus castus*).  
 Chérophylline (*Cherophyllum bulbosum*).  
 Chéлыthyne (*Chelidonium majus*).  
 Chélidonine (*Chelidonium majus*).  
 Chiococcine (*Chiococca racemosa*).  
 Cocaine (*Erythroxylon coca*).  
 Colchicine (*Colchicum autumnale*).  
 Convolvuline (*Convolvulus scammonia*).  
 Corydaline (*Corydalis bulbosa* et *aristolochia serpentaria*).  
 Crotonine (*Croton tiglium*).  
 Curarine (*Curare*).  
 Cusparine (*Cusparia febrifuga*).  
 Cynapine (*Elhusa cynapium*).  
 Daphnine (*Daphné Gnidium* et *Mezerium*).  
 Delphine (*Delphinium staphisagria*).  
 Emétine (*Cephaelis Ipecacuanha*).  
 Esenbeckine (*Esenbeckia febrifuga*).  
 Eupatorine (*Eupatorium cannabinum*).  
 Euphorbine (dans les euphorbes).  
 Fagine (*Fagus sylvatica*).  
 Fumarine (*Fumaria officinalis*).  
 Glaucine (*Glaucium luteum*).  
 Glaucopierine (dans la racine de *Glaucium luteum*).

Hédérine (*Hedera helix*).  
 Helléborine (racine d'hellébore noir).  
 Hyoscyamine (*Hyoscyamus niger*).  
 Jamaïcine (*Geoffroya inermis*).  
 Lobeline (*Lobelia inflata*).  
 Ménispermine (*Menispermum cocculus*).  
 Oxyacanthine (dans l'épine-vinette).  
 Paraménispermine (*Menispermum cocculus*).  
 Péreirine (écorce de *pao pereira*) (*Vallesia inedita*).  
 Picrotoxine (coque du Levant, *Menispermum cocculus*).  
 Sabadilline (*Veratrum sabadilla*).  
 Sanguinarine (*Sanguinaria canadensis*).  
 Sépirine (écorce de bébeuru).  
 Surinamine (*Geoffroya surinamensis*).  
 Violine (dans les violettes). E. C.

**ALCOOL.** C<sup>2</sup>H<sup>6</sup>O [Syn. *Hydrate d'éthyle*]. — L'alcool est le produit principal d'une fermentation particulière du glucose. Les beaux travaux de M. Pasteur ont démontré que la production de l'alcool, ainsi que celle de l'acide carbonique, de la glycérine et de l'acide succinique qui l'accompagnent toujours, sont corrélatives du développement vital du ferment alcoolique (voyez FERMENTATION). [Compt. rend., t. XLI, p. 85, t. XLVII, p. 224 et 1011, t. XLVIII, p. 735 et 1149, etc. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LVIII, p. 323.] Lavoisier et Gay-Lussac, croyant à un simple dédoublement catalytique du glucose en présence de la levûre, avaient établi pour la réaction génératrice de l'alcool l'équation suivante :



Cette équation néglige les produits accessoires de la fermentation, produits qui avaient passé inaperçus avant les recherches de M. Pasteur; elle reste néanmoins vraie à 5 ou 6 % près, car c'est à ce chiffre que monte la proportion du sucre transformée en acide succinique et en glycérine, ou dont les éléments sont fixés sur la levûre à l'état de cellulose et de matières grasses.

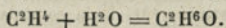
Les liqueurs fermentées sont connues depuis les temps les plus anciens, mais c'est seulement au moyen âge qu'on en a retiré par distillation l'esprit-de-vin ou alcool encore étendu d'eau. Cette découverte est souvent attribuée à Aboucasim et à Arnould de Villeneuve; mais elle paraît être plus ancienne. Le nom d'alcool était donné par les alchimistes à une substance réduite en particules excessivement ténues par des moyens mécaniques ou chimiques: le nouveau produit était pour eux le vin dépouillé de sa partie grossière, *alcool vini*.

Raymond Lulle a découvert le moyen de le concentrer au moyen du carbonate de potasse. Lowitz et Richter sont parvenus à le déshydrater entièrement par l'action de la chaux vive. Son analyse a été faite pour la première fois par Th. de Saussure qui l'a trouvé formé de gaz oléifiant et d'eau dans les proportions de 100 : 63,58 en poids, c'est-à-dire à très-peu près celles qui correspondent à volumes égaux de gaz oléifiant et de vapeur d'eau [Ann. de Chim., t. LXII, p. 226, et t. LXXXIX, p. 273]. Gay-Lussac a fait voir que la densité de la vapeur d'alcool s'accorde avec la composition trouvée par Saussure [Ann. de Chim., t. XCV, p. 311].

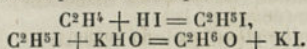
Si l'alcool peut se dédoubler en éthylène et eau, il peut inversement être reconstitué par l'union de ces deux corps, non pas directement, mais par l'intermédiaire de l'acide sulfurique. Hennel a obtenu de l'acide sulfovinique par l'action de l'acide sulfurique sur l'éthylène [Philos. transactions, 1856, p. 240. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXXV, p. 154. — *Poggend. Ann.*, 1827, t. IX, p. 12]. Le même chimiste a reconnu que l'acide sulfovinique chauffé avec de l'eau se dédouble



en alcool et acide sulfurique. Il a négligé toutefois de tirer la conclusion de ces faits remarquables et c'est à M. Berthelot qu'on doit de les avoir rapprochés et étudiés d'une manière complète [Ann. de Chim. et de Phys., (3), t. XLIII, p. 385]. Ce mode de production de l'alcool peut être exprimé par la formule théorique :



M. Berthelot a fait voir aussi qu'on peut obtenir l'alcool par l'union directe de l'éthylène avec l'acide iodhydrique et la transformation de l'iodure d'éthyle, qui prend naissance, en alcool sous l'influence de la potasse caustique :



*Propriétés.* — L'alcool est un liquide limpide, mobile, fortement réfringent, d'une densité de 0,792 à 20°, de 0,7939 à 15°5 et de 0,8095 à 0° [Kopp., Poggend. Ann., t. LXXII, p. 1]. Il bout sous la pression de 760<sup>mm</sup> à 78°4 (Gay-Lussac). Sa densité de vapeur est de 1,613 (Gay-Lussac) par rapport à l'air et de 23,27 par rapport à l'hydrogène. Théorie 23. Il n'a pas encore été solidifié; mais il devient visqueux lorsqu'on l'expose à la température produite par un mélange d'éther et d'acide carbonique en neige. Sa saveur est brûlante; son odeur est faible. Il brûle facilement avec une flamme peu éclairante. Il a une grande tendance à s'unir à l'eau, et s'échauffe quelque peu lorsqu'on le mélange avec elle. Il se produit en même temps une contraction qui est maximum pour un mélange de 52,3 volumes d'alcool et de 47,7 volumes d'eau répondant à peu près à C<sup>2</sup>H<sup>6</sup>O + 3H<sup>2</sup>O. Le volume du mélange se réduit à 96,35. En raison de cette grande affinité de l'alcool pour l'eau, il est très-difficile de le déshydrater entièrement. Par des distillations répétées, on peut le concentrer jusqu'à ne plus renfermer que 9 % d'eau.

Une première distillation des liqueurs fermentées fournit de l'eau-de-vie, renfermant environ moitié d'alcool; dans une deuxième rectification, les premières parties qui passent à la distillation renferment de 75 à 80 % d'alcool. Si l'on prend de l'alcool à 60 % et qu'on le distille en ne recueillant que les premières portions, celles-ci ne contiendront plus que 10 à 15 parties d'eau. A l'aide des appareils distillatoires perfectionnés construits dans ces derniers temps, on peut obtenir du premier jet de l'alcool à 90°. — Voyez plus bas *Industrie de l'Alcool*.

L'alcool en distillant entraîne souvent avec lui des matières odorantes qui le souillent (fusel-oil ou alcool amylique, etc.); on le purifie en le laissant digérer avec du charbon de bois en poudre fine (Lowitz) ou du charbon animal, décantant et distillant. On peut aussi se servir de potasse caustique; les résultats sont excellents, mais trop coûteux dans la pratique.

*Déshydratation de l'alcool.* — Quand on veut avoir de l'alcool renfermant moins de 9 % d'eau et surtout de l'alcool *absolu* ou pur, il faut avoir recours à des substances plus avides d'eau que l'alcool lui-même.

Le corps le plus anciennement employé pour cet usage est, comme nous l'avons dit plus haut, le carbonate de potasse calciné. Ce sel est insoluble dans l'alcool; lorsqu'on le met en contact avec de l'alcool faible, il lui enlève une partie de son eau et forme au fond du vase une couche liquide ou pâteuse. On enlève l'alcool qui surnage et on le met en contact avec une nouvelle portion de carbonate, jusqu'à ce que ce sel reste solide, après quoi l'on distille. L'alcool ainsi rectifié renferme encore une petite proportion d'eau. Aussi emploie-t-on de préférence la *chaux* et la *baryte*

caustiques. On remplit aux deux tiers une cornue de fragments de moyenne grosseur de chaux ou de baryte et on y verse de l'alcool déjà rectifié (à 90 % environ), de manière à couvrir à peu près la chaux. Au bout d'un certain temps le mélange s'échauffe. On le laisse digérer pendant quelques heures, puis on distille au bain-marie. Quelquefois une seconde distillation sur la chaux ou sur la baryte est nécessaire pour avoir un produit suffisamment pur. On peut aussi se servir du chlorure de calcium fondu qu'on laisse pendant plusieurs jours en contact avec de l'alcool à 90°; après quoi l'on distille au bain de sable. Il faut avoir soin de ne pas employer une proportion trop forte de chlorure de calcium, ce sel ayant la propriété de former avec l'alcool une combinaison qui se détruit seulement à une température assez élevée et en donnant de l'hydrogène bicarboné. Le chlorure de calcium se prête donc beaucoup moins bien à la déshydratation de l'alcool qu'à celle des acétones, de la plupart des éthers, des hydrocarbures, etc.

On a proposé encore l'emploi de l'acétate de potasse et celui de l'hydrate de potasse fondus.

Sömmering a remarqué qu'en enfermant de l'alcool étendu dans une vessie, on peut le concentrer, l'eau traversant peu à peu la membrane et s'évaporant à sa surface. L'alcool peut arriver de la sorte à ne plus contenir que 3 % d'eau. [Denkschriften der K. Acad. der Wiss. zu München, 1811, 1814, 1820 et 1824.]

On peut aussi chauffer l'alcool pendant quelque temps en vase clos avec du silicate d'éthyle et le distiller ensuite. On lui enlève ainsi les dernières traces d'eau, par la formation de polysilicates éthyliques [Friedel et Crafts, Ann. de Chim. et de Phys., (4), t. IX, p. 5].

Lorsque l'alcool est voisin de la pureté, la manière la plus sûre et la plus commode de l'obtenir absolu consiste à y dissoudre une quantité de sodium dépassant un peu celle qui est nécessaire pour transformer en soude l'eau que contient l'alcool. On distille ensuite au bain-marie, ou même à feu nu lorsqu'on n'opère que sur de petites quantités, en ayant soin de s'arrêter dès que le mélange de soude et d'alcoolate de soude qui reste dans le ballon ou dans la cornue commence à jaunir. Il est nécessaire d'éviter autant que possible, dans ces opérations, l'accès de l'air humide.

M. Casoria a indiqué le sulfate de cuivre desséché comme pouvant servir à reconnaître si l'alcool est parfaitement privé d'eau. Enfermé dans un flacon avec de l'alcool absolu, le sel reste blanc; il devient au contraire bleu lorsqu'il existe encore de l'eau dans le mélange [Journ. de Chim. médicale, juillet 1846].

D'après M. Gorgeu, on peut constater la présence de l'eau dans l'alcool au moyen de la benzine saturée d'eau. Lorsqu'on verse sur 3 ou 4 centimètres cubes de cet hydrocarbure contenus dans un tube bouché, une goutte d'alcool aqueux (de 65 à 93 %), on le voit se troubler, avec dépôt de gouttelettes, au fond du tube. Si l'alcool renferme moins de 7 % d'eau, il se produit seulement un nuage qui disparaît lorsqu'on ajoute un excès d'alcool.

Ces procédés ne paraissent pas très-sûrs lorsqu'il s'agit de découvrir des traces seulement d'eau. M. Berthelot en a indiqué un autre qu'il regarde comme beaucoup plus sensible. La solution d'alcoolate de baryte (C<sup>2</sup>H<sup>6</sup>O)<sup>2</sup> BaO préparée par dissolution de la baryte caustique dans l'alcool absolu, filtration et dissolution dans le liquide d'une nouvelle proportion de baryte, se trouble et donne lieu à un précipité d'hydrate de baryte quand on le mélange avec un alcool renfermant un peu d'eau. Pour obtenir un précipité



abondant, il suffit de diriger l'haléine dans un verre à pied renfermant une petite quantité d'alcoolate [Berthelot, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XLVI, p. 180].

L'alcool dissout les résines, les matières grasses, les huiles essentielles, les éthers, les alcaloïdes, la plupart des acides organiques et certains de leurs sels. L'iode, le brome, le phosphore, le soufre s'y dissolvent aussi, ces deux derniers corps en petite quantité seulement. Les carbonates et les sulfates y sont insolubles, mais non pas les chlorures. L'alcool absorbe

68 volumes d'acide chlorhydrique,	
12 — d'oxychlorure de carbone,	
23 — de cyanogène,	

ainsi que des proportions considérables d'ammoniaque et de bioxyde d'azote.

L'alcool de 0,84 de densité, privé d'air, dissout :

Acide sulfureux.....	115,77 vol.
Hydrogène sulfuré.....	6,08 —
Acide carbonique.....	1,86 —
Protoxyde d'azote.....	1,53 —
Éthylène.....	1,27 —
Oxygène.....	0,1625—
Oxyde de carbone.....	0,145 —
Hydrogène.....	0,051 —
Azote.....	0,042 —

M. Pelouze a remarqué que divers acides forts en dissolution dans l'alcool ne sont plus capables de décomposer certains carbonates. Ainsi l'acide chlorhydrique dissous dans l'alcool absolu ne décompose pas le carbonate de potasse ; il agit néanmoins sur les carbonates de baryte, de soude et de magnésie.

*Modes de décomposition.* — Lorsqu'on fait passer la vapeur d'alcool à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, on obtient un dépôt de charbon, et il se forme de l'aldéhyde, de la naphthaline, de la benzine, de l'acide phénique, de l'acide carbonique, de l'hydrogène, de l'hydrure de méthyle, de l'éthylène, de l'eau [Marchand, *Journ. für prakt. Chem.*, t. XV, p. 7. — Reichenbach, *Journ. für Chem. u. Phys.*, v. Schweigger, t. LXI, p. 493. — Berthelot, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3) t. XXXIII, p. 295]. La vapeur d'alcool ne se décompose pas en passant à 300° dans un tube rempli de fragments de porcelaine ; si, au contraire, le tube renferme de l'éponge de platine, la décomposition a lieu avec dégagement de gaz dès 220° [Reiset et Millon, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. VIII, p. 280].

L'étincelle électrique de l'appareil d'induction agit sur la vapeur d'alcool d'une manière analogue [Ad. Perrot, *Compt. rend.*, t. XLVII, p. 350]. Il se forme divers hydrocarbures parmi lesquels on remarque surtout l'acétylène.

Quant au courant de la pile, il ne traverse pas l'alcool pur. L'alcool tenant en dissolution du potassium ou de la potasse laisse passer le courant ; il se dégage de l'hydrogène au pôle négatif, et il se forme de la résine d'aldéhyde au pôle positif.

*Actions oxydantes.* — L'alcool brûle facilement à l'air avec une flamme très-peu éclairante, en fournissant de l'eau et de l'acide carbonique. Mélangé en vapeur avec l'oxygène, il détone en présence d'un corps incandescent. Lorsque sa vapeur arrive en contact, mêlée d'oxygène, avec du platine ou d'autres métaux, il subit, avec formation d'eau, d'acide carbonique, d'aldéhyde, d'acide acétique, d'acide formique, d'acétal, une combustion incomplète ; l'action est d'autant plus énergique que le métal est plus divisé ; le noir de platine la favorise particulièrement. Lorsqu'on verse de l'alcool en petite quantité sur du noir de platine, celui-ci rougit et souvent l'alcool

s'enflamme. Si le noir de platine est préalablement humecté d'eau, l'action est modérée et fournit les produits que nous avons énumérés. Si l'on suspend dans la flamme d'une lampe à alcool, au-dessus et assez près de la mèche, une spirale de fil de platine et que l'on éteigne la lampe quand le fil est porté au rouge, il continuera à rester incandescent à la faveur de la combustion lente des vapeurs d'alcool (lampe sans flamme de Davy).

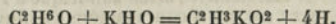
Dans la fermentation acétique, l'alcool éprouve une combustion lente analogue, sous l'influence d'un ferment particulier. — Voyez VINAIGRE.

L'acide chlorique concentré provoque l'inflammation de l'alcool ; étendu, il donne naissance à de l'acide acétique.

L'acide chromique agit de même ; étendu, il donne assez d'aldéhyde pour pouvoir servir avantageusement à la préparation de ce corps. Souvent pourtant on préfère employer pour cette préparation un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse.

Le chlorure de chaux, ou, ce qui revient au même, le chlore en présence des alcalis décompose l'alcool avec production de chloroforme et dégagement d'acide carbonique. Une solution alcoolique de potasse étant additionnée d'iode fournit de l'iodoforme et de l'iodure de potassium.

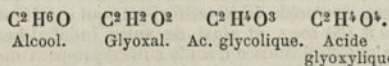
Chauffé avec la chaux potassée l'alcool se transforme en acétate avec dégagement d'hydrogène [Dumas et Stas, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXXIII, p. 118 et 158] :



Il se forme également de l'acétate de potasse et des matières résineuses, lorsqu'on abandonne longtemps à l'air une solution alcoolique de potasse.

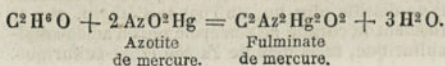
L'acide azotique concentré agit fortement sur l'alcool, avec production de chaleur et dégagement de gaz. Étendu, il exige l'aide d'une certaine chaleur. La réaction est très-complexe ; il se produit de l'éther azotique et de l'éther azoteux, en même temps qu'une partie de l'alcool est oxydée à divers degrés en fournissant de l'aldéhyde, de l'acide acétique, de l'acide formique, de l'acide oxalique, de l'acide saccharique, du glyoxal, de l'acide glyoxylique, de l'acide glycolique, de l'acide carbonique. Cette oxydation de l'alcool s'opère très-bien en superposant dans un vase étroit et profond des couches successives d'acide azotique fumant, d'eau et d'alcool à 80°, et abandonnant pendant quelques jours à une température de 20° [Debus, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. C, p. 1, et t. CII, p. 20. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XLIX, p. 216, et t. LII, p. 114].

En comparant les formules de l'alcool avec celles du glyoxal, de l'acide glycolique et de l'acide glyoxylique, on comprend aisément comment on passe par oxydation du premier corps aux trois autres :



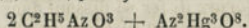
Lorsqu'on ajoute de l'urée au mélange d'acide azotique ou d'alcool, les produits nitreux sont décomposés par l'urée au moment de leur formation, et de l'éther azotique se forme seul ou à peu près seul.

Lorsqu'on chauffe l'alcool avec de l'acide azotique et de l'argent ou du mercure, ou bien lorsqu'on fait passer des vapeurs nitreuses dans une solution alcoolique d'azotate d'argent, on obtient du fulminate d'argent ou de mercure :



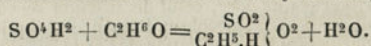


Le *nitrate mercurique* transforme l'alcool en nitrate d'éthyle et de mercure [Sobrero et Selmi, *Compt. rend.*, t. XXXIII, p. 67. — Gerhardt, *Revue scientifi.*, 1852, p. 29]:



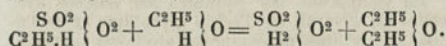
L'*acide sulfurique* donne, suivant les proportions, l'état de concentration et la température, de l'acide éthyl-sulfurique, de l'oxyde d'éthyle, du sulfate d'éthyle, du gaz oléfiant et d'autres hydrocarbures.

L'acide sulfurique concentré se mélange avec l'alcool, en donnant lieu à un vif dégagement de chaleur et en formant de l'acide éthyl-sulfurique :



L'acide étendu d'une molécule d'eau n'agit plus qu'avec l'aide d'une chaleur extérieure. Il reste toujours une partie de l'acide non combinée avec l'alcool, et cela se conçoit, l'acide étant de plus en plus dilué par l'eau qui se produit dans la réaction.

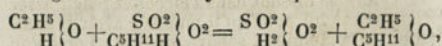
Quand on distille un mélange de 1 p. d'alcool avec 1 ou 2 p. d'acide sulfurique concentré, la température s'élève d'abord à 120°. A ce moment il passe un peu d'alcool mélangé d'éther. A 140° on ne recueille que de l'éther; à 160°, de l'éther et de l'eau. Plus tard, la température s'élève encore, le mélange noircit et laisse dégager de l'éthylène mélangé d'acide sulfureux. Boullay a fait voir qu'en maintenant l'acide sulfurique à 140° et en y faisant arriver d'une manière continue un mince filet d'alcool, on ne recueille dans le récipient que de l'eau et de l'éther, sans dégagement d'acide sulfureux. La théorie de cette belle opération a donné lieu à de longues controverses; elle a été regardée d'abord comme une simple déshydratation de l'alcool, l'alcool  $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2$  (C = 6, H = 1, O = 8) perdant HO pour former l'éther  $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}$ ; on s'est ensuite contenté de la classer parmi celles qui sont provoquées par les *actions de contact*, ou *actions catalytiques*, ce qui revenait à dire qu'on en ignorait la cause, jusqu'au moment où M. Williamson est parvenu à l'établir sur des bases expérimentales, en montrant que l'éther renferme deux fois le radical éthyle dont on peut admettre l'existence dans l'alcool, et que deux molécules d'alcool concourent à sa formation. Selon lui, l'acide sulfurique réagissant sur l'alcool, l'acide éthyl-sulfurique se forme tout d'abord, et à la température de 140° environ, l'alcool encore libre réagit sur l'acide éthyl-sulfurique et le transforme en acide sulfurique par une réaction inverse, avec production d'oxyde d'éthyle :



L'acide sulfurique régénéré est susceptible d'agir sur une nouvelle molécule d'alcool, pour former de l'acide éthyl-sulfurique, qui est décomposé à son tour, et ainsi de suite indéfiniment. Une quantité limitée d'acide sulfurique peut donc servir à éthérifier une proportion considérable d'alcool [*Journ. of the Chem. Soc.*, t. IV, p. 106, 229, 350. — *Philosophical Magazine*, t. XXXVIII, p. 350. — *Chemical Gazette*, 1851. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XL, p. 98].

Un fait qui donne un appui solide à la théorie de M. Williamson, c'est qu'en préparant de l'acide amyli-sulfurique et en y faisant passer, à une température convenable, un courant d'alcool ordinaire, on recueille d'abord de l'oxyde d'éthyl-amylole ou éther mixte éthyl-amylole; plus tard, il ne distille plus que de l'oxyde d'éthyle, et à ce moment la cornue ne renferme plus d'acide amyli-sulfurique, mais bien de l'acide éthyl-sulfurique.

On est bien forcé d'admettre que l'alcool vinique a réagi sur l'acide amyli-sulfurique :



et la deuxième réaction étant tout à fait analogue à la première, il est clair que deux molécules d'alcool interviennent dans la formation de l'éther, et que l'une commence par entrer en combinaison avec l'acide sulfurique pour réagir ensuite sur l'autre molécule encore libre.

La présence de l'alcool libre est nécessaire, car en chauffant de l'acide éthyl-sulfurique seul, à une température qui dépasse même celle de l'éthérification, on n'obtient pas d'éther. Lorsqu'on chauffe dans un tube scellé de l'acide sulfurique avec un excès d'alcool, il se produit de l'éther qui forme une couche dans la partie supérieure du tube. Si, au contraire, l'acide est en excès, il ne se forme pas d'éther.

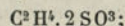
Les sulfates, chauffés en vase clos avec de l'alcool, l'éthérifient d'une manière plus ou moins complète. Dans quelques cas, il se produit un sulfate basique; mais toujours une petite partie de l'acide sulfurique paraît être mise en liberté, pour agir alors à la manière ordinaire [Graham, *Chem. Soc. quart. Journ.*, t. III, p. 24. — Alvaro Reynoso, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XXVIII, p. 385.]

Nous avons déjà dit qu'en chauffant le mélange d'acide sulfurique et d'alcool à une température plus élevée que celle de l'éthérification, au moment où l'alcool n'est plus en excès, on obtient de l'éthylène. Quand on veut préparer ce gaz, on mélange 1 p. d'alcool avec 4 ou 6 p. d'acide sulfurique concentré, et l'on chauffe à 160 ou 180°. A cette température, le mélange noircit et dégage de l'éthylène mélangé d'acide sulfureux, d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, d'acide acétique, d'éther acétique, d'acide formique, d'huile de vin. On recueille le gaz après l'avoir fait passer par des flacons à trois tubulures renfermant de la potasse, de l'acide sulfurique et enfin de l'eau.

Lorsqu'on fait passer de la vapeur d'alcool à 80° dans un ballon où l'on fait bouillir un mélange de 10 p. d'acide sulfurique concentré et de 3 p. d'eau, l'alcool est simplement dédoublé en éthylène et eau, et le mélange ne noircit pas. Il faut toutefois laver le gaz pour retenir les vapeurs d'alcool et d'éther qu'il peut entraîner [Mitscherlich, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. VII, p. 12].

L'*acide sulfurique anhydre* se combine avec l'alcool absolu, en donnant naissance à du sulfate d'éthyle :  $\text{SO}^2.2 \text{C}^2\text{H}^5\text{O}^2$ .

Lorsqu'on place un petit tube contenant de l'alcool absolu dans un vase renfermant de l'acide sulfurique anhydre, on voit, au bout d'un certain temps, se former dans le tube des cristaux d'*acide éthionique anhydre*, ou sulfate de carbyle :



il s'en produit également dans le vase, mais mélangés d'acide sulfurique anhydre, dont il est difficile de les séparer. En même temps que les cristaux, il se produit des acides éthionique, iséthionique, éthyl-sulfurique et sulfurique, aux dépens de l'eau enlevée à l'alcool.

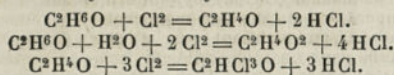
L'*acide perchlorique* n'agit pas sur l'alcool comme oxydant, mais bien à la façon de l'acide sulfurique, en l'éthérifiant.

L'*acide phosphorique* est aussi susceptible d'éthérifier l'alcool. Mélangé avec lui à la température ordinaire, il s'y combine en partie pour former l'acide éthyl-phosphorique; lorsque l'alcool est en excès et que la température s'élève, il se dégage d'abord de l'éther, puis de l'éthylène. L'acide phosphorique anhydre en contact avec les vapeurs d'alcool absolu, se transforme en un mélange d'acides éthyl et diéthyl-phosphorique.



L'acide arsénique se comporte d'une manière analogue.

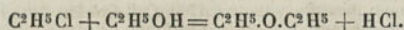
Le chlore se dissout dans l'alcool et réagit assez vivement sur lui pour qu'il puisse y avoir inflammation à la lumière solaire directe. Lorsqu'on modère l'action au commencement, il se forme, avec dégagement d'acide chlorhydrique, d'abord un produit de déshydrogénation de l'alcool, l'aldéhyde et son dérivé l'acétal, en même temps du chlorure d'éthyle, de l'acide acétique, de l'acétate d'éthyle, et lorsqu'on continue la réaction assez longtemps, en chauffant légèrement à la fin, du chloral ou hydrure d'acétyle trichloré  $C^2H^3Cl^3O$  :



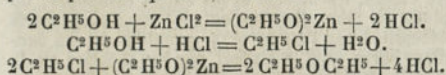
Le brome fournit des produits analogues : bromal, bromure d'éthyle, bromure de carbone, acide formique, etc.

L'alcool dissout l'iode sans s'altérer d'abord ; à la longue, il se produit de l'acide iodhydrique et de l'iode d'éthyle.

L'acide chlorhydrique gazeux se dissout en grande quantité dans l'alcool. Lorsque la solution est portée à l'ébullition, elle dégage du chlorure d'éthyle. Le même produit se forme lorsqu'on distille un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique concentré, ou lorsqu'on chauffe ce mélange dans un tube scellé. Si l'alcool est en excès, il se produit de l'éther en même temps que du chlorure d'éthyle [Al. Reynoso, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XLVIII, p. 385]. Il y a entre le chlorure d'éthyle et l'alcool une réaction analogue à celle qui se passe dans l'éthérification par l'acide sulfurique entre l'acide sulfovinique et l'alcool libre :



La plupart des chlorures métalliques agissent d'une manière analogue et sont capables d'éthérifier l'alcool à des températures plus ou moins élevées. C'est ce qui arrive pour les chlorures de zinc, de cadmium, de nickel, de cobalt, de calcium, de strontium, les protochlorures de fer et de manganèse, etc. La réaction peut être interprétée par les équations suivantes :



Comme pour l'acide sulfurique, la réaction n'est pas la même lorsque l'alcool est en excès, ou lorsqu'il n'y en a que ce qui peut se combiner avec le chlorure : dans ce dernier cas, par exemple, avec le chlorure de zinc, la combinaison cristallisée que forme ce sel anhydre avec l'alcool absolu  $(C^2H^5O)^2ZnCl^2$  se détruit par la distillation sèche, en fournissant de l'alcool, du chlorure d'éthyle, de l'acide chlorhydrique et de l'oxyde de zinc. La combinaison de chlorure de calcium et d'alcool  $(C^2H^5O)_4CaCl^2$ , également cristallisée, ne donne, quand on la distille, que de l'hydrogène carboné.

Quant aux chlorures susceptibles de perdre une partie du chlore qu'ils renferment, ils agissent d'une double manière, étant d'abord réduits par l'alcool et pouvant ensuite se comporter comme les protochlorures.

Le bichlorure d'étain distillé avec de l'alcool en excès donne de l'éther, du chlorure d'éthyle et de l'acide chlorhydrique. Mélangé à 0° avec l'alcool absolu, il entre en combinaison avec lui et donne des cristaux qu'on peut purifier en les desséchant dans le vide et en les faisant cristalliser dans un excès d'alcool. Ils renferment, d'après M. Leroy,  $(C^2H^5Cl)_2HCl, SnO^2 + 1/2 H^2O$ , et sont

distillables presque sans décomposition quand ils sont isolés de l'excès d'alcool [Kuhlmann, *Compt. rend.*, t. IX, p. 496. — Leroy, *Compt. rend.*, t. XXI, p. 371].

Le perchlorure de fer se dissout dans l'alcool en s'échauffant ; quand on distille, il passe beaucoup d'acide chlorhydrique, du chlorure d'éthyle, de l'oxyde d'éthyle. Le résidu renferme du peroxyde de fer.

Le bichlorure de mercure est aussi réduit par l'alcool.

Les chlorures de silicium, de titane et de bore se transforment en éthers silicique, titanique, borique, avec dégagement d'acide chlorhydrique.

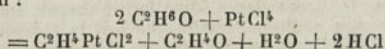
Le fluorure de bore, celui de silicium se combinent aussi avec l'alcool, et donnent des liquides qui fournissent à la distillation de l'oxyde d'éthyle.

Le chlorure d'aluminium fournit, vers 180°, du chlorure d'éthyle, puis de l'acide chlorhydrique ; il reste de l'alumine.

Les chlorures d'antimoine donnent du chlorure d'éthyle, un peu d'éther ; le résidu est formé d'oxychlorure d'antimoine.

Le protochlorure de platine porté à l'ébullition avec l'alcool de 0,813 à 0,893 de densité, se transforme en une poudre noire détonante qui renferme, d'après Zeise,  $C^2H^4PtO$ . La liqueur devient en même temps acide et répand l'odeur du chlorure d'éthyle.

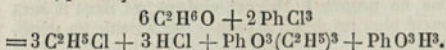
Le bichlorure de platine distillé avec de l'alcool de 0,823 de densité (1 p. pour 100), de manière à réduire le liquide à 1/6<sup>e</sup> de son volume, fournit de l'aldéhyde, de l'éther chlorhydrique et de l'acide chlorhydrique. Le résidu laisse déposer une matière noire détonante et renferme en dissolution une combinaison particulière, le chlorure de platine inflammable de Zeise, auquel Gerhardt a donné le nom d'acide éthylchloroplatinique. C'est une matière gommeuse, d'un jaune de miel, soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais non déliquescence, noircissant à la lumière. Ses dissolutions sont acides et se décomposent facilement. D'après l'analyse du sel d'ammonium, on lui attribue la formule  $C^2H^4PtCl^2$ , et la réaction qui lui donne naissance peut être exprimée par l'équation :



[Zeise, *Poggend. Ann.*, t. XXI, p. 497 et 542, et t. XL, p. 234].

D'après sa composition, l'acide éthylchloroplatinique paraît être une combinaison d'éthylène diatomique avec du protochlorure de platine également diatomique.

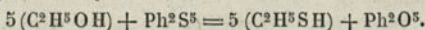
Le protochlorure de phosphore réagit vivement sur l'alcool, avec formation de phosphite triéthylrique, de chlorure d'éthyle, d'acide chlorhydrique et d'acide phosphoreux [Béchamp, *Compt. rend.*, t. XL, p. 944] :



Le perchlorure de phosphore donne du chlorure d'éthyle, de l'acide chlorhydrique et de l'oxychlorure de phosphore. L'oxychlorure lui-même se transforme en phosphate triéthylrique.

Les bromures et l'iode de phosphore agissent d'une manière analogue.

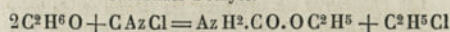
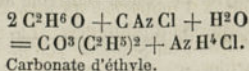
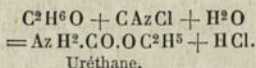
Le pentasulfure de phosphore transforme l'alcool en mercaptan ou alcool sulfuré, en passant à l'état d'acide phosphorique ou plutôt de phosphate d'éthyle :



Le chlorure de cyanogène se dissout d'abord dans l'alcool sans décomposition. Après quelques jours, et plus rapidement si l'alcool n'est pas ab-

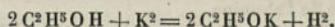


solu, ou si l'on chauffe le mélange à 80°, du chlorhydrate d'ammoniaque se dépose, et la liqueur renferme du chlorure d'éthyle, de l'uréthane et du carbonate d'éthyle :



[Wurtz, *Compt. rend.*, t. XXII, p. 503].

Le potassium et le sodium se dissolvent dans l'alcool avec dégagement de chaleur et mise en liberté d'hydrogène. Un atome de métal prend la place de l'atome d'hydrogène typique de l'alcool :



L'éthylate de potassium ou de sodium formé cristallise en lamelles blanches par le refroidissement de la dissolution. La solution alcoolique de potasse paraît agir dans beaucoup de cas comme si elle renfermait de l'éthylate de potasse.

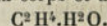
Nous avons déjà mentionné en passant les combinaisons cristallisées que l'alcool forme avec les chlorures de zinc et de calcium. Plusieurs autres sels, tels que le perchlorure et le protochlorure de fer, le protochlorure de manganèse, l'azotate de chaux, l'azotate de magnésie, donnent également avec l'alcool des combinaisons définies et cristallisables dans lesquelles l'alcool paraît jouer un rôle analogue à celui de l'eau de cristallisation. Ces combinaisons sont détruites par l'eau.

Lorsqu'on chauffe avec l'alcool la plupart des acides organiques, ils sont susceptibles de se combiner avec lui en formant des éthers, avec élimination d'eau. Quelquefois il suffit de distiller ensemble le mélange d'alcool et d'acide; d'autres fois, il est nécessaire de le chauffer en vase clos à une température plus ou moins élevée et pendant un temps variable. MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles ont montré que, dans ces conditions, la proportion d'éther formé atteint, après un temps suffisant, quelle que soit la température, une limite qui ne peut pas être dépassée et qui est déterminée sans doute par l'action décomposante que l'eau éliminée exerce à son tour sur l'éther déjà produit. En effet, en chauffant d'une part un mélange d'alcool et d'acide acétique, par exemple, de l'autre un mélange d'eau et d'éther acétique ayant même composition centésimale, on trouve exactement dans chacun des tubes les mêmes proportions d'alcool, d'acide, d'eau et d'éther, lorsque les deux mélanges ont été chauffés assez longtemps. Nous ne nous arrêterons pas davantage sur ces propriétés, qui n'appartiennent pas en propre à l'alcool vinique, et dont il sera parlé plus en détail à propos des alcools en général.

Pour déterminer la combinaison de l'alcool avec un acide, il est souvent nécessaire de faire intervenir l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique. Cette action de présence peut s'interpréter peut-être par la formation transitoire, dans le cas de l'acide chlorhydrique, d'un chlorure du radical acide, capable de réagir facilement sur l'alcool, pour donner naissance à l'éther que l'on cherche à produire. Mais c'est encore là une réaction générale des alcools sur laquelle il n'y a pas lieu de s'étendre ici.

*Constitution.* — Lorsqu'on eut appris, par les analyses de Saussure, que l'alcool renfermait les éléments de volumes égaux d'éthylène et de vapeur d'eau  $\text{C}^2\text{H}^4 + \text{H}^2\text{O}$ , on devait être naturel-

lement conduit à le regarder comme formé par l'union de ces deux corps et à le formuler



C'est ce qui fut fait et poursuivi avec une grande rigueur de logique par MM. Dumas et Boullay, pour tous les dérivés de l'alcool. L'hydrogène bicarboné ou *éthéréne* était pour eux de tous points comparable à l'ammoniaque, et c'est bien aussi ce qu'il est en sa qualité de radical diatomique.

On avait ainsi :

L'alcool .....	$\text{C}^2\text{H}^4.\text{H}^2\text{O.}$
L'éther.....	$\text{C}^2\text{H}^4.\text{H}^2\text{O}^{1/2}.$
L'éther chlorhydrique	$\text{C}^2\text{H}^4.\text{HCl.}$
L'éther acétique.....	$\text{C}^2\text{H}^4.\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2.$

Cette théorie eut le grand mérite d'être la première à réunir systématiquement les faits connus relativement à l'alcool. Elle fut assez rapidement délaissée pour être remplacée par celle de l'éthyle, née principalement des recherches de MM. Wœhler et Liebig sur l'essence d'amandes amères. Mais elle a eu, dans ces derniers temps, la bonne fortune de voir une classe particulière de composés, les pseudo-alcools, venir la rétablir sur un fondement expérimental nouveau et donner ainsi raison à la sagacité de ses illustres auteurs.

La théorie de l'éthyle est celle qui a généralement cours maintenant et à laquelle est empruntée la nomenclature la plus usuelle. Si MM. Dumas et Boullay avaient comparé leur éthéréne à l'ammoniaque, M. Liebig a fait voir que l'éthyle  $\text{C}^2\text{H}^5$  peut être assimilé jusqu'à un certain point à un métal: l'alcool est l'hydrate d'oxyde de ce métal composé; l'éther, son oxyde anhydre; les éthers composés sont ses sels.

Alcool.....	$\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^{1/2}.\text{O}^{1/2}.\text{H.}$
Éther.....	$\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^{1/2}.$
Acétate d'éthyle	$\text{C}^2\text{H}^5\text{O}^{1/2}.\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^{1/2}.$

Les théories modernes n'ont fait que mettre davantage en lumière cette analogie; elles n'ont modifié les idées reçues sur les oxydes, sur les hydrates, sur les sels métalliques que pour modifier de la même manière celles que l'on avait sur les éthers, les alcools et les éthers composés; ou plutôt on peut dire que ce sont les changements nécessités par l'étude plus complète de ces derniers corps, qui ont réagi sur les théories de la chimie minérale et ont fait faire à celles-ci un progrès considérable.

Quant à la théorie de l'atonicité, loin d'ébranler la notion des radicaux née avant elle et dont elle a fini par sortir, elle a plutôt éclairé pour nous cette notion en nous montrant comment le groupement de plusieurs atomes se saturant réciproquement, mais d'une manière incomplète, peut équivaloir à un atome unique possédant une capacité de saturation de 1, 2, 3 unités ou plus.

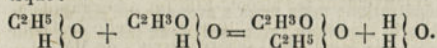
Nous terminons en donnant les formules typiques de Gerhardt pour l'alcool, l'éther, le chlorure et l'acétate d'éthyle, et à la suite les formules analogues de l'hydrate de potasse, de l'oxyde de potassium, du chlorure et de l'acétate de potasse.

Alcool ou hydrate d'éthyle.....	$\left. \begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O.}$
Éther ou oxyde d'éthyle.....	$\left. \begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{array} \right\} \text{O.}$
Éther chlorhydrique ou chlorure d'éthyle .....	$\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl.}$
Éther acétique ou acétate d'éthyle .....	$\left. \begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^3\text{O} \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{array} \right\} \text{O.}$
Hydrate de potasse.....	$\left. \begin{array}{l} \text{K} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O.}$



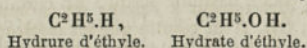
Oxyde de potassium.....	K } O.
Chlorure de potassium.....	KCl.
Acétate de potasse.....	C <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O } O. K } C. F.

**ALCOOLS.** — On appelle alcools une classe de composés organiques non azotés caractérisés principalement par la propriété de former avec les acides des combinaisons neutres qu'on appelle éthers : ces combinaisons se produisent toujours avec élimination d'eau. En employant la notation typique, on voit que l'acide comme l'alcool concourt à la formation de cette eau, et que la réaction peut être représentée comme l'échange, dans l'alcool ou dans l'acide, de l'hydrogène typique par le radical de l'acide ou de l'alcool. Prenons, par exemple, l'alcool vinique et l'acide acétique :



La combinaison formée est susceptible de se dédoubler sous l'influence des alcalis hydratés, en régénérant l'alcool et en formant un sel alcalin.

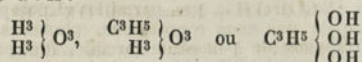
Au lieu de rapporter, avec Gerhardt, les alcools au type eau, on peut encore, ce qui revient exactement au même, les considérer comme des hydrocarbures dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par une ou plusieurs molécules d'oxydhydre OH, résidu monoatomique de l'eau dont on a détaché un atome d'hydrogène :



D'une manière comme de l'autre, on voit le groupe hydrocarboné jouer le rôle d'un radical, c'est-à-dire remplacer un corps simple, si nous nous rapportons à la notion typique, ou former le noyau susceptible de donner naissance, par substitution d'un de ses atomes d'hydrogène, aux divers corps de la série.

Le type de cette classe, l'alcool vinique ou simplement alcool (voyez ce mot), a été longtemps le seul connu. La notion générale d'alcool a été introduite dans la science par MM. Dumas et Peligot [Ann. de Chim. et de Phys., t. LVIII, p. 5, t. LXI, p. 193, et t. LXII, p. 5]. Ces illustres savants ont fait voir dans leur beau travail sur l'esprit de bois, que l'alcool vinique n'est pas un corps isolé et sans analogue, mais que la plupart de ses propriétés se retrouvent dans l'esprit de bois, qu'ils ont appelé en conséquence alcool méthylique. Bientôt après, l'éthyl, découvert en 1823 par M. Chevreul et étudié par les mêmes chimistes, vint à son tour se ranger à côté de l'alcool vinique et de l'alcool méthylique. M. Cahours reconnut ensuite dans l'huile de pommes de terre les propriétés caractéristiques de la nouvelle classe de corps [Ann. de Chim. et de Phys., t. LXX, p. 81, t. LXXV, p. 491]. A partir de ce moment, les alcools nouveaux se multiplièrent de plus en plus ; en même temps, les caractères de ces composés se diversifièrent. M. Cannizzaro, par la découverte de l'alcool benzylque, montra que la fonction alcoolique, suivant l'expression de Gerhardt, n'appartient pas exclusivement aux corps de la série grasse. D'un autre côté, la glycérine, étudiée d'une manière plus complète, vint élargir singulièrement le cadre dans lequel on rangeait les alcools. M. Chevreul [Recherches sur les corps gras, p. 320, 445, etc.], MM. Dumas et Stas [Ann. de Chim. et de Phys., t. LXXIII, p. 113], MM. Pelouze et Gélis [Ann. de Chim. et de Phys., (3), t. X, p. 435] avaient déjà fait ressortir certaines analogies de la glycérine avec

l'alcool. Mais c'est au beau mémoire de M. Berthelot que l'on doit une idée nette sur le rôle de ce corps [Ann. de Chim. et de Phys., (3), t. XLI, p. 216]. Il s'y présente comme entièrement comparable à l'alcool, avec cette différence que l'alcool étant susceptible de se combiner avec une molécule d'acide acétique, une molécule d'eau étant éliminée dans la réaction, la glycérine peut se combiner à 3 molécules du même acide, 3 molécules d'eau étant éliminées. La glycérine est donc à l'alcool, au point de vue de la saturation par les acides, ce que l'acide phosphorique, par exemple, est, comme basicité, à l'acide acétique ou à l'acide azotique. Elle contient 3 atomes d'hydrogène typique, remplaçables par 3 radicaux monoatomiques, et c'est ce qu'on exprime dans la notation typique en la rapportant au type eau trois fois condensé, les 3 molécules d'eau étant réunies par la substitution du radical allyle C<sup>3</sup>H<sup>5</sup> à 3H :



Les glycols vinrent bientôt se placer entre la glycérine et l'alcool, et montrer d'une manière éclatante l'exactitude et la généralité des considérations qui viennent d'être énoncées [Wurtz, Ann. de Chim. et de Phys., (3), t. LV, p. 400]. Outre les alcools appelés désormais monoatomiques, et la glycérine, alcool triatomique, on avait la série des alcools diatomiques comparables, pour leur capacité de saturation, à l'acide sulfurique, et susceptibles de se combiner avec 2 molécules d'acide acétique, avec élimination de 2 molécules d'eau. Mais les glycols et la glycérine ne sont pas les seuls types d'alcools polyatomiques : M. Berthelot a montré que la mannite et probablement plusieurs autres sucres se comportent comme des alcools hexatomiques. Enfin M. V. de Luynes, en étudiant l'érythrite, lui a trouvé les propriétés d'un alcool tétratomique. Nous ajouterons ici, pour mémoire, les alcools polyéthyléniques et polyglycériques, qui ne sont autre chose que des anhydrides ou une sorte d'éther résultant de la condensation de plusieurs molécules de glycol ou de glycérine avec élimination d'eau (Wurtz, Bull. de la Soc. chim., déc. 1839; Ann. de Chim. et de Phys., (3), t. LXIX, p. 317; Lourenço, Ann. de Chim. et de Phys., (3), t. LXVII, p. 257).

Mais la complication ne s'arrête pas là dans la classe des alcools. Il faut mentionner d'abord les alcools non saturés, c'est-à-dire susceptibles de fixer par addition directe 2 atomes monoatomiques ; le type en est l'alcool allylique, qui renferme le radical allyle C<sup>3</sup>H<sup>5</sup> fonctionnant comme monoatomique, quoiqu'il soit triatomique dans d'autres combinaisons (glycérine, etc.). L'alcool allylique, en fixant 2 atomes d'hydrogène, se transforme en alcool propylique.

Une autre catégorie distincte d'alcools est celle qui a été découverte par M. Wurtz en étudiant le produit de la combinaison directe de l'amylène et de l'acide iodhydrique, et désignée par le nom de pseudo-alcools. Ces corps prennent naissance par l'union directe des hydrocarbures C<sup>n</sup>H<sup>2n</sup> (sauf l'éthylène et le propylène) avec l'acide iodhydrique, l'acide bromhydrique ou l'acide chlorhydrique, et par le traitement des iodures, bromures et chlorures par l'oxyde d'argent humide. Les pseudo-alcools se distinguent des alcools vrais par la grande tendance qu'ils ont à se dédoubler en hydrocarbone C<sup>n</sup>H<sup>2n</sup> et en eau, sous l'influence de la chaleur et sous celle de la plupart des réactifs. C'est ainsi que le brome, au lieu de fournir avec eux des corps analogues au chloral, les transforme en bromure d'hydrocarbone et en eau. Ils réalisent donc d'une manière frappante la théorie



anciennement émise par MM. Dumas et Boullay pour les alcools proprement dits, théorie d'après laquelle ces derniers seraient des hydrates d'hydrocarbures. Une autre différence entre les alcools et les pseudo-alcools consiste en ce que ces derniers ne fournissent pas par oxydation d'acide renfermant un même nombre qu'eux d'atomes de carbone. Les produits d'oxydation sont les mêmes que ceux fournis par l'hydrocarbure lui-même.

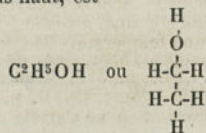
Ce n'est pas seulement parmi les alcools monoatomiques que l'on constate des cas d'isomérisie pareils à ceux de l'alcool amylique et de l'hydrate d'amylène. M. Wurtz en a démontré l'existence parmi les glycols : il a réussi à dériver du diallyle



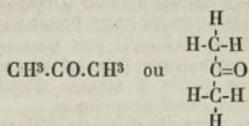
un pseudo-glycol hexylique susceptible de se transformer par l'action de l'acide chlorhydrique ou de l'acide iodhydrique en dichlorhydrate et diiodhydrate. Il est probable que, parmi les alcools polyatomiques que nous connaissons, plusieurs, au lieu d'appartenir à la série normale, font partie de ces séries parallèles dont quelques termes sont déjà connus.

Par l'action de l'hydrogène naissant sur les acétones, M. Friedel a obtenu une série d'alcools venant se placer entre les alcools proprement dits et les pseudo-alcools. On peut les désigner par le nom d'*isocalcools*. Les isocalcools se rapprochent des alcools vrais en ce qu'ils ne donnent pas par l'action du brome de bromure d'hydrocarbure  $\text{C}^n\text{H}^{2n}$ , mais bien des produits bromés répondant au bromal. D'un autre côté, ils ne donnent pas par oxydation un acide renfermant le même nombre d'atomes de carbone qu'eux; ils régénèrent simplement l'acétone à l'aide de laquelle ils ont été préparés. On peut dire que les acétones sont les aldéhydes de ces alcools.

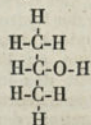
Il est facile, dans la théorie atomique, de se représenter par des formules les différences qui existent entre les alcools et les isocalcools. Prenons, par exemple, l'alcool vinique et l'alcool isopropylique. Le premier, d'après ce que nous avons dit plus haut, est



Quant au second, l'acétone étant, d'après ses divers modes de synthèse et d'après ses réactions,



il est extrêmement probable que la constitution de l'alcool isopropylique qui en est dérivé, et qui est susceptible de la régénérer par oxydation, est

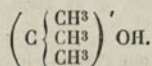


L'inspection de cette formule permet d'entrevoir pourquoi les isocalcools ne donnent pas d'acide et régénèrent simplement l'acétone. On voit que, dans l'alcool vinique, il existe un groupe  $\text{H}^2\text{COH}$  qui renferme l'hydrogène typique. C'est dans ce groupe que, par oxydation, 2 atomes d'hydrogène

peuvent être remplacés par 1 atome d'oxygène, l'hydrogène typique perdant alors son caractère alcoolique et prenant le caractère acide. Dans l'alcool isopropylique, le groupe qui renferme l'hydrogène typique, pris entre deux autres groupes carbonés, ne renferme que  $\text{HCOH}$ ; l'oxygène ne peut donc pas venir s'y substituer à l'hydrogène, et l'oxydation borne son action à l'élimination des deux hydrogènes, celui qui est typique en même temps que celui qui appartient au radical.

Quoi qu'il en soit de ces considérations, on voit qu'il est assez facile de se faire une idée des différences de constitution d'où résultent les différences de propriétés des alcools proprement dits et des isocalcools. Il n'en est pas de même pour les pseudo-alcools. Nous voyons bien que l'hydrocarbure et l'eau sont liés d'une manière beaucoup moins intime que dans les autres alcools; que les deux groupes paraissent coexister presque sans pénétration; mais nous n'avons jusqu'ici, dans la théorie atomique, rien qui nous fasse entrevoir comment cette liaison plus lâche peut s'opérer. Peut-être faut-il chercher simplement dans la nature même des divers hydrocarbures isomériques la raison de ces différences. C'est un problème qui ne tardera sans doute pas à être résolu.

Enfin il reste une dernière série, celle des *alcools tertiaires*, ainsi nommés par M. Kolbe, et, après lui, par M. Boutlerow, à qui leur découverte est due [*Bull. de la Soc. chim.*, 1863, p. 587; 1864, t. II, p. 106; t. V, p. 17]. Ces chimistes distinguent les alcools en primaires, secondaires et tertiaires suivant le nombre d'atomes d'hydrogène combinés directement à l'atome de carbone uni au résidu OH. Il en résulte que les isocalcools seront pour eux des alcools secondaires. Les alcools tertiaires se produisent par l'action des combinaisons organo-métalliques du zinc sur les chlorures des radicaux des acides organiques monobasiques et par l'action de l'eau sur le produit formé. M. Boutlerow admet que le zinc enlève au radical  $\text{C}^n\text{H}^{2n-1}\text{O}$  son oxygène, les deux molécules de radical alcoolique unies au zinc se substituent à l'atome d'oxygène. Il se forme ainsi, par exemple, par l'action du zinc-méthyle sur le chlorure d'acétyle, l'alcool *pseudo-butyle tertiaire* ou *alcool méthylique triméthylé*:

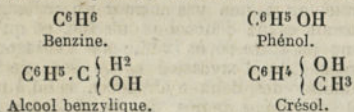


On voit que les alcools tertiaires ne diffèrent des alcools ordinaires, au moins d'après ces formules, que par la nature de l'hydrocarbure qu'ils renferment, hydrocarbure qui, au lieu d'appartenir à la série normale, dans laquelle un atome de carbone n'est jamais saturé par plus de deux autres, renferme, au contraire, 1 atome de carbone saturé par 3 atomes de carbone. Par oxydation, ils se scindent en produisant des molécules dont la teneur en carbone est moindre que celle de l'alcool.

On a souvent réuni aux alcools des corps qui méritent peut-être plutôt de former une classe à part: ce sont les *phénols*, dont le type est le corps qui a été appelé acide phénique et alcool phénique. Ce double nom suffit déjà pour montrer le caractère incertain de ces composés. Ils appartiennent à la série aromatique et renferment tous le noyau hydrocarboné  $\text{C}^6\text{H}^6$  qui, d'après la belle théorie de M. Kekulé, fournit par substitution tous les termes de cette série [*Bull. de la Soc. chim.*, 1865, t. III, p. 98, etc.]. On peut admettre que c'est ce même noyau qui imprime, par sa liaison immédiate avec l'oxydant OH, à l'hydrogène typique des phénols, ses propriétés particulières. On com-



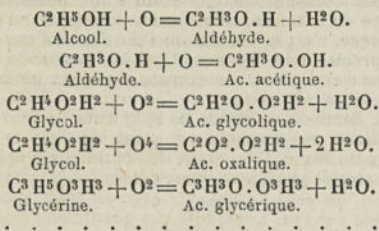
prend ainsi la différence complète qui existe entre l'alcool benzylique et le crésol ou phénol crésylique, dont le premier est un véritable alcool :



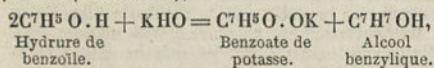
Ces formules expriment que dans l'alcool benzylique, l'oxydhydre est lié à la chaîne latérale méthyle qui se rattache elle-même au noyau benzène, au lieu d'être immédiatement en contact avec ce noyau.

Les phénols, ainsi que le rendent évident les formules que nous venons d'indiquer, ne sont pas susceptibles de donner par oxydation un acide qui leur corresponde, comme l'acide acétique correspond à l'alcool vinique. Ils n'ont pas non plus d'aldéhydes.

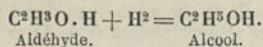
Après ce rapide aperçu, nous allons revenir en quelques mots sur un certain nombre de réactions générales des alcools. Avant la découverte des pseudo et des iso-alcools, nous aurions pu ajouter à la caractéristique de la fonction alcoolique la transformation par oxydation en un acide renfermant un atome d'oxygène à la place de deux atomes d'hydrogène de l'alcool. Cette transformation s'effectue d'ordinaire en deux temps : d'abord, deux atomes d'hydrogène sont enlevés, et il se produit une aldéhyde ; puis l'aldéhyde elle-même fixe un atome d'oxygène pour se transformer en acide. Il est clair que, pour les alcools polyatomiques, l'oxydation pourra aller plus ou moins loin et fournir autant d'acides différents que l'alcool renferme d'atomes d'hydrogène typique :



Par une réaction inverse, les alcools peuvent être dérivés des aldéhydes, soit par l'action de la potasse (Cannizzaro),

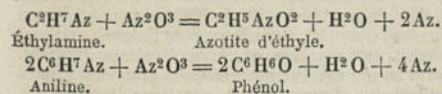


soit par celle de l'hydrogène naissant dégagé par l'action de l'eau sur un amalgame de sodium (Wurtz et Friedel) :



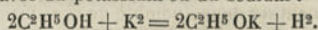
Nous avons déjà dit que les pseudo et les iso-alcools, de même que les phénols, ne fournissent pas d'acides dérivés d'une manière aussi simple.

Les alcools prennent dits, ou plutôt leurs azotites, et les phénols peuvent être obtenus par l'action de l'acide azoteux sur les amines correspondantes :



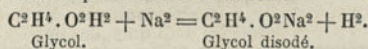
[S. W. Hoffmann, *Ann. der Chem. u. Phys.*, t. LXXXV, p. 356; T. S. Hunt, *Sill. Am. Journ.*, nov. 1849.]

Tous les alcools, de même que les phénols, peuvent échanger leur hydrogène typique contre certains métaux ; c'est ce qui a lieu, avec dégagement d'hydrogène, lorsqu'on met en contact un alcool avec du potassium ou du sodium :

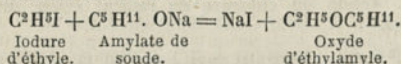


Le composé formé est généralement cristallin et médiocrement soluble dans l'alcool qui reste en excès. On ne parvient pas à dissoudre un équivalent de sodium dans un équivalent d'alcool. Il est indispensable d'ajouter un excès d'alcool assez considérable et souvent encore de chauffer à la fin. Lorsqu'on veut avoir la combinaison (*alcoolate*) sèche, on chasse l'excès d'alcool par distillation.

Lorsqu'on opère sur un glycol, le premier atome d'hydrogène typique est assez facilement remplaçable ; quant au second, il est nécessaire, pour arriver à l'éliminer, de chauffer fortement le vase dans lequel se fait la réaction :

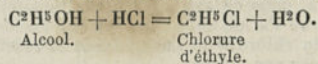


Ces combinaisons métalliques des alcools sont employées dans beaucoup de réactions : ce sont elles qui ont permis à M. Williamson de préparer pour la première fois les éthers mixtes, par la réaction de l'iode d'un radical alcoolique, sur la combinaison sodée d'un autre :

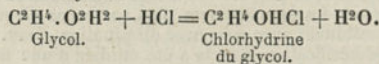


Il nous reste à parler des combinaisons des alcools avec les radicaux d'acides, ou *éthers*, combinaisons que nous avons déjà mentionnées comme caractéristiques pour cette classe de corps.

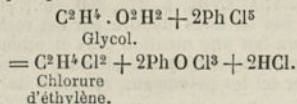
Les éthers simples, comme on les a appelés longtemps, ou combinaisons des radicaux alcooliques avec le chlore, le brome, l'iode, se préparent par l'un des procédés suivants : pour le chlore, la saturation de l'alcool par l'acide chlorhydrique et la distillation du mélange ; quelquefois la simple distillation avec l'acide chlorhydrique aqueux ; quelquefois encore une digestion prolongée en vase clos à une température élevée du mélange d'alcool et d'acide en dissolution concentrée :



Quand il s'agit d'alcools polyatomiques, l'acide chlorhydrique ne suffit pas pour enlever tout l'hydrogène typique (à l'état d'oxydhydre) ; pour le glycol, par exemple, on obtient simplement la monochlorhydrine :



Si l'on veut obtenir la dichlorhydrine, ou chlorure d'éthylène, il faut avoir recours au perchlorure de phosphore :

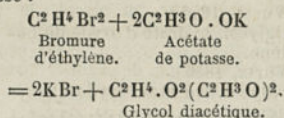


Pour les éthers bromhydriques et iodhydriques, on les obtient d'ordinaire par l'action du brome ou de l'iode de phosphore sur les alcools. La manière la plus simple de les préparer consiste à ajouter successivement par petites portions dans l'alcool le brome ou l'iode et le phosphore, en ayant soin de chauffer ou de refroidir suivant l'intensité de la réaction. Lorsque le mélange ne se décolore plus, ou lorsqu'on lui voit émettre des fumées intenses bromhydriques ou iodhydriques,



on distille, on ajoute un peu de brome ou d'iode s'il y a du phosphore dans le produit, on lave et on rectifie. M. Personne a conseillé de remplacer le phosphore ordinaire par le phosphore rouge, dont l'emploi est surtout avantageux pour les éthers bromhydriques.

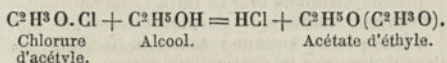
Les éthers simples régénèrent les alcools auxquels ils correspondent, lorsqu'on les traite par la potasse aqueuse ou par l'oxyde d'argent hydraté; mais quelquefois la réaction est ou difficile ou trop vive, et au lieu d'employer la voie directe, il est préférable de transformer d'abord l'éther iodhydrique ou bromhydrique en un éther organique, l'acétate par exemple, ce qui se fait par l'intermédiaire de l'acétate d'argent ou de l'acétate de potasse :



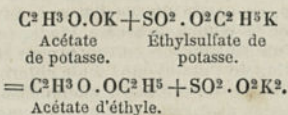
L'acétate se saponifie mieux que le bromure. Cette réaction donne en même temps le moyen de passer d'un éther simple à un éther composé.

Les éthers composés peuvent être obtenus par diverses réactions, outre celle que nous venons de mentionner :

1. Action du chlorure du radical acide sur l'alcool :



2. Distillation du mélange d'un sel de l'acide avec un sel de l'acide sulfoconjugué de l'alcool :



3. Action de l'acide chlorhydrique gazeux sur un mélange d'alcool et d'acide; on peut admettre qu'il y a, dans ce cas, formation transitoire par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide organique du chlorure du radical acide et réaction de ce dernier sur l'alcool.

4. Distillation d'un mélange d'alcool et d'acide avec addition d'acide sulfurique, ou encore d'alcool, d'un sel de l'acide organique et d'acide sulfurique.

5. Enfin, la plupart des acides chauffés avec les alcools à des températures plus ou moins élevées se combinent avec eux, avec élimination d'eau.

L'éthérification directe a été étudiée d'une manière approfondie, dans ses diverses circonstances, par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles [*Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LV, p. 385, t. LVI, p. 1, t. LVIII, p. 225, 360, etc.]. Nous ne pouvons pas ici nous étendre sur ces recherches dont il sera fait une mention sur cet article à l'article ÉTHÉRIFICATION. Il est nécessaire cependant d'indiquer ici les principaux résultats de ce travail.

Lorsqu'on met en présence un acide et un alcool, la combinaison s'effectue avec une rapidité plus ou moins grande qui dépend de la température. Elle n'est d'ailleurs jamais complète. En effet, en même temps qu'il se produit un éther, il y a de l'eau éliminée. Cette eau exerce une action décomposante sur l'éther déjà formé. Il y a donc à chaque instant deux actions contraires; lorsque l'éthérification a atteint un certain point, ces deux actions se balancent. Il y a

donc une limite à l'éthérification d'un mélange d'alcool et d'acide. MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles ont reconnu que cette limite est constante, ou à peu près, pour un mélange à équivalents égaux d'alcool et d'acide, et qu'elle est comprise entre 66 et 72%; elle a été trouvée de 60 pour l'alcool mentholique  $\text{C}^{10}\text{H}^{20}\text{O}$ , de 71,4 pour l'alcool campholique  $\text{C}^{10}\text{H}^{18}\text{O}$ , de 63,3 pour l'alcool benzylique  $\text{C}^9\text{H}^{20}\text{O}$ , de 61,3 pour l'alcool choléstérique. Quant aux alcools polyatomiques, leurs limites d'éthérification ne s'éloignent pas sensiblement de celles des alcools monoatomiques: la glycérine a donné comme limite 69,3, le glycol 68,8, l'érythrite 69,5. La limite ne change pas non plus quand, au lieu d'un acide monobasique, on emploie un acide polybasique, pourvu que l'on compte l'acide bibasique, par exemple, comme équivalent à deux molécules d'acide monobasique.

Quand, au lieu de s'en tenir aux mélanges à équivalents égaux, on augmente le nombre de molécules d'alcool, par exemple, la limite change et s'élève; elle croît ainsi avec le rapport du nombre des équivalents d'alcool à celui des équivalents d'acide, et tend vers la combinaison totale. Il en est de même quand la proportion d'acide croît par rapport à celle de l'alcool; la limite d'éthérification s'élève en même temps.

La présence de l'eau, au contraire, abaisse la limite, comme on pouvait s'y attendre, puisqu'elle est le corps décomposant.

Lorsque le mélange, au lieu d'être liquide, peut prendre la forme gazeuse à la température à laquelle on opère, la limite n'est pas la même que pour l'état liquide: la combinaison entre l'alcool et l'acide va d'autant plus loin que l'état de dilution est plus considérable.

Une conséquence qui résulte de l'existence même de la limite, et qui a été vérifiée par l'expérience, c'est qu'un mélange d'éther et d'eau est réciproque d'un mélange d'alcool et d'acide de même composition centésimale; les deux tendent vers la même limite.

M. Berthelot a tiré de ce long travail une conséquence remarquable au point de vue de la diagnose des alcools. Étant donné un corps ayant le caractère alcoolique, pour déterminer son équivalent, on peut le chauffer avec un poids connu d'acide; si l'on a employé des quantités d'alcool et d'acide réellement équivalentes, c'est-à-dire deux molécules d'acide monobasique pour un glycol, etc., on trouvera de 60 à 70% d'acide éthérifié. Dans le cas contraire, on se serait trompé sur la valeur de la molécule alcoolique.

Malheureusement ce genre d'essai ne peut s'appliquer aux alcools qui présentent des phénomènes spéciaux de déshydratation ou d'hydratation, comme la plupart des principes sucrés.

Quant aux phénols, ils n'obéissent pas aux mêmes lois que les alcools. L'éthérification directe a lieu, mais la limite est beaucoup moins élevée que pour les alcools (phénol et acide acétique, de 7 à 9%); de plus elle varie avec les acides employés.

MM. Friedel et Crafts ont montré que les alcools chauffés en présence d'un éther composé peuvent échanger avec ce dernier le radical qu'ils renferment: ainsi, par exemple, l'acétate d'éthyle, chauffé avec l'alcool amylique, se transforme partiellement en acétate d'amyle [*Bull. de la Soc. chim.*, 1864, t. II, p. 100]. Réciproquement, l'acétate d'amyle, chauffé avec de l'alcool vinique, fournit une certaine quantité d'acétate d'éthyle. Cette action est surtout marquée pour les éthers facilement décomposables par l'eau, comme les éthers oxaliques.

Il ne nous reste plus qu'à énumérer les principaux alcools connus.



## I. ALCOOLS APPARTENANT A LA SÉRIE NORMALE.

*Monoatomiques.*1. Série  $C^n H^{2n+2} O$  (série grasse).

Alcool méthylique ou hydrate de méthyle $CH^4 O$ (Taylor, 1812, Dumas et Peligot, 1835).	
Alcool vinique, hydrate d'éthyle... $C^2 H^6 O$ .	
Alcool propylique, hydrate de trityle $C^3 H^8 O$ (Chancel, 1852).	
Alcool butylique, hydrate de tétryle $C^4 H^{10} O$ (Wurtz, 1852).	
Alcool amylique, hydrate de pentyle $C^5 H^{12} O$ (Scheele, 1785, Cahours et Ballard, 1830).	
Alcool caproïque, hydrate d'hexyle $C^6 H^{14} O$ (Faget, 1852).	
Alcool cœnanthylrique, hydrate d'heptyle... $C^7 H^{16} O$ (Faget, 1862).	
Alcool caprylique, hydrate d'octyle $C^8 H^{18} O$ (Bouis, 1851).	
Alcool rutique ou caprique, hydrate de décyle... $C^{10} H^{22} O$ .	
Alcool cétylique, éthyl, hydrate de cétyle... $C^{16} H^{34} O$ (Chevreul, 1823, Dumas et Peligot, 1836).	
Alcool cérotique ou cérique, hydrate de céryle... $C^{27} H^{56} O$ (Brodie, 1848).	
Alcool myricique, hydrate de myricyle... $C^{30} H^{62} O$ (Brodie, 1848).	

2. Série  $C^n H^{2n} O$ .

Alcool acétylénique... $C^2 H^4 O$ (Berthelot, 1860).	
Alcool allylique, hydrate d'allyle $C^3 H^6 O$ (Cahours et Hofmann, 1856).	

3. Série  $C^n H^{2n-2} O$ .

Alcool campholique, camphre de Bornéo... $C^{10} H^{18} O$ (Pelouze, 1840).	
--	--

4. Série  $C^n H^{2n-6} O$  (série aromatique).

Alcool benzylique, hydrate de benzylyle... $C^7 H^8 O$ (Cannizzaro, 1853).	
Alcool toluïque ou tolylique... $C^8 H^{10} O$ (Cannizzaro, 1853).	
Alcool cuminique, hydrate de cumyle... $C^{10} H^{14} O$ (Kraut, 1854).	
Alcool sycocérique, hydrate de sycocéryle... $C^{18} H^{30} O$ (Warren de la Rue et H. Muller, 1859).	

5. Série  $C^n H^{2n-8} O$ .

Alcool cinnamique, styrone, hydrate de cinnamyle (Simon, 1839)... $C^9 H^{10} O$	
Cholestérine... $C^{26} H^{44} O$ (Conradi, 1775).	

A la suite de ces alcools, on peut placer les phénols, qui sont, à partir du deuxième, isomériques avec les alcools de la série 4,  $C^n H^{2n-6} O$  :

6. Phénols  $C^n H^{2n-6} O$ .

Phénol ou hydrate de phényle... $C^6 H^6 O$ (Laurent, 1841).	
Crésol ou hydrate de crésyle... $C^8 H^8 O$ (Williamson et Fairlie, 1854).	
Phlorol... $C^8 H^{10} O$ (Hlasiwetz, 1857).	
Thymol ou hydrate de thymyle... $C^{10} H^{14} O$ (Arppe, 1846).	

Phénol?  $C^n H^{2n-12} O$ .

Alcool naphtylique... $C^{10} H^8 O$ (Griess, 1863; Dusart, Wurtz, 1867).	
--	--

*Alcools diatomiques ou glycols.*1. Glycols  $C^n H^{2n+2} O^2$ .

Ethylglycol, hydrate d'oxyde d'éthylène... $C^2 H^6 O^2$ (Wurtz, 1856).	
Propylglycol, hydrate d'oxyde de propylène... $C^3 H^8 O^2$ (Wurtz, 1856).	
Butylglycol, hydrate d'oxyde de butylène... $C^4 H^{10} O^2$ (Wurtz, 1856).	
Amylglycol, hydrate d'oxyde d'amyène... $C^5 H^{12} O^2$ (Wurtz, 1856).	
Hexylglycol, hydrate d'oxyde d'hexylène... $C^6 H^{14} O^2$ (Wurtz, 1864).	
Caprylglycol, hydrate d'oxyde d'octylène... $C^8 H^{18} O^2$ (de Clermont, 1865).	

La saligénine peut être classée à la suite des glycols, auxquels elle se rattache en sa qualité de composé diatomique. Sa nature n'est pas encore parfaitement connue; toutefois il paraît assez probable qu'elle contient un atome d'hydrogène alcoolique et un autre atome d'hydrogène phénolique. Elle serait l'alcool correspondant à l'un des acides oxybenzoïques et ferait partie d'une classe de composés intermédiaires entre les glycols et les phénols diatomiques.

L'alcool anisique s'y rattache de près, en sa qualité d'éther méthylique d'un alcool correspondant également à un acide oxybenzoïque.

Saligénine... $C^7 H^8 O^2$ (Piria, 1845).	
Alcool anisique... $C^8 H^{10} O^2$ (Cannizzaro et Bertagnini, 1855).	

2. Phénols diatomiques :  $C^n H^{2n-6} O^2$ .

Pyrocatechine et ses isomères, résorcine (Hlasiwetz et Barth, 1865) et hydroquinone (?)... $C^6 H^6 O^2$ .	
Orcine (Robiquet, 1829) et son isomère, l'hydrure de gaiacyle (Pellétier et Deville) (?)... $C^7 H^8 O^2$	
$\beta$ Orcine (Stenhouse, 1848) et son isomère la créosote (Hlasiwetz, 1858)... $C^8 H^{10} O^2$	

*Alcools triatomiques.*Série  $C^n H^{2n+2} O^3$ .

Glycérine... $C^3 H^8 O^3$ (Scheele 1779; Berthelot).	
Amylglycérine... $C^5 H^{10} O^3$ (Bauer).	

## Phénols triatomiques :

Série  $C^n H^{2n-6} O^3$ .

Phloroglucine (Hlasiwetz), pyrogallol ou phénol pyrogallique... $C^8 H^6 O^3$	
---	--

Série  $C^n H^{2n-14} O^3$ .

Alizarine ou phénol alizarique (Colin et Robiquet)... $C^{10} H^6 O^3$ .	
--	--



*Alcools tétratômiques.*  $C^n H^{2n+2} O^4$ .

Propylphycite.....	$C^3 H^8 O^4$
(Carius, 1865).	
Érythrite.....	$C^4 H^{10} O^4$
(V. de Luynes, 1862).	

*Alcools hexatômiques.*  $C^n H^{2n+2} O^6$ .

Mannite (Prout, 1806) et dulcite ou mélampyrine (Hunefeld, 1836, Berthelot)...  $C^6 H^{14} O^6$ .

On peut ranger à la suite de ces corps la glucose (Lowitz, 1792; Prout, 1802) et l'inosite ou phaséomannite (Scheerer, 1850)  $C^6 H^{12} O^6$ , qui paraissent également hexatômiques, la pinité (Berthelot, 1855) et la quercite (Braconnot, 1849)  $C^6 H^{14} O^6$ , dont l'atômicit  est encore moins bien établie, etc.

Ces composés appartiennent peut-être à la série des pseudo-alcools.

## II. PSEUDO-ALCOOLS.

*Monoatômiques.*  $C^n H^{2n+2} O$ .

Hydrate de butylène.....	$C^4 H^{10} O$
(de Luynes, 1863).	
Hydrate d'amyène.....	$C^5 H^{12} O$
(Wurtz, 1862).	
Hydrate d'hexylène.....	$C^6 H^{14} O$
(Wanklyn et Erlenmeyer, 1863).	

 $C^n H^{2n} O$ .

Pseudo-alcool diallyl�nique.....	$C^6 H^{12} O$
(Wurtz, 1864).	
Menthol.....	$C^{10} H^{20} O$
(Walter, 1839; Oppenheim).	

*Diatômiques.*  $C^n H^{2n+2} O^2$ .

Pseudoglycol hexylique ou dihydrate de diallyle.....	$C^6 H^{14} O^2$
(Wurtz, 1864).	

## III. ISO-ALCOOLS OU ALCOOLS SECONDAIRES.

*Monoatômiques.*  $C^n H^{2n+2} O$ .

Alcool isopropylique.....	$C^3 H^8 O$
(Berthelot, 1860; Friedel, 1862; Erlenmeyer, 1863).	
Alcool isoamylique.....	$C^5 H^{12} O$
(Friedel, 1866).	

 $C^n H^{2n-14} O$ .

Benzhydrol.....	$C^{13} H^{12} O$
(Linnemann, 1863).	

*Diatômiques.*  $C^n H^{2n+2} O^2$ .

Pinakone.....	$C^6 H^{14} O^2$
(Fittig, Staedeler, Friedel).	

 $C^n H^{2n-30} O^2$ .

Benzo-pinakone.....	$C^{26} H^{22} O^2$
(Linnemann, 1863).	

On peut ajouter ici l'hydrobenzo ne, obtenue par M. Zinin, par l'action de l'hydrogène naissant sur l'hydrure de benzoïle et qui possède probablement les mêmes caractères que les précédents.....  $C^{14} H^{14} O^2$

## IV. ALCOOLS TERTIAIRES.

 $C^n H^{2n+2} O$ .

Alcool pseudobutylique tertiaire....	$C^4 H^{10} O$
(Boutlerow, 1864).	

Alcool pseudo-hexylique.....	$C^6 H^{14} O$
(Boutlerow, 1866).	
Alcool pseudo-octylique.....	$C^8 H^{18} O$
(Boutlerow, 1866).	

## V. ALCOOL SILIC .

Hydrate de silicoconyle..... Si  $C^8 H^{20} O$ .  
(Friedel et Crafts, 1865). C. F.

**ALCOOLS (FABRICATION INDUSTRIELLE DES).**—

Les applications de l'alcool, soit concentré, soit plus ou moins étendu d'eau, étant très-nombreuses et variées (par exemple, dans l'économie domestique, pour la fabrication des liqueurs, des parfumeries, des vernis, pour la préparation du vinaigre et d'une multitude de produits chimiques et pharmaceutiques), la fabrication de l'alcool en grand constitue une industrie considérable et importante.

Pendant longtemps l'alcool n'était obtenu que par la distillation des boissons fermentées, et principalement du vin, soumis à une distillation ménagée; l'alcool ayant un point d'ébullition inférieur à celui de l'eau distille d'abord et l'on recueille des *eaux-de-vie* renfermant de 40   50 % d'alcool. La rectification ou distillation répétée des eaux-de-vie produit des *esprits* contenant une bien plus forte proportion d'alcool (jusqu'au delà de 90 %). Mais, même dans les appareils les plus perfectionnés, il est difficile d'obtenir un alcool de plus de 92 %, puisqu'à la température d'ébullition de l'alcool absolu, 78°, l'eau se vaporise en quantité notable et se condense avec les vapeurs alcooliques. Aussi un alcool de 95 % distille-t-il sans aucune modification. Pour enlever les dernières proportions d'eau, il faut avoir recours à des substances telles que la chaux vive, le carbonate potassique, qui se combinent à l'eau et la retiennent à la température de distillation.

Presque tous les liquides sucrés que la nature nous offre dans les racines, les tiges ou les fruits des végétaux, sont susceptibles de fermentation alcoolique, dans les conditions convenables de température et de dilution avec de l'eau. Un sirop sucré concentré ne peut guère fermenter, et d'ailleurs l'alcool, une fois produit en certaine quantité, agissant comme substance antiseptique, arrêterait toute espèce de fermentation. Dans une liqueur fermentée, l'alcool se trouve donc toujours délayé dans une grande quantité d'eau, et, pour l'en isoler, il est indispensable d'avoir recours à la distillation.

Mais l'industrie de l'alcool n'est pas réduite à utiliser comme matière première simplement les produits sucrés naturels. La fécule, l'amidon et même la cellulose peuvent être convertis en glucose, soit par l'action des acides minéraux, soit par l'influence de la diastase (orge germée); il en résulte que la plupart des substances végétales amylic es ou f culac es peuvent également servir comme matières premières à la fabrication de l'alcool.

Cette fabrication présentera donc, dans la majorité des cas, trois phases très-distinctes :

I. *Préparation d'une liqueur sucrée fermentescible;*

II. *Fermentation de cette liqueur;*

III. *Séparation de l'alcool de la liqueur fermentée au moyen de la distillation.*

Nous nous occuperons d'abord des deux premières phases, que nous examinerons ensemble, puisqu'elles reposent principalement sur des transformations chimiques proprement dites, tandis que la troisième phase est plutôt une question d'appareils et d'applications de principes physiques.

A. PRÉPARATION D'UNE LIQUEUR FERMENTESCIBLE ET FERMENTATION.

1° EMPLOI DES CÉRÉALES. — Les céréales qu'on



utilise le plus fréquemment sont le froment et le seigle, associés à l'orge germée. Là où l'on cultive beaucoup d'épeautre ou de maïs, ces derniers remplacent le blé. Les grains non germés doivent être concassés et même moulus d'autant plus fins qu'ils sont plus durs ou d'une texture plus serrée. L'orge maltée, qu'on peut employer verte et humide ou aussi préalablement desséchée, est simplement écrasée. Il est utile de laisser la germination se développer un peu plus que cela n'a lieu ordinairement pour la fabrication de la bière. L'orge maltée perd à la vérité un peu plus de poids, mais il se forme par contre une plus forte proportion de diastase et la saccharification devient plus facile et plus complète. Sur 100 p. de farines de céréales, on ajoute 15 à 25 % d'orge maltée, séchée à une température entre 40° à 60° c. Suivant qu'on opère à l'eau chaude ou à la vapeur, ce qui est bien préférable, on procède de deux manières différentes.

**Saccharification à l'eau chaude.** — Pour ne pas obtenir des liqueurs sucrées trop étendues, il est indispensable de procéder au mouillage ou trempage des matières en employant le moins d'eau possible, d'une température de 50° à 60°, tout en obtenant un empâté très-homogène. Le brassage, qui exige beaucoup de force, se fait dans de grandes cuves en bois, dites *cuves matières*, soit à bras d'homme au moyen d'ustensiles appelés *fourquets*, soit par des moyens mécaniques. On couvre la cuve et on laisse reposer pendant une demi-heure, pour que l'hydratation puisse devenir complète. Dans cette opération le poids de l'eau représente environ une fois à une fois et demie celui des céréales employées.

On ajoute ensuite graduellement et par portions successives en brassant continuellement avec le plus grand soin, pour délayer la matière d'une manière bien uniforme, suffisamment d'eau bouillante pour que le tout arrive à la température de 65° à 70°. On couvre ensuite la cuve et on laisse la réaction s'accomplir, ce qui exige 2 à 3 heures. La diastase réagissant sur la matière amyliacée la transforme rapidement en glucose et en dextrine. La matière, de blanchâtre, mucilagineuse et d'un goût fade qu'elle était, devient promptement fluide, translucide, d'une nuance plus foncée, d'une saveur sucrée et d'une odeur de pain agréable. Le liquide sucré ainsi obtenu constitue le *mout*, et, si l'on a bien opéré, la proportion d'eau employée ne dépasse pas trois fois et demie à quatre fois le poids des matières sèches.

La saccharification ayant été achevée, on ramène le mout à la température favorable à la fermentation en le rafraîchissant, soit par le passage sur des bacs réfrigérants, soit par l'addition d'une certaine quantité d'eau la plus froide possible.

**Saccharification à la vapeur.** — La saccharification à la vapeur présente de notables avantages. On peut mieux régler les proportions d'eau et les températures convenables. En France et en Belgique, on se sert fréquemment du *macérateur* de Lacombe, dont la figure 8 donne une idée suffisante.

On introduit dans A les farines de céréales, l'orge germée et l'eau tiède, et l'on fait fonctionner l'agitateur.

Au bout de 15 à 20 minutes, on fait entrer la vapeur par E dans le double fond B, et l'on élève graduellement la température vers 65° tout en continuant à brasser. L'eau de condensation s'écoule en D. On laisse reposer une demi-heure à trois quarts d'heure, on agite de nouveau et l'on admet au besoin encore un peu de vapeur. On continue ainsi pendant 2 1/2, 3 et même 4 heures. La saccharification étant terminée, on fait entrer dans le double fond un courant continu d'eau froide, qui

entre par D et ressort en E, pour rafraîchir le mout. On fait enfin écouler ce dernier par le grand robinet C; on rince le macérateur avec de l'eau tiède et l'on ajoute les eaux de lavage au mout.

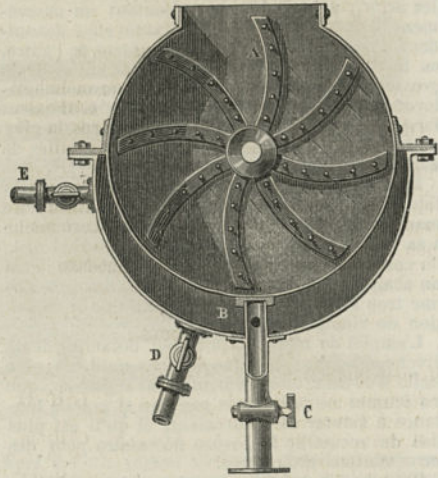


Fig. 8. Macérateur de Lacombe.

La formation d'une petite quantité d'acide lactique pendant la macération paraît plutôt favorable que nuisible; on a de même préconisé l'addition d'un peu d'acide phosphorique et de 1/50 de levûre de bière. Cette dernière en se délayant dans la masse paraît provoquer plus tard une fermentation plus énergique et plus complète et la production d'une plus forte proportion d'alcool.

Le mout ou *métier* obtenu d'après l'un ou l'autre procédé peut être soutiré avant la fermentation du marc, qui, renfermant la majeure partie des principes azotés, des matières grasses, des phosphates terreux et grains, constitue, après expression, un aliment très-favorable à l'élevage des bestiaux. Mais souvent aussi on laisse le marc dans le mout pendant la fermentation.

Quoique la diastase ne transforme jamais la matière amyliacée intégralement en sucre, et que le mout contienne toujours une quantité notable de dextrine, il paraît cependant que pendant la fermentation, et à mesure que le glucose se double en acide carbonique et alcool, la dextrine se transforme à son tour en sucre et subit la fermentation alcoolique. Il en résulte que dans les opérations bien conduites, la proportion d'alcool obtenue doit correspondre approximativement à celle de la matière amyliacée.

**Fermentation.** — Les mouts sont souvent mélangés avec les vinasses d'une opération précédente de manière à ce que 100 kil. de matière farineuse fournissent environ 7 à 8 hectolitres de liquide.

On a ordinairement recours à la levûre de bière pour faire partir les fermentations; une fois en train, on les entretient soit par le ferment engendré dans l'acte même de la fermentation, soit par des liquides en train de fermenter; on ajoute cependant de nouveau de la levûre lorsque les opérations ne paraissent pas présenter une marche assez régulière. Les mousses trop abondantes sont quelquefois rabattues par l'addition d'un peu d'huile ou d'eau de savon. La température des celliers doit pouvoir être élevée et abaissée à volonté.

On couvre généralement les cuves à fermenta-



tion jusqu'à ce que cette dernière se soit bien établie; on les découvre ensuite pour éviter une trop forte élévation de température du liquide. Une bonne fermentation est caractérisée par les phénomènes suivants :

La liqueur est couverte d'écumes renfermant les principes insolubles et présentant un mouvement ondulatoire particulier. Tantôt elles descendent d'un côté de la cuve et remontent de l'autre, en même temps qu'il se dégage des bulles de la grosseur d'un pois; tantôt les écumes sont soulevées en masse et collapsent ensuite subitement lorsque le gaz carbonique s'est frayé une issue; il y a alors souvent projection de petites quantités de mout.

Une fermentation sans écumes recouvrant le liquide est toujours défectueuse et donne de mauvais résultats. Lorsque la fermentation touche à sa fin ou même se ralentit, il est souvent utile de couvrir de nouveau les cuves. On évite ainsi un abaissement de température et en même temps une trop forte acidification par suite de la formation de vinaigre.

L'emploi de mout liquides et décantés de la drèche est avantageux en ce sens qu'il est plus facile d'obtenir une fermentation régulière, que les écumes ne présentent pas une si grande tendance à monter démesurément, et qu'il est plus aisé de recueillir la levure nécessaire pour des fermentations ultérieures.

100 kil. des substances suivantes fournissent, par une bonne saccharification, les quantités suivantes d'extrait solide de mout et de drèche :

kil.	kil.	kil.
100 de froment et de maïs.	70 d'extrait et 30 de drèche.	
100 de seigle.....	65 —	35 —
100 d'orge.....	60 —	40 —
100 d'avoine.....	42 —	58 —

Un mélange de farines de seigle et d'orge donne environ 63,25 % d'extrait et 26,75 de drèche. D'un autre côté on admet généralement que 100 kil. de blé peuvent produire 42 à 44 litres d'alcool à 33°; le seigle, 38 à 40 litres; l'orge, l'avoine, le sarrasin, le maïs, 33 à 36 litres.

La quantité plus ou moins grande d'extrait (dextrine et sucre) renfermée dans un mout non fermenté est indiquée par les degrés du saccharimètre. Après la fermentation, le nombre de ces degrés se trouve naturellement très-fortement diminué. C'est ainsi, par exemple, qu'un mout qui marquait 15° avant la fermentation, pourra ne plus en marquer que 2 après que la liqueur aura fermenté. La différence, 15°—2°=13°, constitue ce qu'on appelle l'atténuation apparente. On a établi des tables qui indiquent les proportions d'alcool correspondant aux différentes atténuations apparentes des mouts et permettant de calculer rapidement la quantité d'alcool renfermée dans un mout fermenté.

2° EMPLOI DES POMMES DE TERRE. — Les bonnes pommes de terre présentent en moyenne la composition suivante :

Fécule....	21	} Matières insolubles. 23	} Extrait solide.. 28
Cellulose..	2		
Albumine..	1	} Matières solubles... 5	
Gomme et sels....	4		
Eau.....	72		
	100		

Dans la cellulose est comprise la pelure.

La proportion d'eau peut cependant varier de 65 à 80 %, suivant l'espèce des tubercules, le sol dans lequel ils ont été cultivés, leur maturité,

la saison plus ou moins pluvieuse, le temps pendant lequel ils ont été conservés. Les pommes de terre les plus mûres sont les plus riches en fécule; à maturité égale, les plus petites et celles qui ont été récoltées dans un sol léger, pas trop fumé.

MM. Fresenius et Schultze ont indiqué un moyen très-simple pour reconnaître la richesse des pommes de terre en fécule. C'est de déterminer leur densité.

A cet effet on dépose des pommes de terre dans un vase à moitié rempli d'eau, où elles tombent de suite au fond. On agit bien pour faire dégager toutes les bulles d'air adhérentes. On verse ensuite dans l'eau, en remuant, une solution concentrée de sel de cuisine, jusqu'à ce que les tubercules restent suspendus dans le liquide. Au moyen d'un aréomètre ou densimètre, on prend alors la densité de la solution saline, qui évidemment correspond à la densité de la pomme de terre.

Les nombres suivants sont extraits d'une table assez complète indiquant les proportions de fécule et de matière solide correspondant à une densité donnée de la pomme de terre.

Densité.	RICHESSE EN	
	Fécule.	Matières solides.
1,070	11,77	19,26
1,075	12,90	20,42
1,080	14,04	21,60
1,085	15,19	22,78
1,090	16,35	23,98
1,095	17,52	25,18
1,100	18,70	26,40
1,105	19,89	27,62
1,110	21,09	28,86
1,115	22,30	30,10
1,120	23,52	31,36
1,125	24,75	32,62
1,130	26,00	33,90

Les différentes manipulations auxquelles sont soumises les pommes de terre sont les suivantes :

- 1° Lavage et cuisson;
- 2° Écrasage et mélange avec l'orge germée;
- 3° Saccharification et rafraîchissement du mout;
- 4° Fermentation.

1° *Lavage et cuisson.* — Le lavage s'exécute mécaniquement au moyen d'un tambour laveur à cylindre creux, formé de tringles en fer ou en bois de 1 à 4 centimètres d'épaisseur et distantes d'environ 15 centimètres.

Le tambour, un peu incliné, plonge à moitié dans de l'eau et est animé d'un mouvement de rotation de dix à quinze tours par minute, qui fait frotter les pommes de terre entre elles et contre les tringles. La terre et les petites pierres sont ainsi détachées et tombent à travers les intervalles au fond de l'eau. Une grille en hélice adaptée sur l'axe et sur les parois pousse les tubercules qui, chargés par l'une des extrémités, sortent par l'autre et, tombant sur un plan incliné présentant la forme d'une grille, roulent dans le tonneau ou la cuve où s'opère la cuisson.

Cette cuve est généralement cylindrique, en bois très-épais, à double fond et munie de deux ouvertures carrées assez larges, qui peuvent être fermées hermétiquement. L'une, pratiquée dans le couvercle de la cuve, sert à l'introduction des pommes de terre; par l'autre, placée immédiatement au-dessus du double fond, a lieu leur sortie après la cuisson. Sous le double fond débouche le tuyau à vapeur; une petite ouverture près du fond inférieur permet l'écoulement de l'eau de condensation et de l'excès de vapeur; enfin une autre petite ouverture pratiquée au-dessus du double fond, et ordinairement bouchée, sert à l'in-



roduction d'une tige en fer au moyen de laquelle on s'assure si les tubercules sont cuits à point.

La cuve étant remplie de pommes de terre et ensuite hermétiquement fermée, on y admet la vapeur d'eau; au début, cette dernière est com-

plètement condensée et l'eau s'écoule presque froide; mais à mesure que la cuisson avance, l'eau de condensation devient plus chaude, d'une couleur brune, sale et fortement mousseuse. Elle renferme de l'albumine, des matières extractives

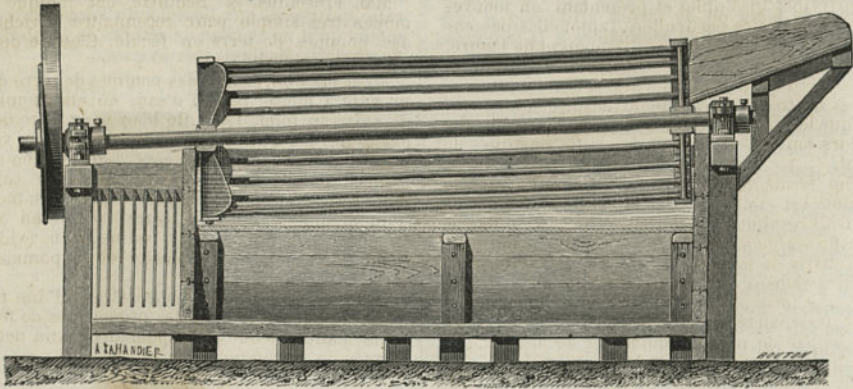


Fig. 9. Appareil pour le lavage des pommes de terre.

et colorantes. En poids, elle représente environ le quart du poids des pommes de terre; la vapeur



Fig. 10. Appareil pour la cuisson des pommes de terre.

ayant une tendance à s'élever, ce sont les pommes de terre supérieures qui sont cuites les premières.

Vers la fin la vapeur s'échappe abondamment; on en interrompt le courant, lorsque la tige en fer pénètre les pommes de terre inférieures sans rencontrer de résistance sensible.

2° *Ecrasage et mélange avec l'orge germée.* — Après la cuisson et dès qu'il n'existe plus de pression dans la cuve, on procède à l'écrasage des pommes de terre toutes bouillantes encore, suivi immédiatement du maltage.

Les tubercules sont broyés par le passage entre deux cylindres en fonte ayant un diamètre d'au moins 50 à 60 centimètres. Elles tombent écrasées dans la cuve à saccharification.

3° *Saccharification et rafraîchissement du moût.* — Dans cette cuve, on avait introduit, une demi-heure environ avant la fin de la cuisson, 5 % en poids des pommes de terre, d'orge germée écrasée, et 25 % d'eau à la température ordinaire, et l'on avait mélangé le tout très-intimement. A mesure que les tubercules tombent broyés et bouillants dans la cuve, la température s'élève. Il faut s'arranger de manière que, après l'introduction de toutes les pommes de terre cuites, opération pendant laquelle il ne faut pas discontinuer de remuer très-vivement, pour maintenir toujours dans le mélange une température uniforme, cette

dernière soit montée à 62°-65°, mais sans jamais les dépasser. On couvre alors la cuve et on laisse macérer le tout pendant deux à trois heures, laps de temps suffisant pour la saccharification.

Pour le cas où la pâte ou purée de pommes de terre serait trop compacte et tenace pour bien se délayer, on adapte souvent au mécanisme qui opère le mélange, de petits rouleaux cylindriques ou coniques qui, roulant sur le fond de la cuve,

écrasent et divisent la pâte et permettent à la diastase de réagir sur toute la masse féculacée.



4° Fermentation. — La saccharification étant complète, on fait écouler le mout, à travers des tamis qui retiennent les pelures et les parties insolubles, dans des bacs ou autres appareils réfrigérants, et on l'amène à la température convenable pour la fermentation, 21° à 32°.

Cette dernière est provoquée par l'addition de levûre de bière ou de levûre artificielle et présente des phénomènes semblables à la fermentation du mout obtenu par les céréales.

Dans quelques pays, où l'impôt est prélevé dans les distilleries proportionnellement à la quantité d'orge germée employée, on procède quelquefois à la saccharification de la féculé par l'action d'acides minéraux (voyez FABRICATION DU SUCRE DE FÉCULE). Mais au point de vue économique, cette méthode est moins avantageuse que celle qui repose sur l'emploi de l'orge germée, à moins qu'il ne s'agisse de résidus de féculeries et de produits féculents très-avariés.

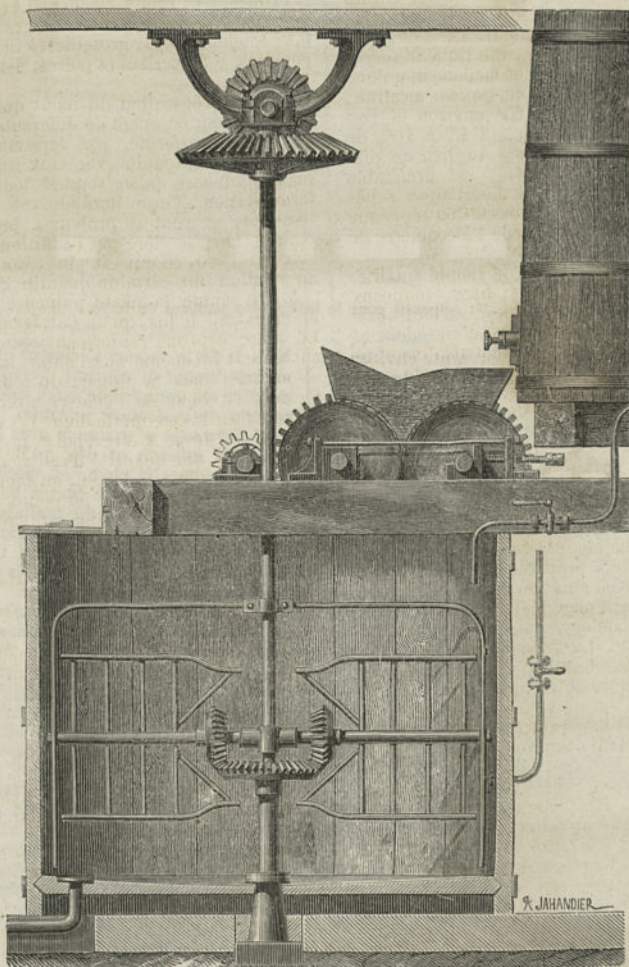


Fig. 11. Appareil pour l'écrasage des pommes de terre.

3° EMPLOI DE MAÏS, RIZ, CHATAIGNES, LÉGUMINEUSES ET AUTRES SUBSTANCES FÉCULACÉES. — La nature cornée du maïs exige impérieusement sa mouture préalable et la séparation de la farine d'avec le son. La farine doit être empâtée avec de l'eau plus que tiède et il faut la laisser s'hydrater un temps suffisant avant l'introduction de 15 à 25 % d'orge germée. Le mode d'opération est d'ailleurs analogue à celui appliqué aux céréales, le maïs renfermant comme elles 70 % de féculé, mais en outre encore de 5 à 8 % d'huile grasse.

Le riz, surtout les qualités inférieures, est souvent une matière première avantageuse pour la

fabrication de l'alcool. Présentant également une texture très-serrée et presque cornée, il demande, comme le maïs, à être réduit préalablement en farine, et cette dernière doit être hydratée avec soin pour la saccharification.

Les châtaignes exigent un traitement analogue à celui des pommes de terre. Il faut avoir la précaution d'éliminer les écorces et enveloppes brunes qui, renfermant une proportion notable de tannin, pourraient affaiblir l'action saccharifiante de la diastase.

Les topinambours ne renferment point de féculé proprement dite, mais un sucre incristallisable



et de l'inuline; mais cette dernière peut être transformée en sucre sous l'influence de diastases ou d'acides.

Les légumineuses, qui ne renferment, en moyenne, que 30 à 40 % de féculé et par contre jusqu'à 25 % de substances protéiques, ne sont point en général une matière première favorable pour la production de l'alcool. Leur traitement serait analogue à celui des céréales.

4<sup>e</sup> EMPLOI DES SUCRES DE CANNE ET DE RAISIN, DU GLUCOSE, DES MÉLASSES. — Rien de plus simple que l'emploi des différentes espèces de sucre. On les dissout dans l'eau de manière à avoir une solution de 8° à 10° Baumé, on ajoute 1/2 à 1 % du poids du sucre en acide sulfurique, une liqueur sucrée acide fermentant beaucoup plus facilement qu'une liqueur neutre et surtout qu'une liqueur alcaline; on porte la température à 25° environ et l'on ajoute le ferment bien délayé (2 1/2 à 3 % de levûre pressée des brasseries). Au lieu de dissoudre le sucre dans de l'eau, il est préférable d'employer des vinasses d'une distillation achevée. 100 kilog. de sucre fournissent en moyenne 88 à 90 litres d'alcool à 50 % de l'alcoomètre de Gay-Lussac.

Le traitement des mélasses de bonne qualité, des eaux de lavage des formes, bacs, tonneaux et autres ustensiles des raffineries, est tout aussi simple. Les mélasses de betteraves, d'une odeur et d'une saveur désagréables, à réaction alcaline, renferment en général une forte proportion de sels, parmi lesquels du nitrate de potasse. On les délaye avec de l'eau chaude ou des vinasses à 60°, puis on ajoute de l'eau froide pour que le mélange marque 22° et une densité de 11° Baumé. On y verse ensuite de l'acide sulfurique préalablement étendu de quatre à cinq fois son volume d'eau, jusqu'à ce que le papier de tournesol indique une réaction acide. On remarque alors quelquefois un dégagement de vapeurs nitreuses. La liqueur sucrée ainsi préparée est dirigée dans de grandes cuves à fermentation de 200 à 250 hectolitres de capacité et l'on y mélange la levûre de bière préalablement délayée dans six à huit fois son poids d'eau tiède. La fermentation ne tarde pas à s'établir. Si les bulles d'acide carbonique provoquent la formation d'une mousse trop abondante, on abat cette dernière par un peu d'huile ou de savon vert. La température s'élève à mesure que la densité du moût diminue. Il faut éviter qu'elle dépasse 36° à 37°. A cet effet, il est utile que la cuve à fermentation renferme un serpent dans lequel on peut faire circuler à volonté de l'eau froide ou chaude et rester ainsi maître de régler la température à volonté. A défaut, on peut refroidir le moût par des transvasements.

La levûre doit toujours être de bonne qualité pour éviter des fermentations anormales (visqueuses, lactiques).

La fermentation étant achevée, il est bon de procéder le plus rapidement possible à la distillation, pour éviter la formation d'acide acétique; si cela ne pouvait avoir lieu tout de suite, il faudrait laisser la cuve pleine et recouverte d'un couvercle fermant exactement.

Les vinasses des mélasses sont employées pour la fabrication des salins de betteraves; elles constituent du reste un engrais excellent, à cause de leur richesse en sels de potasse.

5<sup>e</sup> EMPLOI DE PLANTES SUCRÉES. — Un grand nombre de plantes renferment des sucres sucrés susceptibles de fermentation et fournissent ensuite, par la distillation, des eaux-de-vie plus ou moins aromatisées ou des alcools d'un goût plus ou moins agréable. Nous n'en citerons que quelques exemples :

Parmi les fruits, les raisins, les pommes, les poires, les prunes, les couettes, les cerises, les

framboises, mûres, groseilles rouges et à maquereau, myrtilles, les figues, les fruits du sorbier, du genévrier, etc.;

Parmi les tiges, la canne à sucre, le palmier, le sorgho, le maïs, etc.;

Parmi les racines, les betteraves, l'asphodèle, la garance, le chiendent, etc.

Le rendement en alcool est évidemment proportionnel à la richesse des sucres en sucre. D'après M. Fresenius, la proportion moyenne de sucre est la suivante dans divers fruits :

Prunes, 2,1; reines-claude, 3,1; framboises, 4; myrtilles, 5,8; groseilles rouges ou blanches, 6,1; couettes, 6,3; groseilles à maquereau, 7,1; pommes, 6-8; cerises et poires, 8-11; raisins, 14-16 %.

Pour la préparation du moût qui doit subir la fermentation, on opère de différentes manières.

a. On transforme, par écrasement, broyage, râpage, les produits végétaux sucrés en une masse pulpeuse qu'on soumet tout entière à la fermentation. Cette dernière est alors souvent très-lente et peut se prolonger pendant des semaines. On l'accélère par l'addition d'eau chaude soit pure, soit, ce qui est plus avantageux, tenant en solution une certaine quantité de glucose.

b. On soumet la masse pulpeuse à la presse et on en extrait le jus, qu'on fait fermenter à part. Le marc exprimé renfermant encore du liquide sucré peut lui-même aussi subir la fermentation alcoolique; mais la plupart du temps il est préférable, ou bien de l'épuiser avec de l'eau au moyen d'un lavage méthodique (c'est ainsi que le marc de raisin peut être épuisé presque complètement avec une quantité d'eau égale à 12 % du poids total de la vendange), ou bien d'ajouter de l'eau sucrée et de laisser fermenter le mélange. Le marc contient généralement encore assez de principes azotés pour que la fermentation s'établisse spontanément et s'active sous l'influence de ces principes graduellement transformés en ferments.

c. Enfin on peut se dispenser de la presse, en lavant méthodiquement la masse pulpeuse avec de l'eau froide ou chaude ou avec des vinasses.

d. Quelquefois ce lavage méthodique ne s'exécute point sur la pulpe, mais sur les produits végétaux sucrés simplement divisés ou découpés en fragments minces et perméables.

De quelque manière qu'on opère, l'expérience a démontré que l'addition de 1 à 2 millièmes d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique exerce une influence favorable sur la marche régulière de la fermentation.

Passons en revue les méthodes de fermentation qui présentent industriellement le plus d'importance. Pour ce qui concerne les raisins, les procédés employés sont tellement connus, qu'il est inutile de s'y arrêter. Disons seulement quelques mots de la marche suivie dans les Charentes pour la fabrication des eaux-de-vie de Cognac.

La vendange est écrasée et jetée sur des égouttoirs. On obtient environ 50 % de moût de goutte; l'égouttage terminé, on soumet la masse à une pression énergique; le gâteau de marc est démolli et effrité une ou même deux fois pour être pressé de nouveau; dans ce dernier cas on l'arrose souvent avec un peu d'eau; la pression est de plus en plus énergique et prolongée. Il en résulte 24 % de moût de pressis. Le marc exprimé constitue environ 26 % de la vendange.

On obtient ordinairement 12 litres d'eau-de-vie à 60° centésimaux par hectolitre de moût et l'on estime que 100 kilog. de marc en retiennent autant, puisqu'on ne parvient à en extraire que 6 litres d'eau-de-vie à 60°.

MM. Petit et Robert ont avantageusement modifié ce procédé en ayant recours aux méthodes



de macération et de déplacement. La vendange écrasée avec soin est introduite dans trois cuiviers macérateurs reliés entre eux de bas en haut par des tuyaux de communication qui permettent de faire passer le liquide de l'un dans le suivant. Chaque macérateur est muni de deux fonds percés de trous; celui du bas porte à son centre une tige qui sert à le sortir au moyen de cordes et d'un treuil, avec toute la charge de marc épuisé par trois macérations successives; celui du haut empêche le marc de remonter à la surface pendant la durée de l'opération.

On commence par laisser écouler du macérateur n° 1 le moût de goutte; on remplace le liquide écoulé par de l'eau. On laisse ensuite écouler le moût du macérateur n° 2 et au bout de 3 heures on y fait arriver la liqueur du macérateur n° 1, en laissant simplement couler de l'eau sur le cuvier. On fait ensuite écouler le moût du macérateur n° 3 et en faisant de nouveau couler de l'eau sur le macérateur n° 1; on fait passer sa liqueur faible dans le n° 2 et la liqueur plus forte de ce dernier dans le cuvier n° 3. Ce dernier étant rempli, on attend 2 heures, et l'on fait écouler son moût. Cet écoulement achevé, on soutire au moyen d'une pompe le liquide très-faible du cuvier n° 1, on l'envoie sur le n° 2 et par là même on oblige le liquide du n° 2 à se rendre dans le cuvier n° 3. Après assèchement du marc du n° 1, on fait fonctionner le treuil, on enlève le faux fond inférieur avec sa charge de marc, qui est jetée sur un petit pressoir spécial. Le liquide qui s'en écoule encore est employé à la place d'eau pure. On remplit le n° 1 d'une nouvelle quantité de vendange et après son égouttage on y fait arriver les liqueurs du cuvier n° 3. La rotation est alors établie et continuée systématiquement. Cette méthode de macération paraît donner dans la pratique un excédent de production d'alcool d'environ 1/8, avec une supériorité notable dans la qualité des produits.

Pour la fabrication du *kirsch* on fait ordinairement usage de merises (espèce de petites cerises très-sucrées). Après en avoir enlevé les tiges, on les introduit dans un tonneau, on les y foule et l'on y ajoute environ 1/6 de noyaux des cerises écrasés; le tonneau est fermé (mais non hermétiquement) et le tout est abandonné pendant 12 à 15 jours. Dès que la fermentation, qui s'établit d'elle-même, est terminée, on procède à la distillation dans des alambics ordinaires, mais qui souvent présentent un double fond, pour éviter que la masse ne s'attache au parois et que le produit ne prenne un goût de brûlé.

Les *prunes* et les *couetches* sont traitées d'une manière analogue, mais leur fermentation est beaucoup plus lente que celle des cerises. Il en est de même des *myrtilles*, des *mûres*, des *framboises*, des baies de *sorbier*, d'*arbutus unedo*, de *genièvre*, etc. Les eaux-de-vie qui en résultent sont recherchées pour leur parfum agréable.

Les tiges de *sorgho*, les tiges vertes du *maïs* sont traitées comme la canne à sucre; on les écrase entre des cylindres cannelés, on en exprime le jus par des presses hydrauliques ou on le déplace par macération méthodique. Le suc de sorgho contient moins de principes salins que le jus de betteraves. Les racines de garance desséchées renferment assez de sucre pour pouvoir fournir 6 % d'alcool absolu. La préparation de la fleur de garance exigeant le lavage des racines moulues, on s'arrange de manière à opérer ce lavage méthodiquement, afin d'obtenir des liqueurs suffisamment concentrées. Elles entrent spontanément en fermentation, qui est terminée en 18 à 22 heures. L'alcool de garance présente une odeur désagréable *sui generis*, due principalement à la présence d'une substance camphrée et d'un hydrocarbure isomère avec l'essence de térébenthine.

6° UTILISATION DES BETTERAVES. — a. *Système des sucreries*. — Dans ce système, il suffit d'ajouter au matériel d'une sucrerie indigène des cuves à fermentation et des appareils distillatoires pour transformer la sucrerie en distillerie. On opère de la manière suivante :

Le jus au sortir des presses est chauffé à 20°-21° et conduit dans une cuve à fermentation, où l'on ajoute environ 1 1/2 millièmes d'acide sulfurique concentré, préalablement délayé avec six à sept fois son poids d'eau. Pour les premières fermentations, il faut ajouter à 150 hectolitres de jus environ 7 à 8 kilog. de levure de bière, délayés avec soin dans 50 litres d'eau.

Chacune des cuves à fermentation est munie d'un couvercle portant une trappe qui permet de surveiller l'opération. Elle peut durer de trois à quatre jours. Si l'on remplit deux cuves par jour, il faut en établir huit à dix pour en avoir toujours une prête à recevoir le jus sucré, et une de rechange en cas d'accident. Lorsque la fermentation est terminée (la densité du jus qui marquait 5°-6° B. tombe à 1° B. environ), on procède le plus vite possible à la distillation.

On soutire le liquide, laissant au fond le dépôt, qui sert de levain pour le jus sucré sortant des presses, dont on remplit de nouveau la cuve.

Il faut veiller avec soin que la fermentation ne change pas de nature (ne devienne lactique, visqueuse, putride ou acétique) et n'ait lieu d'une manière trop tumultueuse.

On conseille pour cela d'employer des vinasses au lieu d'eau sur la râpe, de partager en deux une cuvée de jus parvenu presque au terme de sa fermentation, de faire arriver dans les deux demi-cuvées, en un filet mince, le liquide chauffé à 16° sortant des presses: la fermentation devient ainsi plus régulière; enfin, de temps à autre, de nettoyer à fond les cuves vidées, et de renouveler le ferment lourd, partiellement altéré, qui constitue le dépôt des cuves.

b. *Système des matières pâteuses*. — On découpe la betterave lavée au moyen d'un coupe-racines; on la fait cuire à la vapeur dans un cuvier; on l'écrase mécaniquement, et, après avoir ajouté à la masse pâteuse environ son volume d'eau ou de vinasse, préalablement additionnée d'acide sulfurique (1 1/2 à 2 millièmes du poids des racines), on introduit le tout dans les cuves à fermentation.

Une variante de ce système consiste à épuiser méthodiquement les cossettes de betteraves échaudées au moyen de vinasse, en se servant de cuiviers macérateurs (semblables à ceux décrits plus haut pour le traitement des raisins; mais, au lieu d'une rotation dans seulement trois cuiviers, on en emploie huit à dix). La macération a lieu par une double charge de jus bouillant arrivant sur des cossettes neuves, tandis qu'on enlève les cossettes du cuvier voisin pour les remplacer par des cossettes neuves. La première des deux charges est versée bouillante ou à une chaleur inférieure (suivant la température extérieure); mais il faut toujours s'arranger de manière que le jus déplacé des cossettes neuves arrive avec 22° à 24° de température aux cuves à fermentation.

c. *Système Champonnois*. — Ce système, employé aujourd'hui dans les exploitations agricoles et dans les fermes, permet de transformer le sucre en alcool, tout en conservant à la pulpe la majeure partie de ses principes alimentaires, et en la mettant sous une forme convenable pour la nourriture du bétail.

Les betteraves, nettoyées au moyen d'un laveur mécanique, après avoir été incisées par des lames perpendiculaires, sont découpées par le coupe-racines en tranches ou rubans minces appelés *cossettes*, d'une épaisseur de 2 à 3 millim., d'une



largeur de 5 à 8 millim., et d'une longueur variable. Ces cossettes sont recueillies et aspergées avec de l'eau acidulée d'acide sulfurique (2 litres d'acide sur 1,000 kilog. de betteraves). On les porte ensuite dans des cuiviers macérateurs, au moins au nombre de trois, et qui, même pour de petites exploitations, doivent en contenir au moins 250 kilog. Les cossettes y sont déposées entre deux doubles fonds en bois ou en tôle, perforés de beaucoup de petites ouvertures, et l'on y fait arriver, sur 250 kilog. de cossettes environ, 200 litres de vinasses encore bouillantes, provenant d'un jus déjà distillé. Au bout d'une heure, pendant laquelle le second cuvier a été rempli de cossettes, on fait passer le liquide du n° 1 dans le n° 2, en versant une deuxième charge de vinasse sur les cossettes déjà en partie épuisées du n° 1, et on laisse cette deuxième macération s'effectuer pendant une heure. Le troisième cuvier est rempli de cossettes et par une nouvelle charge de vinasse sur le n° 1, son liquide passe dans le n° 2, et celui du n° 2 dans le n° 3, et ainsi de suite. Une nouvelle charge de vinasse sur le n° 1 achève de l'épuiser et fait écouler le liquide du n° 3 dans la cuve à fermentation. On extrait le liquide du n° 1, qui n'est guère que de la vinasse, au moyen d'une pompe, et on l'envoie dans la chaudière à réchauffer (à l'ébullition). On laisse égoutter les cossettes, qui se sont fortement tassées, on les extrait du cuvier et on les conduit dans un local où on les mélange avec environ trois fois leur volume de menue paille, de balles de blé et d'avoine, de foin, de paille et autres fourrages hachés. On abandonne le mélange à la fermentation dans des fosses pendant deux à cinq jours, et l'on compose ainsi une excellente nourriture pour l'engraissement du bétail.

Le cuvier n° 1 ainsi vidé est rempli de cossettes fraîches et entre dans la série des opérations, recevant le liquide du n° 3, tandis que le n° 2 est épuisé par les vinasses. On voit que, par ce procédé, on rend au résidu solide du lavage par macération, c'est-à-dire à la cossette épuisée, le résidu liquide de l'alambic avec toutes ses matières albumineuses, mucilagineuses, grasses et salines; de sorte que le résidu final représente (hors le sucre converti en alcool) à peu près tous les principes alimentaires de la betterave.

Le jus sucré s'écoulant des cuiviers macérateurs dans les cuves à fermentation doit être à une température moyenne de 17°. On détermine, une fois pour toutes, la fermentation, en ajoutant à la première cuve de fermentation (d'une contenance de 2,500 litres), dès qu'elle a reçu 250 litres de jus, 4 kilog. de levure de bière préalablement bien délayée dans 6 à 8 litres de jus. On remplit ensuite graduellement la cuve.

Au bout de vingt-quatre heures, on met en communication cette cuve avec une autre cuve vide, pour que le jus en fermentation s'y répartisse par portions égales. On recommence alors à remplir simultanément ces deux cuves à moitié pleines, comme on avait rempli la première, en y faisant arriver en un petit filet le jus provenant des lessivages méthodiques. Au bout de 12 heures, les deux cuves étant remplies, la fermentation s'y continue, et 12 heures plus tard la fermentation est à peu près terminée. On laisse refroidir l'une des deux cuvées, qui sera distillée vingt-quatre heures plus tard, tandis que l'autre cuvée, partagée en deux à son tour, remplit à moitié une nouvelle cuve vide. A leur tour aussi ces deux cuves à demi pleines reçoivent du jus frais; la fermentation y redevient active à l'aide du ferment en suspension, qui agit sur le sucre du nouveau jus.

Les deux cuves sont remplies à la fin de la journée; la fermentation continue pendant la nuit

sans addition, se trouve à peu près terminée après vingt-quatre heures, et alors l'une des cuves est de nouveau divisée en deux, et ainsi de suite.

On a soin de soumettre à la distillation, dans une chaudière à part, le dépôt boueux de substances fortement azotées et phosphatées qu'on trouve à la fin de la décantation du liquide vineux au fond des cuves.

Les cuves doivent être bien nettoyées et rincées chaque fois qu'elles auront été vidées, et il est même très-utile de nettoyer également, le plus souvent possible, les cuves à macération, pour éviter l'établissement de fermentations anormales, visqueuses, lactiques et autres.

d. *Système Kessler.* — Dans le système Kessler, la betterave est réduite en pulpe fine par l'action de râpes implantées sur un tambour. Pendant le râpage, on fait tomber sur le tambour, pour 1,000 kilog. de pulpe environ, 200 litres de vinasse ou de jus faible acidulés par 2 à 3 kilog. d'acide sulfurique concentré.

La pulpe ainsi arrosée tombe dans un bac à charger dont la contenance correspond au chargement d'une table de déplacement. Cette dernière se compose d'une surface filtrante, ordinairement en bois, recouverte d'une toile qui reçoit la pulpe.

Le bac à charger peut être amené sur des rails au-dessus de la table, et au moyen de deux registres, faciles à ouvrir et à fermer, on en opère la vidange à volonté et avec une grande rapidité. Une règle en tôle fixée au bac sert à niveler la pulpe déversée sur les tables. La hauteur de la couche de pulpe étalée sur la toile ne doit pas excéder 0<sup>m</sup>,12. La pulpe s'étant égouttée, on déplace le jus restant en promenant de temps à autre sur la couche de pulpe un tuyau d'arrosage, alimenté par les vinasses qui de l'alambic ont été pompées dans un réservoir supérieur.

La filtration marche rapidement et l'on arrête l'aspersion lorsque le liquide ne marque plus que 1/2° à 1° B. Rien n'empêche de se servir du liquide le plus faible pour commencer le lavage par déplacement d'une couche de pulpe fraîche étalée sur une seconde table à déplacement.

Le jus obtenu est conduit dans les cuves à fermentation.

La pulpe épuisée et égouttée, mais qui s'est enrichie des matières insolubles des vinasses, est poussée dans des bacs à décharger et conduite dans un magasin où on la prend soit pour la mettre en silos, soit pour en préparer la nourriture du bétail.

e. *Système Le Play.* — Ce système repose sur la fermentation directe des cossettes de betteraves, dans lesquelles restent toutes les matières albumineuses et autres insolubles dans le jus fermenté.

Les betteraves sont nettoyées et lavées avec les vinasses chaudes, ce qui les réchauffe. Elles sont ensuite débitées en cossettes ou en tranches d'un volume tel, que dans la cuve à fermentation il ne nage point de fragment et que néanmoins la fermentation puisse pénétrer jusqu'au centre de chaque fragment. On opère la mise en train en se procurant d'abord soit par râpage et pression, soit par macération, une quantité de jus double du poids des betteraves. Ce jus additionné de 2 millièmes d'acide sulfurique est chauffé à 20° et mis en fermentation avec de la levure.

Lorsque la fermentation est très-active, on jette dans la cuve les cossettes de betteraves (les rubans ont environ 4 cent. de large et 4 à 5 millim. d'épaisseur) préalablement acidulées avec 3 kilog. d'acide sulfurique sur 1000 kilog. de betteraves. La fermentation, favorisée par la présence de l'acide, se propage dans les tissus saccharifères avec une rapidité telle, qu'en 12 à 24 heures la transformation du sucre en alcool est opérée. On



enlève alors les cossettes fermentées et on les remplace par des cossettes fraîches, en quantité égale, sans changer le liquide et en ajoutant la même dose d'acide que la première fois. On fait ainsi successivement quatre charges de cossettes dans le même bain, en diminuant chaque fois la quantité de levûre ajoutée.

Le bain est alors complet et peut servir indéfiniment. On n'a plus qu'à en maintenir la température entre 20° et 28° et à conserver le rapport entre le volume du bain et celui des cossettes, qui doit être de 2 litres du premier par chaque kilog. des seconds. La proportion d'acide varie de 1 à 2 kilog. par 1000 kilog. de betteraves. Les cossettes fermentées sont distillées à la vapeur dans des appareils spéciaux.

La pulpe qui en résulte peut également être utilisée avec quelque précaution pour la nourriture des bestiaux. Elle est assez aqueuse et il est bon de la mettre en silos, où elle se conserve assez bien tout en s'égoutant.

#### 7° EMPLOI DE CELLULOSE, LIGNEUX, SCIURE DE BOIS.

— On a proposé de saccharifier la sciure de bois blancs au moyen de l'acide sulfurique et d'employer le sucre ainsi produit à la fabrication de l'alcool. Mais l'application industrielle de ce procédé a toujours échoué, par suite de la grande quantité d'acide sulfurique exigée pour opérer la transformation et qu'il faut nécessairement saturer par du calcaire.

Récemment on a proposé de combiner la fabrication de l'alcool au moyen du bois avec celle de la pâte à papier, en ne désagrégeant le bois que partiellement.

Mais, quoique les expériences sur une petite échelle aient paru fournir des résultats assez satisfaisants, l'exploitation en grand a présenté des difficultés telles, qu'on a été obligé d'y renoncer.

**B. DISTILLATION DES LIQUEURS FERMENTÉES ET RECTIFICATION DE L'ALCOOL.** — La fermentation ayant transformé le sucre en alcool, il s'agit maintenant d'extraire ce dernier du moût plus ou moins limpide et plus ou moins riche (il peut renfermer de 3 à 15 % d'alcool). On y arrive par la distillation.

En portant le moût à l'ébullition, il se forme des vapeurs de tous les principes volatils en présence. Mais l'alcool se vaporise proportionnellement en plus grande quantité que l'eau, tant à cause de son point d'ébullition moins élevé que pour d'autres raisons qu'on trouvera développées aux articles DISTILLATION ET ÉBULLITION.

La proportion d'alcool contenue dans les vapeurs est donc plus forte que celle qui existe dans le moût.

En condensant les vapeurs qui s'élèvent de celui-ci, on obtient donc un liquide plus riche en alcool, mais qui cependant est toujours encore très-aqueux; les premières portions sont néanmoins plus alcooliques que les dernières et finalement il ne passe plus que de la vapeur d'eau.

Pour la pratique il est assez important de connaître la quantité de liquide qu'il faut évaporer pour être certain d'avoir volatilisé tout l'alcool; cette quantité dépend de la richesse du moût. Sur 100 kilog. de moût renfermant 3 % d'alcool, il faut distiller 20 kilog.; pour 4 %, 25 kilog.; pour 5 %, 29 kilog., et pour 6 %, 33 kilog. Une première distillation ne fournit donc que des flegmes ou alcools faibles, dont la richesse ne peut guère dépasser 20 %.

Pour obtenir un liquide plus riche en alcool, on peut recourir, soit à des distillations répétées, soit à l'enrichissement des vapeurs par les déflegmateurs, avant qu'elles arrivent à l'appareil condensateur, soit à la rectification. Les redistillations ont l'inconvénient d'exiger une grande

dépense de combustible, de temps et de main-d'œuvre, mais elles peuvent être réalisées avec les appareils les plus simples.

L'inverse a lieu pour les déflegmateurs, dont la construction repose sur les principes suivants: les vapeurs qui s'élèvent d'une liqueur alcoolique bouillante sont toujours plus riches en alcool que le liquide en ébullition, et en thèse générale le point d'ébullition est d'autant plus élevé que la liqueur est moins alcoolique, et les vapeurs d'autant plus riches en alcool que le point d'ébullition est plus bas. Dans le cours d'une distillation, la richesse en alcool du liquide bouillant diminue continuellement, les vapeurs deviennent de plus en plus aqueuses et le point d'ébullition s'élève.

La richesse alcoolique des vapeurs est donc dépendante de la température à laquelle le liquide bout et par suite aussi de la température de ces vapeurs. En refroidissant une pareille vapeur, mais sans produire une condensation complète, on doit donc produire une décomposition ou analyse de la vapeur; il se condensera une partie qui sera bien plus aqueuse, tandis qu'une autre partie bien plus riche en alcool restera à l'état de vapeur; si les choses sont arrangées de manière à ce que cette dernière se rende seule au réfrigérant condensateur, tandis que la première retourne dans l'alambic, on obtiendra un produit bien plus riche en alcool que ne l'étaient les vapeurs originairement dégagées par le liquide en ébullition.

Supposons, par exemple, qu'un moût en ébullition dégage des vapeurs renfermant de 15 à 20 % d'alcool; en faisant passer ces vapeurs à travers un déflegmateur dont la température reste constante à 94°, elles ne peuvent plus se maintenir intégralement, puisqu'elles exigeraient pour cela une température d'au moins 98°; 100 p. de ces vapeurs se décomposeront donc en 70 p. d'un liquide condensé renfermant 7 % d'alcool, lequel liquide retourne dans l'alambic, et en 30 p. de vapeurs non condensées renfermant 50 % d'alcool, qui, dans le réfrigérant, fourniront une eau-de-vie de cette force.

Si maintenant l'on faisait passer les vapeurs de 50 % d'alcool à travers un autre déflegmateur dont la température serait maintenue à 85°, on obtiendrait 41,6 % d'un liquide condensé à 30 % d'alcool et 58,4 % de vapeurs alcooliques d'une richesse de 78 %.

Il est facile de comprendre, d'après ce qui précède, qu'à l'aide des déflegmateurs on peut produire un esprit-de-vin d'une force donnée par une seule distillation; seulement on obtiendra d'autant moins d'alcool que son degré devra être plus élevé.

On peut faire varier à l'infini la forme et le mode d'action des déflegmateurs; les parois d'un chapiteau, le col d'une cornue, refroidis par l'air ambiant, agissent comme déflegmateurs, si toutefois ils sont disposés de manière que le liquide condensé recoulé de nouveau dans la liqueur en ébullition; si, au contraire, le liquide condensé coulait dans le réfrigérant, alors il n'y aurait plus analyse des vapeurs et les choses se passeraient comme dans la distillation simple.

La rectification ne diffère de l'opération précédente que par l'emploi d'une liqueur alcoolique condensatrice des vapeurs au lieu de parois condensantes. Supposons que les vapeurs alcooliques dégagées d'un moût en ébullition soient amenées par un tube plongeant au fond d'un vase en partie rempli par ce même moût, les vapeurs s'y condenseront d'abord en fournissant un liquide plus riche en alcool; mais peu à peu la température s'élèvera par suite de cette condensation, et au bout de peu de temps la liqueur en-



trera en ébullition, mais à une température inférieure à celle du moût primitif. Il se dégagera donc des vapeurs plus riches en alcool; si celles-ci sont à leur tour condensées dans un second vase semblable, il s'y formera une liqueur encore plus riche, qui, arrivée à son tour à l'ébullition, fournira des vapeurs plus riches encore, et ainsi de suite.

Les rectificateurs ne constituent en définitive que des alambics redistillateurs, seulement les seconde, troisième, etc., distillations, au lieu d'être opérées par un chauffage direct, sont provoquées par la chaleur latente des vapeurs dégagées de l'alambic principal.

La différence entre la richesse alcoolique du liquide et des vapeurs étant la plus grande pour des liquides peu riches, ces derniers réclameront de préférence l'emploi des rectificateurs; au contraire, les déflegmateurs sont indiqués lorsqu'il s'agit de liquides déjà suffisamment alcooliques. Il en résulte que dans tous les appareils rationnellement construits, les rectificateurs doivent précéder les déflegmateurs.

Quelle que soit la manière dont les vapeurs très-alcooliques auront été produites, il faut les condenser finalement pour les obtenir à l'état liquide. Les dispositions des réfrigérants condensateurs peuvent aussi varier à l'infini, pourvu qu'on observe le principe d'offrir à la vapeur une grande surface de condensation. Le liquide condensateur peut être l'eau froide; mais, par des motifs d'économie, il vaut mieux employer le liquide même qui doit être soumis à la distillation. Ce liquide entre froid à la partie inférieure du réfrigérant; il s'y élève graduellement en s'échauffant par suite de la condensation des vapeurs, et lorsqu'il a acquis la température la plus élevée possible, qui doit se rapprocher de celle des vapeurs à condenser, il est conduit, en passant par le rectificateur, dans l'alambic, où il est soumis à l'ébullition pendant le temps juste suffisant pour le débarrasser de tout l'alcool qu'il peut encore contenir.

Lorsqu'il s'agit de porter à l'ébullition des moûts épais, qui s'attachent facilement au fond des alambics, il peut devenir nécessaire de munir ces derniers d'appareils mécaniques, au moyen desquels le moût peut être maintenu en circulation continue. Dans de pareils cas, on substitue aussi quelquefois au chauffage direct le chauffage à la vapeur. Enfin les appareils distillatoires peuvent être à distillation continue ou intermittente.

Argand fut le premier qui appliqua le principe des déflegmateurs en faisant passer de bas en haut la vapeur dans un serpentin fixé dans un vase cylindrique rempli de vin : l'eau condensée retombait dans l'alambic, tandis que la vapeur, plus alcoolique, se rendait dans un second serpentin ordinaire, refroidi par de l'eau froide.

Adam fit l'application du principe des rectifica-

teurs en faisant barboter la vapeur dégagée de l'alambic dans une série de vases de forme ovale; l'alcool fort arrivait seul aux derniers vases; les intermédiaires retenaient les liquides alcooliques de plus en plus faibles, les déversaient les uns dans les autres et finalement les écoulaient dans l'alambic au moyen d'une série de tubes et de robinets rationnellement disposés.

Cellier Blumenthal perfectionna cette opération en la rendant continue : il fit servir le vin exclusivement à la condensation, utilisant la chaleur latente de la vapeur d'eau pour la volatilisation de l'alcool.

Derosne rendit intermittent l'écoulement de la vinasse, l'obligeant ainsi à subir une ébullition de trois quarts d'heure à une heure pour la débarrasser entièrement des dernières traces de l'alcool que la vinasse pouvait encore contenir.

Aujourd'hui, les appareils de distillation les plus répandus et les plus parfaits présentent les dispositions suivantes :

Une chaudière inférieure fournit la vapeur à une chaudière supérieure; au-dessus de celle-ci se trouve une colonne munie d'une série de plateaux superposés, au moyen desquels le liquide

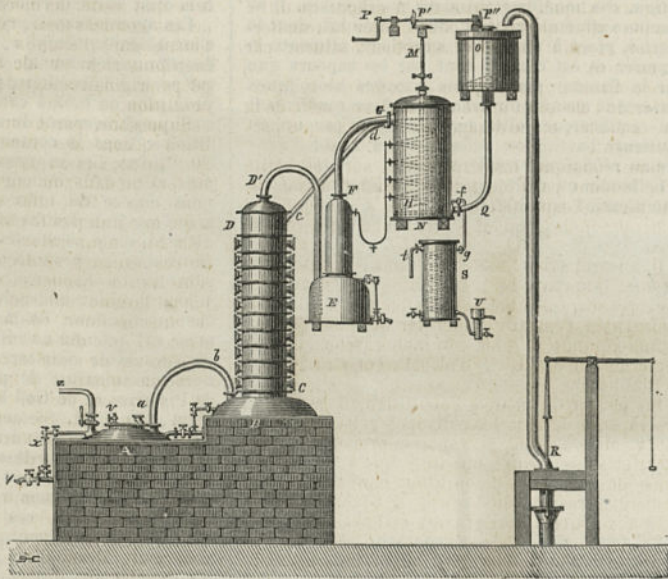


Fig. 12. Appareil Cail pour la distillation de l'alcool.

alcoolique descendant est mis en contact avec les vapeurs ascendantes sur une très-large surface. Au-dessus enfin est placée une seconde colonne, munie d'une autre série de plateaux formant des cuvettes dans lesquelles le vin ou le moût fermenté est traversé en barbotage par les vapeurs : ce sont les rectificateurs.

Le produit de la condensation des vapeurs dans cette partie de l'appareil est envoyé directement au réfrigérant, si son titre est assez élevé; dans le cas contraire, il est ramené par la rétrogradation dans cette même colonne, où il est analysé de nouveau par les vapeurs déjà enrichies pendant leur ascension à travers les plateaux de la colonne inférieure; il y entre avec une richesse supérieure à celle du liquide alcoolique qu'il y rencontre, et, après s'être dépouillé à mesure de sa descente, il sort avec une richesse



à peu près égale à celle du même liquide, avec lequel il arrive dans la colonne inférieure, où ils achèvent ensemble de se dépouiller complètement d'alcool. Les vapeurs alcooliques concentrées se rendent au réfrigérant et s'y condensent finalement en alcool liquide commercial, qui, après avoir passé par l'éprouvette munie de l'alcoomètre, pour pouvoir vérifier à tout instant son titre, se déverse, toujours à l'abri du contact de l'air, dans des réservoirs spéciaux.

Les appareils principaux employés en Allemagne sont les suivants :

**Appareil de Dorn.** — Il se compose d'un alambic avec chapiteau, d'un avant-chauffeur dont la partie inférieure, séparée par une cloison en cuivre, renferme le rectificateur, enfin d'un serpentín condensateur. Le moût fermenté passe d'abord dans ce réfrigérant, où il s'échauffe; de là, dans l'avant-chauffeur où il est chauffé plus fortement par les vapeurs provenant de l'alambic (qui, à travers un petit serpentín, arrivent au rectificateur); il se rend finalement presque bouillant dans l'alambic.

**Appareil de Pistorius.** — Cet appareil, l'un des plus répandus en Prusse, présence, suivant les localités ou suivant l'importance de la fabrication, des modifications assez nombreuses. Il se compose généralement de deux alambics, dont le second, placé à un niveau supérieur, alimente le premier et est chauffé tant par les vapeurs que par la flamme perdue; les vapeurs alcooliques traversent ensuite un avant-chauffeur renfermant un rectificateur; elles passent enfin par un ou plusieurs bassins ou déflegmateurs avant d'arriver au réfrigérant condensateur.

Le bassin ou déflegmateur de Pistorius mérite une mention spéciale.

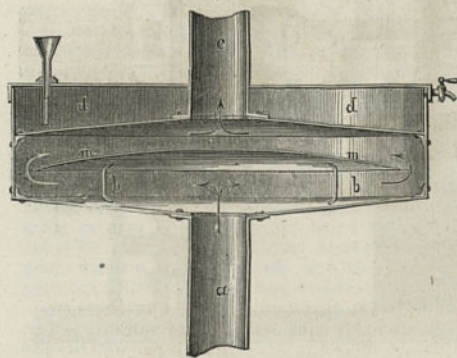


Fig. 13. Déflegmateur de Pistorius.

Les vapeurs alcooliques arrivant par *a* sont obligées, par la feuille métallique *mm*, de se diviser et de se mouvoir le long des parois inférieures et supérieures du déflegmateur. La paroi inférieure est refroidie par l'air extérieur, la paroi supérieure par le liquide *d*. Les vapeurs pauvres condensées s'écoulent de nouveau par *a* ou par un tuyau spécial. [Si l'on prolonge un peu le tuyau *A*, et si on le recouvre d'une calotte, le déflegmateur devient en même temps un rectificateur, mais dans ce cas le tuyau d'écoulement spécial est indispensable.]

Les vapeurs alcooliques riches sont dirigées par le tuyau *C*, soit directement vers le réfrigérant condensateur, soit à travers un nouveau déflegmateur si l'on veut obtenir de l'alcool de plus en plus concentré. Il est évident que les déflegmateurs doivent être superposés et que le

supérieur sera toujours plus fortement refroidi que l'inférieur. L'analyse des vapeurs sera d'autant plus énergique qu'elles seront obligées de s'étaler en couches plus minces et de lécher des surfaces réfrigérantes plus étendues. Dans beaucoup d'appareils de Pistorius, surtout dans ceux chauffés à la vapeur, les deux alambics, le rectificateur avec avant-chauffeur, le rectificateur déflegmateur et deux déflegmateurs, sont superposés et constituent un véritable appareil à colonne; dans d'autres, les appareils alternants, il y a deux premiers alambics placés au même niveau et alimentés par un seul second alambic supérieur. Dans ces cas, on chauffe alternativement l'un des premiers alambics, tandis que l'autre est vidé. Enfin, dans les appareils dits bains-marie, la vapeur d'une chaudière à vapeur ne se rend pas seulement dans l'intérieur de l'alambic, mais circule aussi autour des parois extérieures, pour prévenir tout refroidissement par le contact de l'air avec les parois.

**Appareils de Gall.** — Ces appareils, très-répandus dans la vallée du Rhin, sont construits à peu près d'après le même principe que ceux de Pistorius; mais comme ils sont généralement chauffés à la vapeur, Gall a substitué partout où cela était possible le bois au cuivre.

Ces appareils sont presque toujours alternants, c'est-à-dire qu'il y a deux premiers alambics fonctionnant à tour de rôle. Le moût fermenté y est porté à l'ébullition par l'introduction de vapeur plus ou moins comprimée; les vapeurs alcooliques traversent le moût fermenté du second alambic dont le contenu arrive bientôt aussi à l'ébullition. Les vapeurs plus alcooliques se rendent alors dans un organe spécial, le séparateur (une espèce de tonneau étroit, mais profond, placé sur l'un des fonds), où elles se condensent d'abord; mais, s'échauffant bientôt, elles arrivent à distillation et produisent la rectification; du séparateur les vapeurs alcooliques, marquant de 60° à 70°, arrivent au déflegmateur rectificateur de l'avant-chauffeur, de là au déflegmateur proprement dit, et enfin au réfrigérant condensateur.

**Appareil de Siemens.** — Depuis quelques années, on substitue de plus en plus aux bassins de Pistorius et de Gall le déflegmateur de Hohenheim, dû à M. Siemens. Ce déflegmateur consiste en cavités cylindriques concentriques très-étroites, dans lesquelles circulent les vapeurs et l'eau réfrigérante, allant en sens contraire et obligées par des cloisons à descendre et à remonter dans chacune de ces cavités. Les cavités de rang impair reçoivent les vapeurs et celles de rang pair, l'eau. C'est ainsi, par exemple, que les vapeurs alcooliques s'élèvent dans le cylindre central n° 1 (une calotte, qui produit le barbotage de la vapeur à travers le liquide condensé, ajoute à l'appareil l'effet d'un rectificateur), redescendent et remontent dans la cavité cylindrique n° 3, puis redescendent et remontent dans la cavité ou le manchon n° 5 et passent finalement dans le serpentín condensateur. L'eau ou le liquide réfrigérant se déverse d'abord dans la cavité n° 6, passe ensuite, toujours en descendant et remontant, dans la cavité n° 4, finalement dans la cavité n° 2 et s'écoule ensuite. Les manchons n° 3 et 5 sont également arrangés pour le barbotage des vapeurs dans le liquide condensé et ils agissent à la fois comme déflegmateurs et rectificateurs; mais on peut à volonté faire écouler le liquide condensé (s'il est assez alcoolique) dans le réfrigérant condensateur, ou bien le ramener dans la colonne ou dans les rectificateurs inférieurs.

Cette disposition est très-rationnelle; les vapeurs alcooliques en couches minces rencontrent, à mesure qu'elles avancent, des parois de moins



en moins échauffées et qui les analysent très-énergiquement. Aussi le déflegmateur de Siemens fournit-il facilement des alcools très-concentrés.

Les appareils les plus usités en France et en Belgique sont ceux de MM. Laugier, Champonnois, Cellier-Blumenthal, Dubrunfaut et Derosne et ceux livrés à l'industrie par MM. Cail et C<sup>ie</sup>.

On pourrait à la rigueur distinguer les appareils distillatoires proprement dits, qui distillent les moûts fermentés, les vins et autres liquides alcooliques et produisent les flegmes ou des eaux-de-vie, et les appareils rectificateurs qui distillent les alcools faibles de toute provenance pour les convertir en esprits ou alcools concentrés. Mais les principes sont les mêmes, seulement les appareils rectificateurs présentent ordinaire-

ment des chaudières d'une plus forte capacité et la conduite de l'opération est un peu différente.

*Appareil Laugier.* — Il se compose de deux chaudières superposées, d'un déflegmateur ou-analyseur et d'un serpentin condensateur. Le déflegmateur est formé de sept tronçons d'hélices, dans chacun desquels le liquide condensé coule dans la partie la plus déclive et se rend dans un tube commun qui le ramène dans la seconde chaudière : la vapeur non condensée s'élève successivement par les tuyaux de communication d'un tronçon d'hélice inférieur au tronçon supérieur et se rend finalement dans le serpentin condensateur. Cet appareil sert principalement à la distillation du vin, qui y suit une marche inverse à celle de la vapeur.

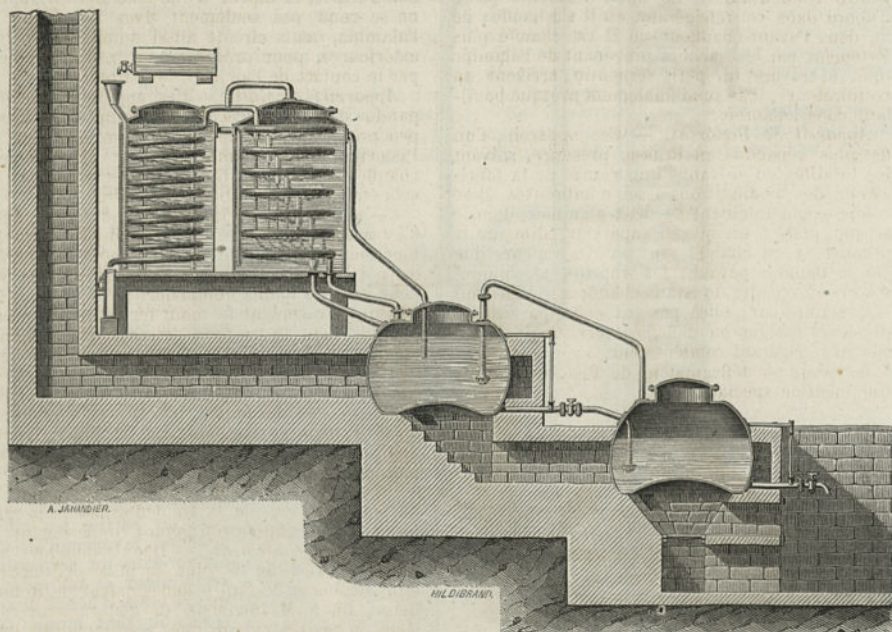


Fig. 14. — Appareil Laugier.

*Appareil Champonnois.* — Il se compose d'une chaudière (mieux vaudrait deux chaudières superposées), d'une colonne placée au-dessus de la chaudière et contenant dix-sept rectificateurs à calottes hémisphériques, d'un analyseur, enfin du réfrigérant condensateur. La colonne est formée de tronçons cylindriques, ayant les mêmes dimensions et dispositions. Chaque tronçon porte, engagé dans une rainure circulaire interne, les disques percés d'une large ouverture centrale, garnie d'un ajutage un peu plus élevé que les tubes trop-pleins verticaux, alternativement placés aux deux bouts d'un diamètre du cercle : le large ajutage central est recouvert d'une capsule renversée, dont les bords descendent de 1 cent. au dessous du niveau du bord de l'ajutage et forcent la vapeur qui s'élève à barboter dans le liquide.

L'analyseur, analogue à peu près par sa forme à l'analyseur Siemens, est formé de lames contournées en spirale, distantes d'environ 1 cent. La vapeur, arrivant par le tube central, suit les contours du serpentin réfrigérant plat, en spirale, et, parvenue à la circonférence extérieure, se dégage dans le tube qui la conduit au condensateur. Le liquide

réfrigérant, par contre, entre à la circonférence et, circulant dans les contours spiraux, se rapproche du centre et est conduit par un trop-plein dans un tube qui le déverse (s'il est lui-même le liquide alcoolique à distiller) dans la colonne rectificatrice, non au sommet, mais aux deux tiers environ de la colonne. Un des tronçons y est percé latéralement pour recevoir le tube en question. Le liquide à distiller suit une marche inverse à celle de la vapeur, c'est-à-dire qu'il entre avec pression au bas du réfrigérant condensateur (lequel est formé non d'un serpentin, mais de doubles cylindres, laissant entre eux un intervalle libre, dans lequel la vapeur se répand et se trouve en couche mince en contact avec toute l'étendue de la double paroi), s'y élève, monte par un tube à l'analyseur, le parcourt et tombe enfin dans la colonne, descend de plateau en plateau par les tubes trop-pleins verticaux, s'y dépouille graduellement de l'alcool en s'échauffant de plus en plus et arrive enfin bouillant dans la chaudière en ébullition. Il s'en écoule continuellement par un trop-plein, si l'appareil fonctionne de manière à ce que le moût fermenté soit à peu près entièrement dépouillé



d'alcool par son passage à travers la colonne. Il est avantageux d'utiliser la chaleur du liquide bouillant pour chauffer le moût fermenté à son

très-fréquentement employé dans l'industrie agricole pour la distillation des vins, des jus de betteraves, mélasses et autres moûts fermentés.

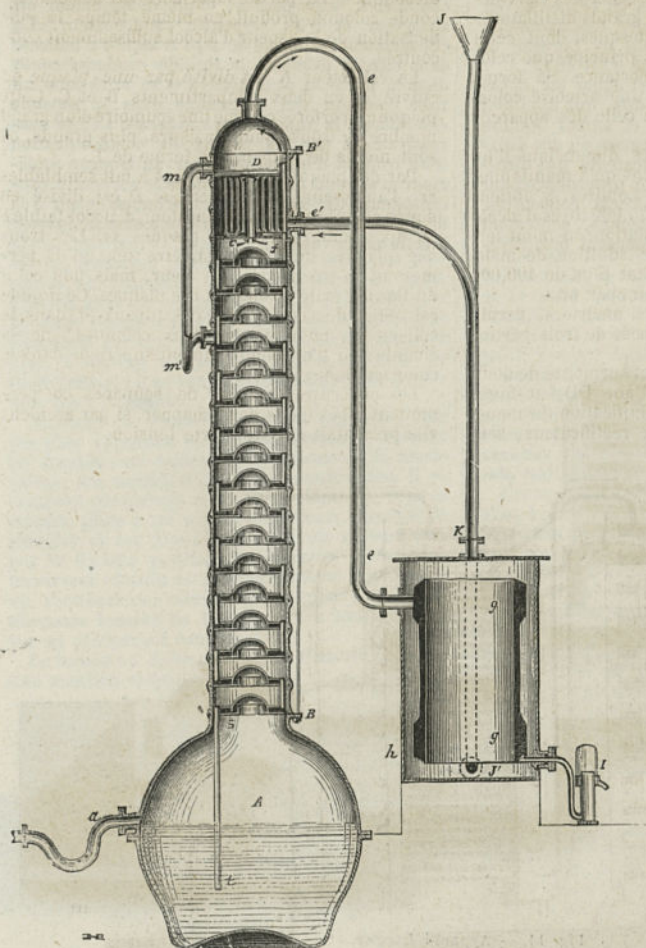


Fig. 15. — Appareil Champonnois.

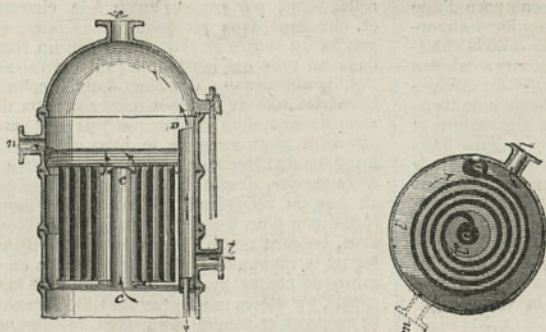


Fig. 16. — Analyseur Champonnois.

passage du réfrigérant condensateur à l'analyseur, et en porter la température à 60°-70°.

Cet appareil, à la fois simple et ingénieux, est

Si la matière à distiller est épaisse, on munit d'agitateurs les vases qu'elle traverse; 100 hectolitres de substances farineuses peu-

*Appareil de MM. Cail et C<sup>ie</sup>* (voyez fig. 12). — Il se compose de deux chaudières étagées, A, B, chauffées soit à feu nu par le même foyer, soit par un tube barboteur ou mieux encore à l'aide d'un double fond, pour ne pas délayer le moût fermenté, si le résidu est destiné à la nourriture des bestiaux. La première chaudière est munie d'un robinet de vidange, d'un tube indicateur, d'un robinet d'issue pour constater si les vapeurs sont débarrassées d'alcool, et d'une soupape de sûreté. Un tube recourbé, partant du dôme de la première chaudière A, plonge au fond de la seconde chaudière, s'y termine en pomme d'arrosoir et distribue ainsi la vapeur, déjà un peu alcoolique, venant de A, dans toute la masse de B. La vapeur enrichie en B s'élève dans une colonne, passe de plateau en plateau sous les calottes renversées, qui font de chacun des dix tronçons de colonne des rectificateurs, arrive très-chargée d'alcool au sommet de la colonne, d'où un tube en siphon conduit dans un déflegmateur rectificateur. Après y avoir déposé les parties les plus aqueuses, la vapeur d'alcool arrive dans un serpentin rectificateur et analyseur; quatre tours d'hélice de ce serpentin sont munis de robinets, au moyen desquels on peut faire retourner à volonté le liquide condensé dans le déflegmateur rectificateur. Enfin la vapeur la plus alcoolique s'échappe au sommet du serpentin pour se rendre finalement dans le serpentin condensateur. L'alcool condensé s'écoule par l'éprouvette dans les réservoirs.

La marche de la matière à distiller est inverse de celle des vapeurs. Pompée à la partie supérieure de l'appareil, elle traverse d'abord le vase contenant le serpentin rectificateur, s'y chauffe, coule de là sur les plateaux de la colonne, qu'elle descend successivement pour s'écouler dans la chaudière B et de là dans la chaudière A, lorsque celle-ci a été vidée.







ne doit former sur chaque plaque de cuivre perforée *rr* qu'une couche d'environ 2 1/2 à 3 centimètres d'épaisseur. A cet effet, les tuyaux d'écoulement du moût *vu* dépassent les plaques de cette même hauteur, et, pour empêcher la vapeur de suivre le même chemin, les tuyaux plongent par la partie inférieure dans des espèces de capsules qui produisent une fermeture hydraulique. La même disposition est réalisée pour le tuyau *d*, qui conduit le moût sur la plaque *cc* en C. Dès qu'il s'y est accumulé au point de remplir le tube indicateur extérieur *γ*, on tire la soupape *b*, ce qui permet au moût de s'écouler par le tuyau *b*, fermé par cette soupape, et de se rendre dans la chambre inférieure B du collecteur A.

Voyons maintenant la marche inverse des vapeurs. En B, le moût, déjà presque entièrement privé d'alcool, se trouve soumis à l'action d'un courant de vapeur d'eau venant d'un générateur par le tube *aa*. Les vapeurs aqueuses arrivant sous une certaine pression traversent le moût, le dépouillent des derniers restes d'alcool, passent à travers les trous de la plaque *cc*, traversent en C le moût accumulé sur cette plaque sur une multitude de points, lui enlèvent l'alcool et arrivent par le tuyau *e* dans le compartiment inférieur de la première colonne D. De là les vapeurs, en traversant toujours les trous des plaques *rr*, s'élèvent de compartiment en compartiment jusqu'à la chambre supérieure de D.

Pendant ce trajet, les vapeurs, à mesure qu'elles s'élèvent, rencontrent un moût de plus en plus alcoolique, mais aussi de moins en moins chaud; elles abandonnent donc de la vapeur d'eau qui se condense dans le moût, et s'enrichissent par contre des vapeurs alcooliques. Après ces rectifications répétées, les vapeurs, déjà passablement riches, se rendent par le tuyau *mm* dans le compartiment inférieur de la seconde colonne FF (faisant fonction d'avant-chauffeur). En F, les vapeurs s'élèvent d'une manière analogue à travers les plaques perforées *ss*, en rectifiant l'eau-de-vie ou les flegmes condensés dans le déflegmateur E. Ces flegmes coulent de E au bas de F en passant sur les plaques perforées et par les tuyaux plongeurs *v* (exactement comme le fait le moût dans la première colonne) s'étalant sur chaque plaque en couche de 2 1/2 centimètres d'épaisseur, que la vapeur traverse sur une multitude de points. Les flegmes abandonnent rapidement la majeure partie de leur alcool et arrivent au bas de F; le résidu liquide très-aqueux s'écoule par le tuyau *gg* dans le petit réservoir de moût G, où il délaye le moût et est pompé avec lui par le tuyau *i* pour suivre la circulation du moût à travers tout l'appareil.

Les vapeurs alcooliques, encore enrichies par tout l'alcool enlevé ainsi aux flegmes, arrivent enfin en E. La plaque qui sépare E de F n'est point percée de trous; elle laisse passer les vapeurs par le tuyau court et large *u* dans le déflegmateur condensateur E; là des plaques non perforées obligent les vapeurs de suivre les zigzags du tuyau *i* rempli de moût froid. Il s'y condense de l'eau-de-vie, et seules les vapeurs les plus alcooliques, se dégageant par le tuyau *n*, se rendent au serpentin condensateur.

Si les vapeurs alcooliques condensées en E fournissent un alcool déjà assez concentré, et c'est le cas ordinaire, on laisse écouler celui-ci par une ouverture pratiquée en *p*, d'où un tuyau l'amène au réfrigérant, et de là aux réservoirs. Dans ce cas, les flegmes rectifiés par les vapeurs ne sont fournis que par la condensation partielle de ces dernières dans les compartiments déflegmateurs et rectificateurs de FF.

Cet appareil, très-bien raisonné et d'un effet si

puissant, est relativement d'un prix beaucoup moins élevé que les appareils employés sur le continent.

Ayant ainsi passé en revue les principaux appareils distillatoires, nous pouvons résumer en quelques mots les observations se rapportant aux diverses matières premières fermentées soumises à la distillation.

Différentes circonstances doivent être prises en considération, lorsqu'il s'agit de faire un choix parmi les divers appareils distillatoires qui viennent d'être décrits; tels sont, par exemple, la consistance plus ou moins épaisse du moût fermenté, la pureté et la concentration de l'alcool qu'on veut obtenir, le goût particulier que doit présenter le liquide alcoolique, l'utilisation des résidus de la distillation, etc. Le chauffage à la vapeur est surtout avantageux lorsqu'on doit distiller des matières fermentées, épaisses et glutineuses, qui s'attachent facilement aux parois des vases chauffés à feu nu, lorsque la dilution plus ou moins considérable des résidus ou vinasses ne présente point d'inconvénients et lorsque l'alcool doit être pur, concentré et aussi exempt que possible de tout goût particulier.

On préférera, au contraire, le chauffage à feu nu, lorsque le moût est très-liquide, fluide, peu visqueux, ou bien même dans le cas de moûts épais, lorsque les résidus doivent être le moins aqueux possible, ou que l'alcool doit présenter une saveur et une odeur spéciales.

Dans ces derniers cas, il faut même souvent donner la préférence aux appareils distillatoires plus simples et moins économiques, comme, par exemple, pour la fabrication des eaux de cerises, de prunes, de myrtilles, etc.

Passons rapidement en revue la distillation des différents moûts fermentés.

1° *Distillation des trempes de céréales et de pommes de terre.* — Pour obtenir des eaux-de-vie de bon goût, on ne distille que des moûts provenant de blé, d'orge, d'avoine ou de riz, ou d'un mélange de ces céréales. Le wiskey, produit en si grande quantité en Angleterre, est préparé avec du froment ou avec de l'orge additionnés d'une petite quantité d'avoine, dont la présence facilite l'opération de la trempe. Les trempes de pommes de terre fournissent toujours des alcools très-chargés d'huiles essentielles et de très-mauvais goût; mais par contre la pomme de terre saccharifiée, soit par l'orge germée, soit par les acides, est une des matières les plus économiques pour la fabrication de l'alcool, surtout dans les distilleries agricoles.

#### Quantité d'alcool fournie.

	d'après la théorie.	dans la pratique.
100 kilog. de blé.....	38 à 40 lit.	26 à 30 lit.
100 » de seigle.....	34 35	24 28
100 » d'orge.....	35 36	24 28
100 » de pommes de terre.....	10 13	8 11

On admet généralement pour 100 kilog. de pommes de terre, saccharifiées avec 7 kilog. d'orge germée, un rendement de 8 kilog. 24 d'alcool absolu; en en retranchant 1 kilog. 68 comme provenant de l'orge, il reste pour le rendement moyen de la pomme de terre seule 6 kilog. 56 = 8 lit. 08 d'alcool absolu.

25 ares de terre labourable produisant de 500 à 700 kilog. de blé, 405 à 585 kilog. de seigle, 480 à 640 kilog. d'orge, et 4,500 à 6,000 kilog. de pommes de terre, il en résulte que ce même terrain pourra fournir, au moyen du blé, 152 à 213 lit.; au moyen du seigle, 119 à 172 lit.; au moyen de l'orge, 134 à 179 lit., et au moyen des pommes de terre, 460 à 660 lit. d'alcool.



C'est donc bien la pomme de terre qui permet à une surface donnée de terrain de fournir la plus forte quantité d'alcool.

Dans l'industrie agricole, il ne faut point considérer l'alcool comme le produit principal de la distillerie, mais plutôt comme le produit accessoire; ce sont les résidus ou vinasses, utilisés pour la nourriture du bétail et comme conséquence pour la production de viande et d'engrais, qui doivent constituer le produit principal. C'est pour cette raison qu'il faut éviter le plus possible de rendre ces résidus trop aqueux; on admet ordinairement, pour la valeur nutritive des résidus, la moitié de celle des pommes de terre employées; les résidus des céréales possèdent naturellement une valeur nutritive comparativement beaucoup plus élevée. Le meilleur mode d'utilisation de ces résidus est de les mélanger avec des fourrages secs (de la paille hachée, par exemple), ou mieux encore d'y faire cuire ces derniers.

Il est essentiel de faire consommer les vinasses au fur et à mesure de leur production, puisqu'il est difficile de les conserver sans altération.

2° *Distillation des vins et liquides alcooliques non glutineux.* — La distillation des vins, qui fournit les eaux-de-vie les plus fines, est des plus faciles et ne donne lieu à aucune observation particulière. Les vinasses sont malheureusement trop souvent jetées, tandis qu'elles devraient toujours être rendues aux vignes, puisqu'elles renferment des quantités notables de matières fertilisantes et de sels, entre autres du tartre.

3° *Distillation des trempes de betteraves.* — Les modes de distillation dépendent naturellement du traitement qu'on avait fait subir à la betterave avant la fermentation. Pour la betterave, comme pour les pommes de terre et les céréales, l'utilisation des résidus pour la nourriture des bestiaux constitue un des points les plus essentiels, mais souvent aussi des plus difficiles de cette industrie agricole. La plupart des observations concernant la distillation des trempes de céréales et de pommes de terre s'appliquent également à la distillation des trempes de betteraves.

Nous devons seulement mentionner plus spécialement la distillation des cossettes de betteraves d'après le système de M. Leplay, qui n'extrait point le jus des cossettes, mais obtient la transformation du sucre en alcool en plongeant les cossettes dans une liqueur en fermentation active, additionnée d'une certaine quantité d'acide sulfurique (3 à 4 millièmes du poids des betteraves) et dont la température est maintenue entre 25° et 28° centigr. Les cossettes restent de 10 à 24 heures dans la liqueur, et sont alors enlevées à la pelle et introduites dans l'appareil distillatoire.

Ce dernier se compose de trois cylindres placés verticalement. Dans l'axe de chaque cylindre se trouve fixé, sur le fond inférieur, une tige en cuivre; c'est le long de cette tige qu'on fait glisser des plateaux en cuivre mince perforés de nombreuses ouvertures, chargés de cossettes. Les plateaux sont distants d'environ 20 à 25 cent. et doivent s'appliquer très-exactement contre les parois des cylindres.

On remplit les cylindres de plateaux jusqu'en haut et on les ferme ensuite hermétiquement. Les cylindres renfermant donc alors une couche perméable de cossettes fermentées, il faut laisser un intervalle assez notable (30 à 60 cent. suivant la hauteur du cylindre) entre le plateau inférieur et le fond du cylindre pour que le liquide puisse s'y accumuler.

Désignons les trois cylindres par les lettres A, B, C. Supposons A et B remplis de cossettes. On fait arriver au fond de A un courant de vapeur provenant d'un générateur. La vapeur, en s'élevant entre les cossettes, les chauffe, volatilise l'alcool

tandis que la vapeur d'eau s'y condense. Le liquide aqueux ne tarde pas à se rassembler au-dessous du plateau perforé inférieur et y est porté à l'ébullition par le courant de vapeur d'eau. Les vapeurs alcooliques chassées de bas en haut de plateau en plateau arrivent au couvercle du cylindre A et y trouvent un tuyau qui les mène au fond du cylindre B; en y traversant les plateaux et les cossettes, elles s'enrichissent de plus en plus, et, arrivées enfin au haut de B, sont conduites par un tuyau spécial vers un réfrigérant condenseur. Mais bientôt, par suite du courant continu de vapeur d'eau en A, les cossettes y sont entièrement dépouillées d'alcool; on arrête alors la vapeur en A, et par un tuyau semblable, on la fait arriver au fond de B; à ce moment, C étant également rempli de cossettes fermentées fraîches, on interrompt la communication entre B et le réfrigérant condenseur, et par contre on l'établit entre B et C par un tuyau qui part du haut de B pour déboucher au bas de C, dont le haut communique actuellement avec le réfrigérant condenseur. Les choses se passent donc entre B et C comme antérieurement entre A et B.

La distillation continuant ainsi, on vide A, on le charge de cossettes fraîches, et lorsque B est épuisé d'alcool, on met C en communication avec A, dont le haut communique à son tour avec le réfrigérant condenseur, et ainsi de suite.

Les cossettes épuisées dont le poids équivalait à peu près à la moitié du poids des betteraves constituent une bonne substance alimentaire lorsqu'on l'associe à des fourrages secs.

Le système de M. Leplay est très-rationnel et pratique, et est surtout applicable aux distilleries agricoles dans les fermes. 100 kilog. de betteraves peuvent fournir de 4 1/2 à 5 1/2 lit. d'alcool absolu.

L'alcool de betterave renferme passablement d'huiles qui lui communiquent un goût peu agréable.

4° *Distillation des fruits fermentés.* — Quoique le moût provenant de la fermentation des fruits (à l'exception du cidre et du poiré) soit généralement assez épais et mucilagineux, la distillation s'opère ordinairement sur une petite échelle et avec les appareils distillatoires les plus simples et les plus imparfaits. Aussi l'opération, pour éviter que la matière ne s'attache aux parois de l'alambic et ne s'y carbonise, en communiquant au produit distillé une saveur empyreumatique désagréable, doit être conduite très-doucement et avec un feu très-ménagé.

Les poires fournissent un peu plus d'alcool que les pommes. On compte que 100 kilog. de ces dernières peuvent produire en moyenne 80 lit. de bon cidre, renfermant 6 % en volume d'alcool à 20° ou 21° Cartier ou 2 1/2 lit. d'alcool absolu.

Pour l'obtention des eaux-de-vie de cerises, prunes, couetches (ces dernières constituent le *slivowitz*, si apprécié en Bohême), on fait fermenter les fruits en présence d'environ 1/6 des noyaux écrasés, pour obtenir un alcool plus parfumé. L'huile des noyaux retardé un peu la fermentation, mais protégé en même temps le moût contre l'acidification. Le moût provenant des cerises ou merises fermentées doit être distillé aussitôt la fermentation achevée; au contraire celui des prunes, couetches, etc., peut rester sans inconvénient abandonné à lui-même pendant des semaines sans que le produit distillé en soit altéré.

On a préconisé pendant quelque temps l'emploi des tiges de sorgho (*sorghum saccharatum*), qui fermentent un suc sucré (34-56 %) pour la fabrication de l'alcool; mais l'exploitation en grand ne paraît pas avoir fourni les avantages qu'on en attendait. Il en est de même des tubercules de l'asphodèle.



Le marc de raisin et la lie de vin sont aussi généralement soumis à la distillation pour en retirer l'alcool qu'ils renferment. Il est avantageux d'ajouter un peu d'acide sulfurique au moment de la distillation. Pour le marc de raisin, comme pour les fruits fermentés, on emploie fréquemment des alambics à double fond perforé en écumoire. L'alcool retiré des marcs et de la lie est chargé d'une quantité notable d'huile de vin, qui, à la fin de la distillation, apparaît même sous forme de gouttelettes huileuses.

L'alcool de garance se distingue par une odeur et une saveur *sui generis*. On y rencontre, outre des principes huileux, une substance camphrée particulière, dont il est difficile de le débarrasser complètement.

5° *Alcool de bois*. — MM. Bachod et Machard ont fait breveter un procédé particulier (reposant d'ailleurs sur des réactions bien connues) de préparation de pâte de papier au moyen du bois. Ce dernier est scié en rondelles, qu'on fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique étendu d'eau. Le ligné devient brun, et la matière incrustante se transforme en sucre. On sature l'acide en majeure partie par du calcaire; on fait fermenter et on distille. On doit obtenir d'un stère de bois environ 15 à 17 litres d'alcool concentré.

Mais les frais d'acide et de main-d'œuvre paraissent être trop considérables pour rendre ce procédé pratique et avantageux.

La même observation s'applique, à plus forte raison, à l'alcool préparé au moyen du gaz d'éclairage ou plutôt au moyen de l'hydrogène bicarboné qu'il contient. Il faut, après avoir fait absorber ce gaz par de l'acide sulfurique concentré, ce qui donne naissance à de l'acide sulfovinique, saturer l'excès d'acide sulfurique par de la chaux et décomposer l'acide copulé par ébullition avec de l'eau ou par distillation en acide sulfurique et alcool. Ce procédé est intéressant comme théorie, mais n'est susceptible d'aucune application.

**PURIFICATION DES EAUX-DE-VIE ET ALCOOLS.** — Les eaux-de-vie et alcools obtenus par la distillation des diverses liqueurs fermentées renferment toujours, outre l'alcool pur, de l'eau, des acides organiques appartenant la plupart à la série acétique, d'autres alcools, tels que les alcools propylique, butylique, amylique, œnanthique, des éthers provenant de la réaction des acides sur les alcools, et enfin quelquefois des matières grasses, huileuses, analogues aux huiles essentielles et aux camphres dont la nature n'a pas encore été bien déterminée.

Toute fermentation sucrée donnant naissance, outre l'acide carbonique et l'alcool, à de la glycérine et à de l'acide succinique, indépendamment d'autres acides fixes ou volatils, tels que les acides tartrique, paratartrique, citrique, malique, etc., qui se rencontrent si souvent dans les fruits sucrés, on comprend que malgré la distillation l'alcool obtenu puisse contenir en quantité plus ou moins notable une foule de produits accessoires; il leur doit cette saveur et cette odeur caractéristiques, qui, dans une foule de cas, permettent à nos sens de décider et reconnaître son origine.

Il est à remarquer que des acides et des alcools qui, chacun isolément, présentent une odeur très-désagréable, peuvent cependant donner naissance à des éthers d'une odeur agréable et aromatique; c'est ainsi que l'alcool amylique fournit un éther acétique offrant l'arôme des poires de bergamote; l'acide butyrique fournit avec l'alcool ordinaire un éther butyrique offrant l'arôme de l'ananas; la plupart des essences de fruits artificielles sont de pareils éthers; par l'ébullition avec les alcalis

caustiques hydratés, ces éthers, sont de nouveau décomposés en alcools et en sels alcalins.

L'eau-de-vie de pommes de terre renferme surtout de l'alcool amylique  $C^3H^{12}O$ , puis des alcools plus hydrocarbonés, des acides gras volatils, des éthers et des produits huileux.

L'eau-de-vie de marc de raisin ou de lie de vin contient de l'acide et de l'éther œnanthique, plus des alcools amylique, propylique, etc.

L'eau-de-vie de grains renferme, d'après MM. Mulder, Kolbe, Glassfort et Rowney, de l'éther œnanthique, une huile très-odorante ( $C^{23}H^{34}O$ , Mulder), des acides œnanthique et margarique, caprylique et caprique libres, de l'alcool amylique et les éthers de ces acides et alcools.

Dans l'alcool de mélasse de betteraves, on a rencontré, outre les alcools supérieurs de la série, des acides gras libres, pélargonique, caprylique, caprique et les éthers correspondants. Il est possible qu'une partie des acides gras signalés dans ces eaux-de-vie provienne des matières grasses employées fréquemment dans les raffineries de sucre pour rabattre la mousse pendant l'ébullition et la concentration des liquides sucrés.

Presque tous les principes odorants des eaux-de-vie étant moins volatils que l'alcool, on les met en évidence en versant l'alcool sur la main ou sur une soucoupe, et saisissant l'instant où, par l'évaporation, son volume s'est réduit à une fraction minime. L'odeur des principes étrangers apparaît alors bien plus fortement et peut être facilement distinguée.

On peut aussi mélanger l'eau-de-vie avec son volume d'éther pur, qui se charge des huiles odorantes, ajouter ensuite de l'eau pour obtenir la séparation de l'éther, décanter celui-ci, le laisser évaporer sur une petite soucoupe jusqu'à ce qu'il ne reste que quelques gouttes d'une liqueur aqueuse mélangée de gouttelettes huileuses. L'odeur des principes odorants peut alors aussi être perçue et distinguée facilement.

La transformation de l'eau-de-vie mauvais goût en alcool bon goût, ou plutôt en alcool ne présentant aucune saveur et odeur étrangères, peut être opérée de trois manières différentes: par rectification et concentration; par des dissolvants et absorbants; par des réactifs chimiques. La rectification et surtout la concentration des eaux-de-vie et alcools, de manière à obtenir un alcool d'au moins 92 %, constitue le moyen le plus efficace et le plus rationnel de purification. Aussi les appareils les plus perfectionnés, bien munis d'analyseurs, de rectificateurs et de déflegmateurs, fournissent-ils toujours un alcool presque pur. Lorsqu'on fractionne les produits d'une rectification, l'alcool le plus concentré qui distille d'abord est généralement de bon goût, et ce sont surtout les queues, plus faibles et plus aqueuses, qui sont les plus souillées de principes odorants. Bien souvent les alcools amylique, butylique, etc., et les éthers s'y séparent en gouttes huileuses distinctes, qui se rassemblent et peuvent être enlevées et recueillies à part. C'est même ainsi qu'on les obtient dans la plupart des cas.

Bien des procédés, avec emploi de substances soi-disant désinfectantes, anciennement préconisés ne devaient en réalité leur efficacité qu'à la rectification et concentration de l'alcool formant une partie essentielle du procédé, et les substances elles-mêmes n'y jouaient qu'un rôle bien secondaire.

Le charbon de bois, granulé en petits fragments uniformes, récemment calciné et refroidi à l'abri du contact de l'air, pour l'empêcher d'absorber des gaz et vapeurs et de se charger d'humidité, est une des matières désinfectantes de l'eau-de-vie les plus employées. Son efficacité est cependant moins grande qu'on ne le suppose généra-



lement, surtout si l'alcool à désinfecter est assez concentré. Dans ce dernier cas, il convient de l'étendre d'une certaine quantité d'eau. On peut opérer soit à froid, soit à chaud : dans le premier cas, on fait couler l'alcool à travers une couche de charbon un peu haute; dans le second cas, on l'y fait passer en vapeurs. Le charbon chargé d'huiles odorantes et qui ne désinfecte plus est révivifié par calcination, après qu'on a préalablement expulsé les principes alcooliques et volatils au moyen d'un courant de vapeur d'eau surchauffée. Si l'on traite un pareil charbon chargé de principes huileux par de l'alcool déjà purifié et concentré, celui-ci dissout ces principes, au moins en partie, et devient infect. Les huiles grasses agitées avec de l'alcool lui enlèvent assez facilement les principes odorants; on peut aussi filtrer l'alcool à travers un corps poreux (de la pierre ponce, du charbon de bois, etc.) imprégné d'huile. En soumettant ensuite à un courant de vapeur énergique l'huile chargée de principes odorants, ces derniers en sont chassés et peuvent être condensés et recueillis. L'alcool retient facilement un goût et une odeur rappelant distinctement l'huile employée. Le savon a également été recommandé par M. Kletzinsky comme moyen désinfectant (sur 20 litres d'alcool mauvais goût on emploie 1 kilog. de savon de Marseille), puisque le savon peut se charger d'environ 20 % de son poids de principes huileux odorants. L'alcool qui distille n'a presque plus d'odeur et est plus concentré que l'alcool primitif, le savon retenant de l'eau. Le même savon peut servir de nouveau, après qu'on en a chassé les principes odorants par un courant de vapeur d'eau aidé d'une température élevée.

Parmi les agents chimiques, il faut citer : 1° les alcalis caustiques (chaux hydratée, soude caustique) et leurs carbonates; ils saturent surtout les acides gras libres; lorsque l'alcool contient de l'aldéhyde, les alcalis réagissent sur lui, le colorent d'abord en jaune, le décomposent et donnent naissance à un produit ayant une odeur de cannelle qui passe à la distillation; les carbonates alcalins n'agissant point ainsi sur l'aldéhyde méritent la préférence; 2° le chlorure de chaux, le manganate et le chromate de potasse.

Ces agents ne sont pas à proprement parler des désinfectants; ils réagissent tout aussi bien sur l'alcool que sur les principes odorants qui l'accompagnent. Ils masquent plutôt ces derniers en donnant naissance à d'autres produits d'une saveur et d'odeur moins désagréables, parmi lesquels il faut citer l'aldéhyde.

En général, les désinfectants chimiques ne sont pas à recommander, et il vaut mieux s'en tenir à la rectification et à l'emploi du charbon de bois. E. K.

**ALCOOMÉTRIE.** — Les mélanges d'eau et d'alcool (eaux-de-vie, esprits-de-vin) formant l'objet d'une branche importante de commerce, on a depuis longtemps éprouvé le besoin de fixer la proportion d'alcool et d'eau qu'ils renferment.

Anciennement on se contentait de brûler l'alcool dans un tube cylindrique et d'apprécier la valeur de la liqueur d'après la quantité d'eau restante. On a employé pour le même usage le carbonate de potasse sec, qui, comme on sait, s'empare de l'eau et en sépare l'alcool quand on l'ajoute en quantité suffisante dans un liquide alcoolique. Cet essai donne des résultats meilleurs que la preuve de Hollande, ou l'épreuve à la poudre; mais tous ces moyens ont été remplacés par d'autres beaucoup plus rigoureux.

Le plus commode de beaucoup et le plus employé consiste à mesurer, au moyen d'un aréomètre à poids constant, construit spécialement pour cet usage, la densité du mélange, que l'on

suppose ne contenir que de l'alcool et de l'eau. De la densité il est facile de conclure la composition. Si l'alcool et l'eau en se mélangeant n'éprouvaient aucune contraction, un simple calcul de proportions donnerait cette composition. Mais il en est autrement : la contraction du mélange est très-sensible, et il a fallu construire des tables spéciales donnant les densités des divers mélanges d'alcool et d'eau.

Les tables les plus étendues et celles qui ont été construites avec le plus de soin sont celles faites par Gilpin, de 1790-1794, sous la direction de Blagden [*Philosophical Transactions*, 1794]. On a déterminé la densité à des températures variant de cinq en cinq degrés Fahrenheit, depuis 30° jusqu'à 100°, de quarante mélanges différents d'eau et d'alcool. L'alcool employé n'était pas absolu, mais avait une densité de 0,825 à 60° Fahrenheit. C'est pour ce motif que nous ne reproduisons pas ici ces tables, mais bien celles qui en ont été déduites par Tralles [*Gilberts Annalen*, t. XXXVIII, p. 386].

Ce savant a déterminé la densité de l'alcool absolu déshydraté à l'aide du chlorure de calcium, et l'a fixée à 0,7939 par rapport à l'eau prise au maximum de densité, et à 0,7946 par rapport à l'eau à 60° F. D'un autre côté, il a trouvé que l'alcool employé par Gilpin (D=0,825) renferme 89,2 p. en poids d'alcool absolu pour 10,8 p. d'eau. Avec ces données, il a pu transformer les tables de Gilpin, de manière qu'en connaissant la densité d'un mélange à la température à laquelle les tables ont été construites, on trouve immédiatement en regard la proportion d'alcool en poids ou en volume qu'il renferme. (Voyez ces tables, p. 134.)

Gay-Lussac a déterminé, par des expériences directes, dont les résultats diffèrent très-peu de ceux de Gilpin, les densités de divers mélanges d'eau et d'alcool à la température de 15°, rapportées à l'eau prise à la même température (*Instruction pour l'usage de l'alcoomètre*, etc., 1824).

Les tables de Gay-Lussac n'ont pas été publiées; mais M. Collardeau en a donné un extrait que voici [*Rep. de Chim. app.*, 1862, p. 30] :

ALCOOL % EN VOL. A 15°.	DENSITÉS.	ALCOOL % EN VOL. A 15°.	DENSITÉS.	ALCOOL % EN VOL. A 15°.	DENSITÉS.	ALCOOL % EN VOL. A 15°.	DENSITÉS.
0	10,000	26	9 700	52	9,309	78	8,699
1	9,985	27	9,690	53	9,289	79	8,672
2	9,970	28	9,679	54	9,269	80	8,645
3	9,956	29	9,668	55	9,248	81	8,617
4	9,942	30	9,657	56	9,227	82	8,589
5	9,929	31	9,645	57	9,206	83	8,560
6	9,916	32	9,633	58	9,185	84	8,531
7	9,903	33	9,621	59	9,163	85	8,502
8	9,891	34	9,608	60	9,141	86	8,472
9	9,878	35	9,594	61	9,119	87	8,442
10	9,867	36	9,581	62	9,096	88	8,411
11	9,855	37	9,567	63	9,073	89	8,379
12	9,844	38	9,553	64	9,050	90	8,346
13	9,833	39	9,538	65	9,027	91	8,312
14	9,822	40	9,523	66	9,004	92	8,278
15	9,812	41	9,507	67	8,980	93	8,242
16	9,802	42	9,491	68	8,956	94	8,206
17	9,792	43	9,474	69	8,932	95	8,168
18	9,782	44	9,457	70	8,907	96	8,128
19	9,773	45	9,440	71	8,882	97	8,086
20	9,763	46	9,422	72	8,857	98	8,042
21	9,753	47	9,404	73	8,831	99	8,006
22	9,742	48	9,386	74	8,805	100	7,947
23	9,732	49	9,367	75	8,779		
24	9,721	50	9,348	76	8,753		
25	9,711	51	9,329	77	8,726		



En comparant les nombres précédents avec ceux des tables de Tralles, que nous donnons ci-dessous, on trouve entre eux une coïncidence complète. M. Pouillet, ayant depuis vérifié la densité de l'alcool absolu, a retrouvé les nombres

indiqués anciennement par Löwitz, puis par Gay-Lussac [*Compt. rend.*, 1859, t. XLVIII, p. 929]. On peut donc considérer les densités des mélanges d'alcool et d'eau comme connues d'une manière certaine.

ALCOOL % EN VOL.	ALCOOL % EN POIDS.	DENSITÉ A 15° 5/9.	ALCOOL % EN VOL.	ALCOOL % EN POIDS.	DENSITÉ A 15° 5/9.	ALCOOL % EN VOL.	ALCOOL % EN POIDS.	DENSITÉ A 15° 5/9.
0	0	1,000	34	28,13	0,9605	68	60,38	0,8949
1	0,80	0,9985	35	28,99	0,9592	69	61,42	0,8925
2	1,60	0,9970	36	29,86	0,9579	70	62,50	0,8900
3	2,40	0,9956	37	30,74	0,9565	71	63,58	0,8875
4	3,20	0,9942	38	31,62	0,9550	72	64,66	0,8850
5	4,00	0,9928	39	32,50	0,9535	73	65,74	0,8824
6	4,81	0,9915	40	33,39	0,9519	74	66,83	0,8799
7	5,62	0,9902	41	34,28	0,9503	75	67,93	0,8773
8	6,43	0,9890	42	35,18	0,9487	76	69,05	0,8747
9	7,24	0,9878	43	36,08	0,9470	77	70,18	0,8720
10	8,05	0,9866	44	36,99	0,9452	78	71,31	0,8693
11	8,87	0,9854	45	37,90	0,9435	79	72,45	0,8664
12	9,69	0,9844	46	38,82	0,9417	80	73,59	0,8639
13	10,51	0,9832	47	39,75	0,9399	81	74,74	0,8611
14	11,33	0,9821	48	40,66	0,9381	82	75,91	0,8583
15	12,15	0,9811	49	41,59	0,9362	83	77,09	0,8555
16	12,98	0,9800	50	42,52	0,9343	84	78,29	0,8526
17	13,80	0,9790	51	43,47	0,9323	85	79,50	0,8496
18	14,63	0,9780	52	44,42	0,9303	86	80,71	0,8466
19	15,46	0,9770	53	45,36	0,9283	87	81,94	0,8436
20	16,28	0,9760	54	46,32	0,9262	88	83,19	0,8405
21	17,11	0,9750	55	47,29	0,9242	89	84,46	0,8373
22	17,95	0,9740	56	48,26	0,9221	90	85,75	0,8340
23	18,78	0,9729	57	49,23	0,9200	91	87,09	0,8306
24	19,62	0,9719	58	50,21	0,9178	92	88,37	0,8272
25	20,46	0,9709	59	51,20	0,9156	93	89,71	0,8237
26	21,30	0,9698	60	52,20	0,9134	94	91,07	0,8201
27	22,14	0,9688	61	53,20	0,9112	95	92,46	0,8164
28	22,99	0,9677	62	54,21	0,9090	96	93,89	0,8125
29	23,84	0,9666	63	55,21	0,9067	97	95,34	0,8084
30	24,69	0,9655	64	56,22	0,9044	98	96,84	0,8041
31	25,55	0,9643	65	57,24	0,9021	99	98,39	0,7995
32	26,41	0,9631	66	58,27	0,8997	100	100,00	0,7946
33	27,27	0,9618	67	59,32	0,8973			

Les instruments employés pour mesurer la densité de l'alcool sont d'ordinaire gradués de façon à donner directement la proportion en volumes d'alcool contenue dans le mélange. C'est ainsi que sont construits l'alcoomètre centésimal de Gay-Lussac, employé en France, et celui de Tralles, employé en Allemagne. Ces deux instruments ne diffèrent que par la température de graduation. Quelquefois on se sert encore des alcoomètres de Baumé et de Cartier, à graduation arbitraire.

On trouvera à l'article ARÉOMÉTRIE la correspondance des aréomètres de Cartier et de Baumé avec l'alcoomètre centésimal.

Les alcoomètres donnent en général la proportion en volumes de l'alcool contenu dans le mélange. Il est quelquefois utile de transformer cette donnée en proportion relative au poids d'alcool; c'est ce qu'il est facile de faire. Supposons, en effet, que 100 volumes d'alcool d'une densité D renferment  $v$  volumes d'alcool absolu, la densité de l'alcool pur étant  $d$ , le poids du mélange sera

$$100D = vd + 100 - v,$$

100 -  $v$  étant le volume et en même temps le poids de l'eau exprimés en centimètres cubes et en grammes. Le poids 100 D renfermant un poids  $vd$  d'alcool, 100 p. en poids du mélange en renferment une quantité donnée par la proportion

$$\frac{100D}{100} = \frac{vd}{x}, \text{ d'où } x = v \frac{d}{D}.$$

On peut aussi se poser le problème inverse, et, étant donnée la proportion d'alcool en poids, chercher celle en volumes. Supposons que l'on ait 100 p. en poids d'un mélange d'une densité D,

qui renferme  $p$  parties en poids d'alcool, le volume du mélange  $\frac{100}{D}$  renferme un volume d'al-

cool  $\frac{p}{d}$ , et un volume d'eau  $100 - p$ . Le volume étant réduit à 100 renfermera un volume d'alcool  $x$ , donné par la proportion

$$\frac{100}{D} = \frac{p}{d}; \text{ d'où } x = p \frac{D}{d}.$$

Quant au volume d'eau, un calcul analogue montre qu'il sera  $(100 - p)D$ . Il est bon de remarquer que le volume d'eau additionné à celui d'alcool donnera un nombre plus grand que 100, à cause de la contraction qui a toujours lieu lorsqu'on mélange de l'alcool et de l'eau.

Un autre problème qui se présente assez souvent est celui qui consiste, étant donné un certain volume d'alcool 100, par exemple, d'une densité D (ou d'un titre  $v$ ), à chercher la quantité d'eau nécessaire pour l'amener à une densité D' (ou, ce qui revient au même, à un titre  $v'$ ). Si nous appelons V le volume qui sera occupé par le nouveau mélange, nous aurons la relation

$$\frac{100}{V} = \frac{v'}{v};$$

en effet, le volume  $v$  sera dilué dans le rapport de  $\frac{100}{V}$ .

D'un autre côté, le volume V est égal au poids du



nouveau mélange  $100D+x$ , divisé par sa densité  $D'$ :

$$V = \frac{100D+x}{D'}$$

En éliminant  $V$  entre ces deux équations, on trouve

$$100 \frac{v}{v'} = \frac{100D+x}{D'}, \text{ d'où } x = 100 \left( D' \frac{v}{v'} - D \right).$$

Nous n'avons pas tenu compte jusqu'ici des variations de température, et nous avons supposé que les mesures alcoométriques avaient été faites à la température normale de  $15^{\circ} 5/9$  ( $60^{\circ}$  Fahr.) pour les tables de Tralles, et à celle de  $15^{\circ}$  pour les tables de Gay-Lussac. Lorsque les mesures se font à une température différente, il faut introduire une correction que l'on trouve dans des tables toutes construites, ou que l'on calcule par une formule due à Francœur. L'alcool étant à la température de  $t^{\circ}$  au-dessus ou au-dessous de  $15^{\circ}$ , le degré alcoométrique étant  $a$ , le degré véritable  $x$ , c'est-à-dire le volume pour cent d'alcool absolu à la température de  $15^{\circ}$  contenus dans le liquide, sera :  $x = a \mp 0,4 t$ .

Le signe — ou le signe + sont employés suivant que la température dépasse  $15^{\circ}$  ou lui est inférieure.

Voici une table de correction donnée par Tralles, dans laquelle on trouve les densités apparentes, c'est-à-dire telles que les donne l'aréomètre, de divers mélanges d'alcool et d'eau à diverses températures. Pour s'en servir, étant donné un alcool à l'une ou l'autre des températures indiquées, on cherche dans la colonne correspondant à cette température le chiffre que l'on trouve dans la table de Tralles en regard du nombre de volumes pour cent lu sur l'alcoomètre. En regard de ce chiffre, on trouvera dans la première colonne le volume pour cent corrigé d'alcool absolu. Si l'on ne trouve pas la densité exactement dans la colonne appartenant à la température, on calculera le nombre correspondant au moyen de la différence des deux densités qui comprennent celle qui est observée. On fera une correction analogue pour la température, si la température observée ne correspond à aucune de celles de la table.

	DENSITÉS AUX TEMPÉRATURES DE											
	- 1° 1	+ 1° 7	+ 4° 4	+ 7° 2	+ 10°	+ 12° 8	+ 15° 6	+ 18° 3	+ 21° 1	+ 23° 9	+ 26° 7	+ 29° 4
0	0,9994	0,9997	0,9997	0,9998	0,9997	0,9994	0,9991	0,9987	0,9981	0,9976	0,9970	0,9962
5	0,9924	0,9926	0,9926	0,9926	0,9925	0,9922	0,9919	0,9915	0,9909	0,9903	0,9897	0,9889
10	0,9868	0,9869	0,9868	0,9867	0,9865	0,9861	0,9857	0,9852	0,9845	0,9839	0,9831	0,9823
15	0,9823	0,9822	0,9820	0,9817	0,9813	0,9807	0,9802	0,9796	0,9788	0,9779	0,9771	0,9761
20	0,9786	0,9782	0,9777	0,9772	0,9766	0,9759	0,9751	0,9743	0,9733	0,9722	0,9711	0,9700
25	0,9753	0,9746	0,9738	0,9729	0,9720	0,9709	0,9700	0,9690	0,9678	0,9665	0,9652	0,9638
30	0,9717	0,9707	0,9695	0,9684	0,9672	0,9659	0,9646	0,9632	0,9618	0,9603	0,9588	0,9572
35	0,9671	0,9658	0,9644	0,9629	0,9614	0,9599	0,9583	0,9566	0,9549	0,9532	0,9514	0,9495
40	0,9615	0,9598	0,9581	0,9563	0,9546	0,9528	0,9510	0,9471	0,9472	0,9452	0,9433	0,9412
45	0,9544	0,9525	0,9506	0,9486	0,9467	0,9447	0,9427	0,9405	0,9385	0,9364	0,9342	0,9320
50	0,9460	0,9440	0,9420	0,9399	0,9378	0,9356	0,9335	0,9313	0,9290	0,9267	0,9244	0,9221
55	0,9368	0,9347	0,9325	0,9302	0,9279	0,9256	0,9234	0,9211	0,9187	0,9163	0,9139	0,9114
60	0,9267	0,9245	0,9222	0,9198	0,9174	0,9150	0,9126	0,9102	0,9076	0,9051	0,9026	0,9000
65	0,9162	0,9138	0,9113	0,9088	0,9063	0,9038	0,9013	0,8988	0,8962	0,8936	0,8909	0,8882
70	0,9046	0,9021	0,8996	0,8970	0,8944	0,8917	0,8892	0,8866	0,8839	0,8812	0,8784	0,8756
75	0,8925	0,8899	0,8873	0,8847	0,8820	0,8792	0,8765	0,8738	0,8710	0,8681	0,8652	0,8622
80	0,8798	0,8771	0,8744	0,8716	0,8688	0,8659	0,8631	0,8602	0,8573	0,8544	0,8514	0,8483
85	0,8663	0,8635	0,8606	0,8577	0,8547	0,8517	0,8488	0,8458	0,8427	0,8396	0,8365	0,8333
90	0,8517	0,8486	0,8455	0,8425	0,8395	0,8363	0,8332	0,8300	0,8268	0,8236	0,8204	0,8171

Cette table donne le volume d'alcool absolu à  $15^{\circ} 5/9$  en centièmes du volume du mélange alcoolique à la température à laquelle la mesure a été faite. Il est plus naturel de faire la comparai-

son en ramenant le volume de l'alcool lui-même à cette température normale de  $15^{\circ} 5/9$ , et c'est ce qui est fait dans la table suivante :

	DENSITÉS AUX TEMPÉRATURES DE											
	- 1° 1	+ 1° 7	+ 4° 4	+ 7° 2	+ 10°	+ 12° 8	+ 15° 5/9	+ 18° 3	+ 21° 1	+ 23° 9	+ 26° 7	+ 29° 4
0	0,9994	0,9997	0,9997	0,9998	0,9997	0,9994	0,9991	0,9987	0,9981	0,9976	0,9970	0,9962
5	0,9924	0,9926	0,9926	0,9926	0,9925	0,9922	0,9919	0,9915	0,9909	0,9903	0,9897	0,9889
10	0,9868	0,9868	0,9868	0,9867	0,9865	0,9861	0,9857	0,9852	0,9845	0,9839	0,9831	0,9823
15	0,9823	0,9822	0,9820	0,9817	0,9813	0,9807	0,9802	0,9796	0,9788	0,9779	0,9771	0,9761
20	0,9786	0,9782	0,9777	0,9772	0,9766	0,9759	0,9751	0,9743	0,9733	0,9723	0,9713	0,9700
25	0,9752	0,9745	0,9737	0,9729	0,9720	0,9709	0,9700	0,9690	0,9678	0,9666	0,9653	0,9640
30	0,9715	0,9705	0,9694	0,9683	0,9671	0,9658	0,9646	0,9633	0,9619	0,9605	0,9540	0,9574
35	0,9668	0,9655	0,9641	0,9627	0,9612	0,9598	0,9583	0,9567	0,9551	0,9535	0,9518	0,9500
40	0,9609	0,9594	0,9577	0,9560	0,9544	0,9527	0,9510	0,9493	0,9474	0,9456	0,9438	0,9419
45	0,9535	0,9518	0,9500	0,9482	0,9464	0,9445	0,9427	0,9408	0,9388	0,9369	0,9350	0,9329
50	0,9449	0,9431	0,9413	0,9393	0,9374	0,9354	0,9335	0,9315	0,9294	0,9274	0,9253	0,9232
55	0,9354	0,9335	0,9316	0,9295	0,9275	0,9254	0,9234	0,9213	0,9192	0,9171	0,9150	0,9128
60	0,9249	0,9230	0,9210	0,9189	0,9168	0,9147	0,9126	0,9105	0,9083	0,9061	0,9039	0,9016
65	0,9140	0,9120	0,9099	0,9078	0,9056	0,9034	0,9013	0,8992	0,8969	0,8947	0,8924	0,8901
70	0,9021	0,9001	0,8980	0,8958	0,8936	0,8913	0,8892	0,8870	0,8847	0,8825	0,8801	0,8778
75	0,8896	0,8875	0,8854	0,8832	0,8810	0,8787	0,8765	0,8743	0,8720	0,8697	0,8673	0,8649
80	0,8764	0,8743	0,8721	0,8699	0,8676	0,8653	0,8631	0,8609	0,8585	0,8562	0,8538	0,8514
85	0,8623	0,8601	0,8579	0,8556	0,8533	0,8510	0,8488	0,8465	0,8441	0,8418	0,8394	0,8370
90	0,8469	0,8446	0,8423	0,8401	0,8379	0,8355	0,8332	0,8309	0,8285	0,8262	0,8238	0,8214



En Angleterre, on emploie encore, pour la perception des droits sur les liquides alcooliques, l'hydromètre de Clarke ou de Sike, petit instrument de métal, dont la tige est graduée de manière que son zéro se trouve au point jusqu'auquel s'enfoncé l'instrument dans l'alcool d'une densité de 0,825 à 60° Fahr. Il est muni d'un certain nombre de poids additionnels dont on charge l'instrument pour le faire enfoncer dans les liquides plus denses. En ajoutant les chiffres inscrits sur les poids avec celui qui se lit sur la tige, au point où l'instrument affleure le niveau du liquide, on trouve un nombre auquel correspond, dans une table construite spécialement pour cela, la proportion en alcool d'épreuve (alcool à 0,92307 à 51°, ou à 0,919 à 60° Fahr.) qui est contenue dans le mélange.

On a proposé divers autres procédés pour apprécier la proportion d'alcool contenue dans des mélanges aqueux.

MM. Brossard-Vidal et Conaty [*Compt. rend.*, t. XXVII, p. 374; *Journ. de Pharm.*, (3), t. XX, p. 332] ont mesuré le point d'ébullition de ces mélanges. L'alcool bouillant à 78°, 4 et l'eau à 100°, un mélange des deux entrera en ébullition à une température intermédiaire, d'autant plus élevée que la liqueur sera plus pauvre en alcool. Ce procédé a l'avantage de s'appliquer à des liquides renfermant autre chose que de l'eau et de l'alcool. L'expérience a montré que la présence du sucre et des sels n'influe pas sensiblement sur la température d'ébullition.

L'opération peut se faire dans un petit vase distillateur en cuivre dans lequel on introduit un thermomètre à échelle mobile, gradué de manière à donner directement les degrés alcoométriques. L'échelle mobile est à chaque opération mise d'abord au zéro, au moyen d'une expérience faite sur l'eau pure, pour éliminer l'influence de la pression barométrique.

M. Tabarié apprécie la richesse des liqueurs alcooliques, vins, bières, etc., en prenant la densité du mélange, puis chassant l'alcool par l'ébullition d'un volume connu de liquide, ajoutant de l'eau pour ramener au volume primitif, et prenant ensuite la densité [*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XLV, p. 222, 1830]. De la comparaison des deux densités, on peut conclure la quantité d'alcool.

Enfin, M. Silbermann se sert de la dilatation des mélanges alcooliques pour apprécier leur richesse [*Compt. rend.*, t. XXVII, p. 418]. Ici encore, la présence du sucre et des sels n'influe pas sensiblement sur le résultat. L'appareil consiste en deux thermomètres, dont l'un, à mercure, est destiné à indiquer les températures de 25° et de 50°; l'autre est une sorte de pipette qui peut être fermée par en bas et qu'on remplit, jusqu'à une certaine division, de la liqueur alcoolique portée à la température de 25°. On l'introduit dans un vase renfermant de l'eau à 50°, et l'on note la division où s'arrête la colonne de liquide alcoolique. La graduation donne immédiatement le titre en alcool; on l'a faite préalablement en opérant sur des mélanges d'alcool et d'eau de composition connue.

Lorsqu'on veut déterminer la teneur en alcool d'une liqueur fermentée, vin, bière, etc., au moyen de l'alcoomètre centésimal, ce qui est toujours le procédé le plus rigoureux, il faut commencer par faire subir au liquide une distillation. L'opération se fait dans un petit alambic muni d'un serpentín; on recueille dans le récipient un tiers du liquide employé et l'on est sûr que cette proportion renferme tout l'alcool contenu primitivement dans la liqueur. On mesure le titre du produit distillé, et, en le divisant par 3, on a la richesse de la liqueur. C. F.

**ALCORNINE.** — Substance grasse cristallisable que Freuzel a retirée de l'écorce d'alcornoque et

dont la formule n'est pas connue [Freuzel, *Archiv. de Pharm.*, t. XXIII, p. 173].

**ALCOSOL** et **ALCOGEL.** — Noms donnés par M. Graham à des combinaisons liquides ou gélatineuses d'alcool et d'acide silicique obtenues en mélangeant d'alcool, de l'acide silicique aqueux et en éliminant l'eau par l'action du carbonate de potasse sous une cloche ou par la dialyse.

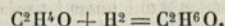
**ALDÉHYDE.** — Voyez ACÉTYLE (HYDRURE D').  
**ALDÉHYDÈNE.** — Nom donné au radical  $C^2H^3$  dérivé de l'éthylène par enlèvement d'un atome d'hydrogène. Ce radical existe dans l'éthylène chloré, l'éthylène bromé et iodé, appelés aussi chlorure, bromure, iodure d'aldéhydène. (Voyez ÉTHYLÈNE.)

L'éthylène étant  $\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ C \\ | \\ CH^2 \end{matrix}$ , l'aldéhydène est  $\begin{matrix} CH \\ | \\ C \\ | \\ CH^2 \end{matrix}$ .

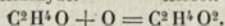
**ALDÉHYDES.** — Liebig étudia et analysa le premier un composé dérivant de l'alcool par soustraction d'hydrogène, et que Döbereiner avait obtenu à l'état impur. Il lui donna le nom d'*aldéhyde*, de *alcool déhydrogenatum*.

Depuis on trouva de nombreux composés présentant des propriétés semblables, se formant dans les mêmes circonstances, et on désigna les corps jouissant de cette nouvelle fonction sous le nom générique d'*aldéhydes*; on les considère aussi comme des hydrures de radicaux acides: de là les noms d'hydrure d'acétyle (aldéhyde acétique), d'hydrure de benzoyle, etc.

Lorsqu'une action oxydante transforme un alcool en l'acide correspondant, il y a deux phases dans la réaction. D'abord 1 atome d'oxygène enlève 2 atomes d'hydrogène à l'état d'eau, puis un second atome d'oxygène se substitue aux 2 atomes d'hydrogène. Si la réaction s'arrête à la première phase, le corps obtenu est une aldéhyde. Les aldéhydes renferment donc moins d'hydrogène que l'alcool, et moins d'oxygène que l'acide.



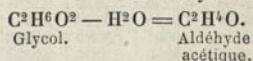
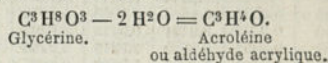
Aldéhyde. Alcool.



Aldéhyde. Acide acétique.

**Modes de formation.** — Plusieurs aldéhydes existent à l'état de liberté dans la nature: l'essence de cumin renferme l'aldéhyde cuminique; les essences de cannelle et de cassia fournissent l'aldéhyde cinnamique; l'essence d'amandes amères s'obtient par la distillation des tourteaux d'amandes avec de l'eau, mais elle ne préexiste pas dans les amandes; elle prend naissance par le dédoublement d'un glucoside, l'amygdaline, sous l'influence d'un ferment particulier. L'oxydation des matières albuminoïdes, de la gélatine, par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique, fournit plusieurs aldéhydes, hydrures d'acétyle, de propionyle, de benzoyle. La distillation sèche de quelques composés en produit aussi: l'huile de ricin dans ces circonstances donne l'aldéhyde cœnanthylrique, l'acide lactique donne l'aldéhyde ordinaire. Dans la formation des acétones par la distillation des sels de chaux, il se rencontre aussi des aldéhydes. Ainsi, M. Chancel a obtenu la butyraldéhyde en même temps que la butyronne.

Par la déshydratation d'alcools polyatomiques, on a préparé des aldéhydes:



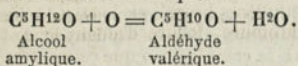
M. Kolbe a préparé l'aldéhyde benzoïque par l'action de l'hydrogène naissant sur le cyanure de benzoyle  $C^7H^5O.CaZ + H^2 = C^7H^6O + CaZH$ .



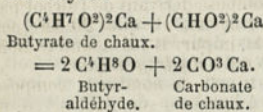
L'oxydation de l'éthylamine par le permanganate de potasse a fourni l'aldéhyde ordinaire à M. Carstanjen.

Le chlore, en agissant sur l'alcool ordinaire hydraté, agit comme oxydant; en enlevant de l'hydrogène à l'eau, il met en liberté de l'oxygène qui transforme l'alcool en aldéhyde.

Les modes généraux de préparation des aldéhydes sont les suivants : 1° L'action ménagée des oxydants sur les alcools : on emploie soit le peroxyde de manganèse, soit le bichromate de potasse avec l'acide sulfurique :

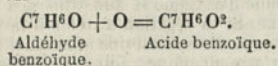


2° La distillation d'un mélange de formiate de chaux et du sel calcaire de l'acide dont on veut se procurer l'aldéhyde :

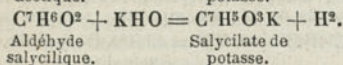
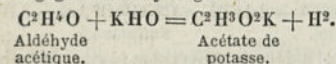


Ce procédé est général et permet de préparer les aldéhydes dont les alcools sont inconnus. Indiqué par Williamson, ce mode de production des aldéhydes a été réalisé par Piria dans la série aromatique et par Limpricht dans la série grasse.

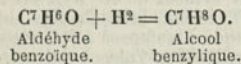
*Propriétés.* — Les aldéhydes, soumises à l'action des oxydants, fixent un atome d'oxygène et se transforment en acides. Cette transformation a lieu souvent par la simple exposition de l'aldéhyde à l'air :



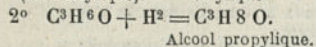
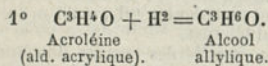
Sous l'influence de la potasse en fusion ou de la chaux potassée et d'une température élevée, les aldéhydes donnent le sel de potasse de l'acide monoatomique correspondant. Il y a en même temps dégagement d'hydrogène :



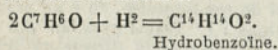
Soumises à l'action de l'hydrogène naissant dégagé par l'amalgame de sodium dans une liqueur acide, elles régénèrent l'alcool dont elles sont dérivées :



Si cet alcool n'est pas saturé, il fixe lui-même de l'hydrogène, et l'on obtient l'alcool saturé de la série. On peut considérer deux temps à la réaction :

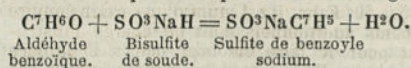


L'aldéhyde benzoïque traitée par l'hydrogène naissant que dégage l'acide chlorhydrique en présence du zinc se comporte différemment : elle double sa molécule en fixant  $\text{H}^2$  :



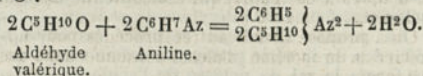
Les aldéhydes possèdent toutes la propriété de se combiner avec les bisulfites alcalins; mais elles ne la possèdent pas seules. Plusieurs acétones se combinent de même avec les bisulfites. Ces com-

posés sont cristallisables, solubles dans l'eau, peu solubles dans les solutions concentrées des bisulfites : les acides et les alcalis mettent l'aldéhyde en liberté. Cette réaction permet de purifier les aldéhydes et de les séparer des hydrocarbures et des alcools auxquels elles peuvent être mélangés :



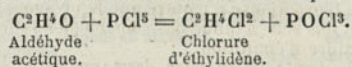
Les formules rationnelles de ces composés ne sont pas établies avec certitude.

Enfin les aldéhydes se combinent avec l'aniline : la réaction a lieu entre 2 molécules d'aniline et 2 molécules d'aldéhyde avec élimination de deux  $\text{H}^2\text{O}$  :



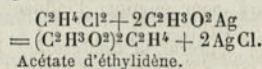
Ces composés sont isomères des diamines dérivées des glycols. Suivant Schiff, qui a préparé ces dérivés, la réaction de l'aniline sur les aldéhydes serait aussi générale que celle des bisulfites.

Avec le perchloreure de phosphore, les aldéhydes échangent 1 atome d'oxygène pour 2 atomes de chlore; il se forme un chlorure isomère des éthers chlorhydriques des glycols, et des éthers chlorhydriques chlorés des alcools monoatomiques :

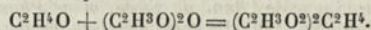


Le chlorure d'éthylidène est isomérique avec le chlorure d'éthylène et, suivant Beilstein, identique avec le chlorure d'éthyle chloré.

Ces chlorures réagissent sur l'acétate d'argent, suivant l'équation

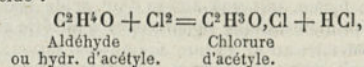


Ce composé, qui représente une combinaison d'anhydride acétique et d'aldéhyde, a été obtenu directement par M. Geuther :

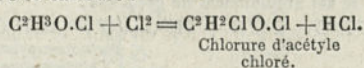


Toutes ces métamorphoses, action de l'oxygène, de la potasse en fusion, de l'hydrogène naissant, des bisulfites, de l'aniline et du perchloreure de phosphore, sont caractéristiques des aldéhydes et communes à tous ces composés. Celles qu'il nous reste à considérer présentent certaines différences suivant les séries auxquelles elles appartiennent, ou bien n'ont pas été constatées sur un nombre assez grand d'aldéhydes pour assurer leur caractère absolu de généralité.

Lorsqu'on fait agir le chlore ou le brome sur une aldéhyde, la substitution a lieu de différentes manières. Si nous considérons les aldéhydes comme des hydrures de radicaux acides, et, en effet,  $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}$  égale  $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2\text{H}$ , l'action du chlore peut se porter d'abord sur l'hydrogène typique ou sur l'hydrogène du radical. Dans le premier cas, le premier corps formé est un chlorure de radical acide :



et le chlore ensuite, portant son action sur l'hydrogène du radical acide, donne des dérivés chlorés de ce chlorure :



M. Wurtz a montré qu'il en est ainsi de l'aldéhyde

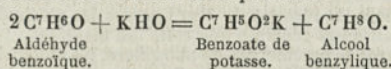


acétique et que le chlorure d'acétyle bichloré  $C^2HCl^2O$ . Cl est différent du chloral qu'on obtient en traitant l'alcool absolu par le chlore; le chloral serait l'hydrure de trichloracétyle  $C^2Cl^3O.H$ .

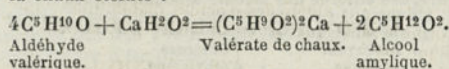
Avec l'aldéhyde benzoïque, le chlore donne du chlorure de benzoyle; mais avec l'aldéhyde butyrique, il fournit de l'hydrure de chlorobutyryle différent du chlorure de butyryle.

Les métaux alcalins dégagent de l'hydrogène et s'y substituent: le potassium forme avec l'hydrure d'acétyle un sel blanc qu'on a considéré comme une aldéhyde dont un atome d'hydrogène serait remplacé par du potassium; mais cette réaction est encore mal connue. Avec l'aldéhyde valérique et le sodium, M. Borodine a eu une réaction très-complexe dans laquelle il ne paraît pas s'être formé de valérylure de sodium.

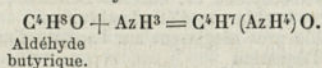
La potasse alcoolique résinifie certaines aldéhydes de la série grasse, en même temps qu'il se forme le sel de potasse de l'acide correspondant. Dans la série aromatique, il y a production de l'acide et de l'alcool correspondants:



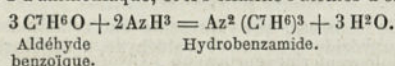
Les aldéhydes de la série grasse se comportent de la même manière quand on les chauffe avec de la chaux éteinte:



Avec l'ammoniaque, elles se combinent en donnant un aldéhyde d'ammonium:

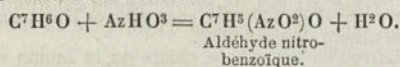


Dans la série aromatique, la réaction est différente; elle a lieu entre 3 molécules de l'aldéhyde et 2 d'ammoniaque, et il s'élimine 3 atomes d'eau:

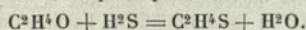


Avec les acides étendus, ces dérivés s'hydratent et régénèrent les aldéhydes; avec les alcalis, ils subissent une transformation moléculaire qui les change en alcalis isomères.

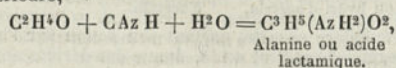
L'action de l'acide nitrique est également différente dans la série grasse et la série aromatique. Il change les aldéhydes de la première série en acides, en leur cédant un atome d'oxygène; avec les aldéhydes aromatiques, il donne des produits de substitution nitrés:



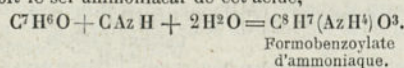
L'acide sulfhydrique enlève l'oxygène des aldéhydes et le remplace par du soufre:



Quand on fait réagir l'acide cyanhydrique et l'eau sur une aldéhyde en présence de l'acide chlorhydrique, il y a fixation des deux premiers, et il se forme, soit une amide d'un acide biatomique et monobasique appartenant à la série supérieure,



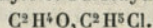
soit le sel ammoniacal de cet acide,



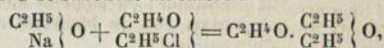
Dans la série  $C^8H^{20}O$ , on obtient l'amide; dans

la série aromatique, c'est le sel ammoniacal qui se forme.

Lorsqu'on traite un mélange d'alcool absolu et d'aldéhyde par un courant d'acide chlorhydrique, on obtient un corps qui représente un composé de chlorure d'éthyle et d'aldéhyde:

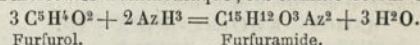


En le chauffant avec l'éthylate de soude, le groupe  $C^2H^5O$  se substitue au chlore:

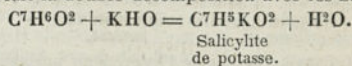


et reproduit le composé connu sous le nom d'acétal: combinaison d'éther éthylique et d'aldéhyde, analogue à la combinaison que celle-ci forme avec l'acide acétique anhydre. Les acétals ne se forment que dans la série grasse; les aldéhydes de la série aromatique ne se combinent pas dans les mêmes circonstances.

Tout ce que nous venons de dire s'applique aux aldéhydes dérivées des alcools monoatomiques. Celles qui sont dérivées des alcools polyatomiques sont peu nombreuses et leur histoire laisse encore beaucoup de points à éclaircir. Ce sont l'aldéhyde salicylique  $C^7H^6O^2$ , l'aldéhyde anisique  $C^8H^8O^2$ , le furfural  $C^5H^4O^2$  et l'aldéhyde phtalique  $C^8H^6O^2$ . Toutes les trois fixent de l'oxygène pour se transformer en leurs acides correspondants. Les deux premières s'obtiennent soit par la méthode de Piria, soit par l'oxydation de leurs alcools. Elles régénèrent ceux-ci par l'action de l'hydrogène naissant; elles se combinent avec les bisulfites. Le furfural, qu'on obtient en oxydant le son par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique, est mal connu; il n'a pas été reproduit par la distillation d'un mélange de pyromucate et de formiate de chaux, et on n'a pu préparer son alcool par l'hydrogène naissant; on ne sait s'il se combine avec les bisulfites. Ces trois aldéhydes se comportent avec l'ammoniaque comme les aldéhydes de la série aromatique. La réaction a lieu entre 3 molécules de l'aldéhyde, 2 molécules d'ammoniaque; il s'élimine trois  $H^2O$ :



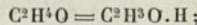
De plus, l'aldéhyde salicylique la mieux étudiée des trois fait la double décomposition avec les bases:



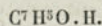
Enfin, on a considéré le glyoxal  $C^2H^2O^2$  comme une aldéhyde dérivant du glycol par enlèvement de  $H^2$ . Il est évident qu'on n'en peut rien conclure pour l'histoire générale des aldéhydes de glycols, puisque ce composé a été obtenu non avec le glycol, mais avec l'alcool ordinaire. Quant à l'aldéhyde phtalique, son histoire n'est pas encore connue.

CONSTITUTION DES ALDÉHYDES ET FORMULES RATIONNELLES. — On a employé diverses formules rationnelles pour représenter tel ou tel ordre de réactions des aldéhydes.

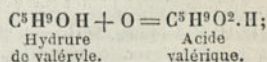
On les a considérées comme des hydrures de radicaux acides; l'aldéhyde acétique est l'hydrure d'acétyle



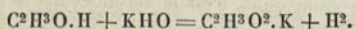
l'aldéhyde benzoïque  $C^7H^6O$  est l'hydrure de benzoyle



A l'appui de ces formules, on a un grand nombre de réactions: 1° Transformation des aldéhydes en acides par oxydation directe ou action de la potasse fondue:

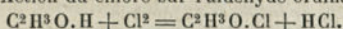






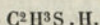
Hydrure d'acétyle. Acétate de potasse.

2° Action du chlore sur l'aldéhyde ordinaire :



Chlorure d'acétyle.

L'action de l'acide sulfurique se représente aussi bien avec cette formule qu'avec toute autre, l'aldéhyde sulfurée  $C^2H^3S$  étant l'hydrure de sulfacétyle



Pour la fixation de l'hydrogène naissant sur les aldéhydes, on les a représentées comme les hydrates d'un radical non saturé; l'aldéhyde acétique devient



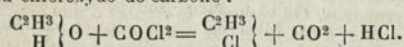
l'aldéhyde butyrique



l'aldéhyde benzoïque



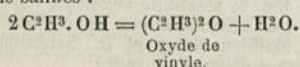
Cette formule explique des réactions observées seulement avec l'aldéhyde acétique : 1° Action du chloroxyde de carbone :



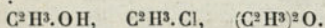
Hydrate de vinyle ou d'acétène.

Chloracétène.

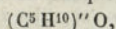
2° Élimination de 1 molécule d'eau par 2 molécules d'aldéhyde, sous l'influence de certaines solutions salines :



On remarque en effet entre l'aldéhyde, le chloracétène et cet oxyde de vinyle, les mêmes relations qu'entre l'alcool, le chlorure d'éthyle et l'éther :

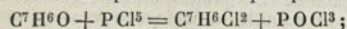


Enfin, en considérant les aldéhydes comme l'oxyde d'un radical diatomique, non isolé, tel est



oxyde d'amylidène ou aldéhyde valérique, isomère de l'oxyde d'amylène, on conçoit :

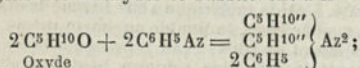
1° L'action du perchlore de phosphore.



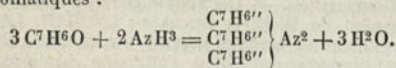
Oxyde de benzylidène.

Chlorure de benzylidène (chloro-benzol).

2° L'action de l'aniline, où le carbone et l'hydrogène des aldéhydes se substituent à  $H^2$  :

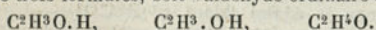


3° L'action de l'ammoniaque sur les aldéhydes aromatiques :



Hydrobenzamide.

En résumé, suivant l'ordre de dédoublements que l'on considère, on peut écrire les aldéhydes avec trois formules, soit l'aldéhyde ordinaire :

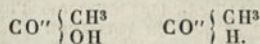


Hydrure d'acétyle. Hydrate d'acétène.

Oxyde d'éthylidène.

Ces formules ne servent qu'à montrer comment tendent à se séparer les atomes dans les dédoublements de la molécule.

Quant à leur constitution, elle est la même que celle des acides. Un acide monobasique représente du carbonyle,  $CO$  diatomique, dont les deux atomicités vacantes sont saturées, l'une par un radical hydrocarboné, l'autre par de l'oxydride,  $OH$ . Remplaçons l'oxydride par un atome d'hydrogène, nous aurons la formule de constitution des aldéhydes :



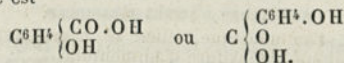
Acide acétique. Aldéhyde acétique.

Rapportée au type du carbone tétratomique, les aldéhydes sont représentées par la formule suivante

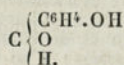


$R'$  étant un radical alcoolique quelconque. On voit que dans les aldéhydes comme dans les acides l'oxygène est attaché au carbone par ses deux centres d'attraction. Cette formule, proposée par M. Lieben, suffit à différencier les aldéhydes de leurs isomères, et rend compte de toutes leurs réactions.

Quant aux aldéhydes d'acides diatomiques, une formule analogue leur convient. L'acide salicylique est



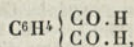
Il est moitié acide, moitié phénol, de même que l'acide lactique est moitié acide, moitié alcool. Si l'on remplace l'oxydride acide  $OH$  de l'acide salicylique par  $H$ , on a l'aldéhyde salicylique



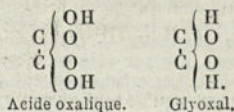
Elle renferme encore un oxydride, mais un oxydride phénique. Elle remplit donc une fonction mixte, elle est moitié phénol et moitié aldéhyde; dans la plupart de ses réactions, elle se comporte comme une aldéhyde; mais l'oxydride phénique pouvant se combiner avec les bases, l'aldéhyde salicylique fait la double décomposition avec celles-ci pour donner naissance aux salicylures. Cette réaction n'est pas celle d'une aldéhyde; elle lui appartient en vertu de l'oxydride phénique qu'elle renferme. Cette aldéhyde ne diffère des aldéhydes ordinaires que par la substitution d'un oxydride à un atome d'hydrogène du radical hydrocarboné.

L'aldéhyde anisique est un dérivé méthylé de l'aldéhyde paraoxybenzoïque, isomère de la précédente et encore inconnue.

Une seule aldéhyde d'acide dibasique a été découverte; c'est l'aldéhyde phtalique



dérivant de l'acide phtalique par substitution de deux atomes d'hydrogène aux deux oxydrides. La formule précédente montre la constitution de ces sortes d'aldéhydes : le glyoxal produit d'oxydation de l'alcool paraît avoir la même constitution et correspondre à l'acide oxalique :





## LISTE DES ALDÉHYDES CONNUES.

## ALDÉHYDES D'ACIDES MONOBASIQUES.

## Série des acides gras.

Aldéhyde acétique.....	C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> O
— propionique.....	C <sup>3</sup> H <sup>6</sup> O
— butyrique.....	C <sup>4</sup> H <sup>8</sup> O
— valérique.....	C <sup>5</sup> H <sup>10</sup> O
— caproïque.....	C <sup>6</sup> H <sup>12</sup> O
— œnanthylrique.....	C <sup>7</sup> H <sup>14</sup> O
— caprylique.....	C <sup>8</sup> H <sup>16</sup> O

## Série de l'acide acrylique.

Aldéhyde acrylique ou acroléine..	C <sup>3</sup> H <sup>4</sup> O
-----------------------------------	---------------------------------

## Série de l'acide benzoïque et de ses homologues.

Aldéhyde benzoïque.....	C <sup>7</sup> H <sup>6</sup> O <sup>2</sup>
— toluïque.....	C <sup>8</sup> H <sup>8</sup> O
— cuminique.....	C <sup>10</sup> H <sup>12</sup> O
— syccocérylique.....	C <sup>18</sup> H <sup>28</sup> O

## ALDÉHYDES D'ACIDES DIATOMIQUES ET MONOBASIQUES.

Furfuroul ou aldéhyde pyromucique.	C <sup>5</sup> H <sup>4</sup> O <sup>2</sup>
Aldéhyde salicylique.....	C <sup>7</sup> H <sup>6</sup> O <sup>2</sup>
— anisique ou aldéhyde paraoxybenzoïque méthylée.....	C <sup>7</sup> H <sup>5</sup> (CH <sup>3</sup> )O <sup>2</sup>

## ALDÉHYDES D'ACIDES DIBASIQUES.

Glyoxal?.....	C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> O <sup>2</sup>
Aldéhyde phtalique.....	C <sup>8</sup> H <sup>6</sup> O <sup>2</sup>

E. G.

**ALEMBROTH (SEL).** — Le sel alembroth, sel de science ou de sagesse, est un chlorure double de mercure et d'ammonium. On l'obtient en mélangeant exactement parties égales de chlorure d'ammonium et de chlorure mercurique, tous deux porphyrisés : il se forme le chlorure HgCl<sup>2</sup>, AzH<sup>4</sup>Cl, avec un excès de sel ammoniac. Le sel alembroth s'emploie pour bains, de préférence au sublimé, parce qu'il est beaucoup plus soluble dans l'eau.

**ALEXANDRITE (Min.).** — Variété de cymophane d'un beau vert, coloré par un peu d'oxyde de chrome; venant des monts Oural.

**ALGAROTH (POUDRE D').** — On donne ce nom à l'oxychlorure d'antimoine. Employée autrefois comme vomitive, la poudre d'algaroth n'est plus usitée que pour la préparation de l'émétique.

**ALGÉRITE (Min.).** — Silicate d'alumine et de potasse, espèce probablement altérée que sa forme rapproche de la Wernerite.

**ALGODONITE (Min.).** [Field, *Chem. Soc.*, 289]. — Arséniate de cuivre argentifère Cu<sup>12</sup>As<sup>2</sup>, renfermant moitié moins d'arsenic que la Domeykite, des mines d'argent d'Algodon près de Coquimbo (Chili). Petites masses d'un blanc d'argent, recouvertes de cuivre oxydulé. Cassure granulaire.

**ALISONITE (Min.).** — M. Field a donné ce nom à un minéral compacte d'un bleu d'indigo, trouvé dans la mine de Nusia-Grande, près de Coquimbo. Dureté = 2,5-3. Densité = 6,10.

Cette substance renferme, d'après lui : Cuivre 53,6. Plomb 28,2. Soufre 17,1. = 98,8.

**ALIZARINE.** [Syn. *Acide alizarique.*] — Matière colorante de la garance. Elle a été découverte en 1826 par Robiquet et Colin [*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXXIV, p. 225].

**Propriétés physiques.** — L'alizarine cristallise très-facilement, soit par voie de dissolution, soit par sublimation. Les cristaux offrent deux formes distinctes suivant qu'ils sont ou non hydratés. Les

premiers s'obtiennent par l'évaporation lente d'une solution éthérée; ils ont l'apparence de plaques ou d'écaillés micacées d'un jaune doré, assez semblables à l'or mussif. Les cristaux anhydres ont la forme d'aiguilles brillantes, prismatiques, terminées par des biseaux aigus; elles sont longues et minces, d'une couleur rouge tirant plus ou moins sur le jaune, suivant leur épaisseur et les conditions dans lesquelles la cristallisation est effectuée. Ainsi l'alizarine déposée pendant le refroidissement d'une solution acétique bouillante est tout à fait jaune. On produit les aiguilles anhydres : 1° par sublimation; 2° par cristallisation dans l'alcool à 86° centésimaux, ou dans l'eau surchauffée à 250°.

L'alizarine fond vers 215°, et se sublime à une température comprise entre 215° et 240°; mais elle peut déjà se vaporiser et se condenser en cristaux à 100°, lorsqu'elle est maintenue longtemps à cette température. Un courant d'air ou de vapeur d'eau favorise le phénomène.

Pour sublimer l'alizarine sans en décomposer de trop fortes proportions, il convient d'éviter l'emploi de grandes masses. La méthode la plus avantageuse, à mon avis, consiste à étaler quelques décigrammes de produit (alizarine impure, extrait alcoolique de garance, ou toute autre substance riche en matière colorante), au fond d'un creuset en porcelaine de la contenance de 50 grammes. On recouvre le creuset d'une feuille de papier à filtrer et de son couvercle, et l'on en chauffe le fond à 250°, au bain de sable. Au bout d'une demi-heure, et, après refroidissement, on trouve l'intérieur du vase rempli d'un lacs de longues et belles aiguilles.

L'eau froide ne dissout que des quantités insignifiantes d'alizarine, en se colorant en jaune; à partir de 150° la solubilité augmente rapidement. D'après les déterminations approximatives de MM. E. Mathieu-Plessy et P. Schützenberger, 100 grammes d'eau dissolvent :

A 100°.....	0 <sup>gr</sup> 034 d'alizarine.
A 150°.....	0 035 —
A 200°.....	0 820 —
A 225°.....	1 700 —
A 250°.....	3 160 —

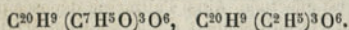
[*Compt. rend. de l'Acad.*, t. XLIII, p. 167.]

Par le refroidissement, l'alizarine dissoute se sépare sous forme d'aiguilles anhydres. La solubilité dans l'alcool n'est pas exactement déterminée; elle n'est pas considérable à la température ordinaire. Les solutions faites à l'ébullition sont jaunes, si le produit est pur, et laissent déposer des aiguilles anhydres souvent très-belles. L'alizarine se dissout facilement, surtout à chaud, dans l'éther, l'esprit de bois, la benzine, les huiles de goudron, l'huile de pétrole, l'essence de térébenthine, le sulfure de carbone (peu), la glycérine, les acides acétiques anhydre et monohydraté. L'acide sulfurique à 66° Baumé la dissout sans modification, le liquide supporte même une température de 200°; l'eau reprécipite la matière colorante intacte. Une solution bouillante d'alun dissout l'alizarine en petites proportions; par le refroidissement presque tout se sépare de nouveau en flocons jaune rougeâtre.

**Composition.** — On adopte généralement l'expression de Wolff et Strecker : C<sup>10</sup>H<sup>6</sup>O<sup>3</sup>. Cette formule rend compte, jusqu'à un certain point, des rapports qui lient l'alizarine au groupe naphthalique. Comme les agents oxydants la transforment en un mélange d'acides phtalique et oxalique, Laurent avait supposé que l'alizarine représente l'acide oxynaphthalique, dont il avait obtenu le dérivé chloré (C<sup>10</sup>H<sup>5</sup>ClO<sup>3</sup>). — L'expérience n'a pas donné raison à cette manière de voir. L'expression C<sup>10</sup>H<sup>6</sup>O<sup>3</sup>, qui concorde très-bien avec



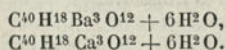
les résultats analytiques, devra probablement être doublée, pour représenter le véritable poids moléculaire de ce corps. En effet, d'après les recherches de M. Schützenberger, la purpurine, si voisine de l'alizarine, a pour formule  $C^{20}H^{12}O^7$  [Bull. de la Soc. industr. de Mulhouse, t. XXXIV, p. 70]; il est assez naturel d'admettre que l'alizarine contient la même quantité de carbone  $C^{20}H^{12}O^6$ . D'un autre côté, l'analyse d'un dérivé benzoïque et d'un dérivé éthylique conduit aux expressions :



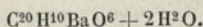
Enfin l'étude de divers alizarates tend à leur faire attribuer la formule générale  $C^{20}H^9M^3O^6$ .

**Propriétés chimiques.** — L'alizarine se décompose à une température peu élevée au-dessus de son point de sublimation, vers 300°. Elle se comporte avec les bases comme un acide faible, susceptible de se combiner avec elles. Avec les alcalis elle forme des sels très-solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. La teinte des solutions aqueuses des alizarates alcalins est d'un très-beau bleu violacé (distinction d'avec la purpurine qui fournit des solutions alcalines pourpres).

On obtient facilement un alizarate de soude cristallisé, en versant une solution alcoolique de soude dans une solution alcoolique d'alizarine et en ajoutant de l'éther. Le sel se sépare en fines aiguilles très-foncées, presque noires. Les terres alcalines, les terres et les oxydes métalliques donnent des combinaisons insolubles diversement colorées, soit en violet, soit en rose, en noir, ou en noir. Ainsi les laques d'alumine sont rouges ou roses, celles de peroxyde hydraté de fer sont violettes, lilas ou noires. On les prépare par combinaison directe ou par voie de double échange. MM. Wolff et Strecker ont analysé les précipités obtenus par les chlorures de baryum et de calcium dans une solution ammoniacale d'alizarine, et leur assignent les formules :



En saturant une solution alcoolique d'alizarine par l'eau de baryte et en enlevant l'excès de baryte par des lavages faits à l'abri de l'air, puis l'excès d'alizarine par de l'alcool bouillant, ces chimistes ont obtenu un composé de la formule

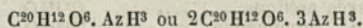


Le composé plombique, étudié par Schunck (précipité violet formé par l'acétate neutre de plomb dans une solution ammoniacale d'alizarine), contient  $C^{40}H^{18}Pb^3O^{12} + H^2O$ .

Les carbonates, phosphates, pyrophosphates, borates, silicates, oléates alcalins, et en général tous les sels qui exercent sur le papier de tournesol une réaction alcaline, dissolvent l'alizarine, surtout à chaud, avec une coloration rouge violacé, en lui cédant une partie de leur base.

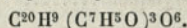
**L'ammoniaque caustique**, en solution aqueuse, exerce sur l'alizarine une action remarquable. Au début, la solution est bleu violacé et précipite, par les acides, des flocons jaunes d'alizarine intacte; mais si l'on conserve pendant quelques semaines la liqueur à l'abri de l'air, ou si on la chauffe en vase clos, à 100°, durant quelques heures, les acides en séparent des flocons violet foncé, renfermant les éléments de l'alizarine et de l'ammoniaque unis d'une manière stable. *L'alizaramide* ou *alizaréine* ainsi formée est violet rougeâtre en pâte humide, et presque noire à l'état sec. Elle est sensiblement soluble dans l'eau bouillante, soluble à froid dans l'alcool même étendu, qu'elle colore en rouge violacé, soluble dans l'éther. Par l'évaporation spontanée de ses

solutions alcooliques, elle se dépose sous forme d'une poudre cristalline. Chauffée sur une lame de platine, elle brûle sans donner de sublimé. Elle teint la laine en lilas, sans mordant; le coton mordancé en alumine se colore en rouge violacé. La composition de ce corps paraît être représentée par les formules :

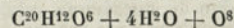


**Dérivé éthylique.** — L'alizarate de soude cristallisé, chauffé en vase clos, à 120°, avec un excès d'iode d'éthyle, donne de l'iode de sodium, et un dérivé éthylique jaune clair, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, dont la formule probable est  $C^{20}H^9(C^2H^3)^3O^6$ .

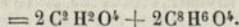
**Dérivé benzoïque.** — Le chlorure de benzoïle réagit à 190° sur l'alizarine, avec dégagement d'acide chlorhydrique. Il se forme un composé jaune, insoluble dans l'eau, soluble et cristallisable dans l'alcool; insoluble à froid dans l'ammoniaque et les alcalis caustiques, mais saponifiable à 100°. La composition de l'alizarine benzoïque est exprimée par la formule



L'alizarine est assez sensible à l'action des *oxydants*. L'acide nitrique, le perchlorure de fer, etc., la convertissent en acides phtalique et oxalique :



Alizarine.

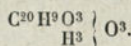


Ac. oxalique. Ac. phtalique.

Cette réaction constitue le seul lien de parenté réel qui relie l'alizarine au groupe naphthalique.

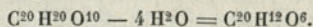
**Action des réducteurs.** — L'hydrogène naissant décolore une solution alcoolique d'alizarine. Une solution alcaline de matière colorante chauffée avec du protoxyde d'étain ou de l'aldéhyde perd sa belle teinte bleue et passe au rouge orangé; les acides séparent ensuite des flocons jaunes. On n'a pas encore étudié les produits de cette réaction.

L'étude chimique de l'alizarine est encore trop incomplète pour qu'il soit possible de se prononcer sur sa constitution moléculaire. Son action sur les bases et la composition des dérivés benzoïques et éthyliques tendent à en faire un acide faible tribasique ou triatomique :



Comme elle n'est nullement modifiée, même à 200°, par l'anhydride acétique, mais par les chlorures d'acides, on peut la considérer comme faisant fonction de phénol.

**État naturel.** — L'alizarine n'a pu encore être obtenue par voie de synthèse. Elle se trouve toute formée dans la racine de garance et de quelques autres rubiacées exotiques (Chayaver-Munget-Nona-Hatchrout-Ououngkoudou). D'après Anderson, l'acide opianique (formé aux dépens de la narcotine) se transforme en alizarine, en perdant les éléments de l'eau, sous l'influence de l'anhydride phosphorique.



Ac. opianique.

Alizarine.

Suivant Rochleder, la morindone dérivée de la morindine, par distillation sèche, est identique avec l'alizarine. Stenhouse a confirmé cette manière de voir. D'après lui, l'alizarine extraite du *Morinda acutifolia* n'est pas accompagnée de purpurine, et la racine du *morinda* est la meilleure source pour se procurer de l'alizarine pure [Journ. of the Chem. Soc., 2<sup>e</sup> série, t. II, p. 233; et Bull. de la Soc. chim., 1866, t. VI, p. 137]. Stein n'ad-



met pas cette identité de l'alizarine et de la morindone [Journ. für prakt. Chem., t. XXVII, p. 234, et Bull. de la Soc. chim., 1867, t. VII, p. 434].

Dans la racine fraîche de garance, l'alizarine ne préexiste pas en liberté; elle se trouve engagée dans une combinaison gluco-sique, soluble dans l'eau (*rubian* de Schunck, acide *rubérythrique* de Rochleder), facile à dédoubler par l'action des acides, des alcalis ou de certains ferments solubles contenus dans la garance (érythrozyme). Dans la garance moulue et ancienne du commerce, cette décomposition du glucoside colorant est déjà en grande partie effectuée.

**Préparation.** — Le procédé le plus avantageux pour la préparation de l'alizarine est celui qu'a publié M. E. Kopp. La garance d'Alsace récemment récoltée est grossièrement moulue, puis épuisée par de l'eau chargée d'acide sulfureux. On dissout ainsi les glucosides colorants. L'acide sulfureux a pour but d'empêcher leur prompt dédoublement, sous l'influence des ferments de la garance. Le liquide jaune-orangé, additionné d'acide chlorhydrique, est porté à 50° ou 60°; à cette température, il se sépare des flocons rouges de purpurine (mélange de purpurine avec deux autres principes analogues). Le liquide clair, filtré ou décanté, étant porté à l'ébullition, se trouble de nouveau et fournit un dépôt vert foncé (alzarine verte du commerce); celui-ci est un mélange d'alizarine et d'une substance verte spéciale. Pour extraire l'alizarine jaune de ce mélange, on peut se servir de l'action dissolvante de l'alcool, de l'esprit de bois, de l'éther, ou mieux des huiles minérales bouillant à 150° environ. Ces liquides ne se chargent pas du principe vert.

M. Kopp fait bouillir l'alizarine verte avec de l'huile de schiste dans des vases métalliques hauts et étroits. La matière verte se réunit rapidement au fond; le liquide rouge décanté est agité, après refroidissement, avec une lessive de soude qui lui enlève toute l'alizarine en se colorant en bleu violacé. On sépare la couche aqueuse de l'huile surnageante, et on la précipite par un acide (chlorhydrique ou sulfurique); l'alizarine se dépose sous forme de flocons cristallins jaunes, qu'une simple sublimation faite avec les précautions indiquées ci-dessus purifie complètement.

La sublimation suivie d'une cristallisation dans l'alcool fort permet de se procurer assez facilement de l'alizarine, si l'on a soin d'opérer sur des produits déjà concentrés, tels qu'extraits alcooliques ou méthyliques de garancine. Dans ce cas, la surchauffe avec l'eau à 250° fournit aussi un moyen commode de préparation. On introduit une dizaine de grammes d'extrait de garancine dans un cylindre en cuivre assez résistant et susceptible d'être hermétiquement fermé, on ajoute 100 à 200 grammes d'eau et l'on chauffe au bain d'huile à 260°, pendant un quart d'heure. Après refroidissement, on trouve l'intérieur du liquide rempli de longues et belles aiguilles jaune rougeâtre.

Les procédés de Robiquet et Colin [Ann. de Chim. et de Phys., t. XXXIX, p. 225], de Runge [Journ. für prakt. Chem., t. V, p. 373], de Debus [Ann. der Chem. u. Pharm., t. LXVI, p. 351], de Higgin [Journ. für prakt. Chem., t. XLVI, p. 1], de Schunck [Ann. der Chem. u. Pharm., t. LXVI, p. 175], de Rochleder [Journ. für prakt. Chem., t. LVI, p. 85], de Wolff et Strecker [Ann. der Chem. u. Pharm., t. LXXV, p. 1], sont beaucoup moins avantageux et ne méritent plus d'être recommandés.

**Usages.** — L'alizarine représente la principale matière colorante de la garance. En raison de ses tendances acides et de la propriété de s'unir à divers oxydes, pour donner des laques colorées,

notamment avec l'alumine et l'hydrate de peroxyde de fer, elle entre dans la composition des couleurs garancées et des laques de garance. En épuisant un tissu teint en garance et avivé (rouge d'Andrinople, rouges et roses garancés ordinaires) par de l'alcool bouillant aiguisé avec de l'acide sulfurique, il est facile de s'assurer que la laque colorée est presque essentiellement formée d'une combinaison d'alizarine avec le mordant minéral.

L'alizarine pure teint les mordants d'alumine en rouge et en rose; ces nuances sont très-solides à la lumière; elles résistent au savon bouillant et à un passage en acide nitrique faible. Après ces opérations, dont l'ensemble constitue l'avivage des tissus garancés, les couleurs fournies par l'alizarine offrent une teinte rouge très-vive, ou rose légèrement pourprée. Les mordants de fer se teignent en noir et en violet, également très-solides. L'alizarine pure a un pouvoir tinctorial égal à environ 90 fois celui d'une bonne garance. La teinture ne devient sensible que vers 70°, température à laquelle la matière colorante commence à se dissoudre en proportions sensibles.

Les formes sous lesquelles l'alizarine est employée dans l'industrie des toiles peintes sont: la garance moulue, la garance lavée ou fleur, la garancine, l'alizarine commerciale, l'alizarine verte et l'alizarine jaune de M. Kopp, divers extraits. On la fixe généralement par voie de teinture sur tissus mordancés, quelquefois par impression, en employant des produits riches.

**Caractères distinctifs.** — L'alizarine libre se reconnaît le mieux: 1° aux fumées jaunes, avec formation d'un sublimé d'aiguilles jaunes, qu'elle donne lorsqu'on la chauffe avec précaution sur une lame de platine; 2° à la couleur bleu violacé de sa solution ammoniacale; 3° à la manière dont elle teint un tissu imprimé en oxydes de fer et d'aluminium; 4° à son inaltérabilité sous l'influence de l'acide sulfurique concentré.

Voir, pour plus de détails, l'article GARANCE (matières colorantes de la).

P. S.

**ALIZITE** (Min.). — Silicate hydraté de nickel avec un peu de magnésie et de fer, d'un vert pomme, happant à la langue. Rapports d'oxygène dans:  $H^2O, RO, SiO_2 = 1 : 2 : 6$  (Schmidt). Densité, 1,45. Infusible au chalumeau; avec le carbonate de soude sur le charbon, elle donne du nickel métallique.

**ALLAGITE.** — Variété altérée de Rhodonite.

**ALLANITE** (Min.). [Syn. *Cérine*, *Orthite*, *Bagrionite*, *Uralorthite*, *Bucklandite*.] Silicate d'alumine, de fer, de cérium (et des autres métaux congénères) et de chaux. Quelques-uns (orthites) renferment de l'eau et des matières volatiles en quantité plus ou moins considérable. Les rapports les plus probables de l'oxygène dans:  $RO, R^2O_3, SiO_2$ , sont 1 : 1 : 2.

Prismes clinorhombiques, ou masses noires d'un éclat vitreux, se trouvant dans les roches feldspathiques du Groënland, de Norvège et de l'Oural.

**Caractères.** — Quelques variétés font gelée avec les acides; d'autres sont imparfaitement décomposées. Au chalumeau, fond en verre noir. Avec la soude, donne la réaction du manganèse. Durété, 4-6. Poussière d'un gris-brun ou verdâtre. Densité, 3,1-4,2.

Une partie des cristaux est sans action sur la lumière polarisée et, par suite, probablement pseudomorphique.

Forme cristalline très-voisine de celle de l'épidote. Prisme clinorhombique  $mm = 70^\circ$  environ,  $ph^1 = 116^\circ$ ,  $d^{1/2}m = 156^\circ, 45$ .

Civage indistinct  $p$  et  $h^1$ .

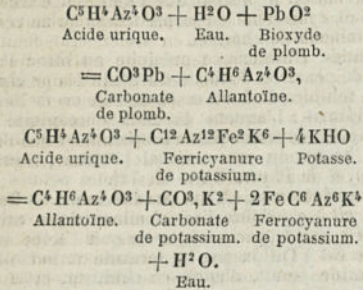
F. et S.

**ALLANTOÏNE** [Syn. *Acide allantoinique*],

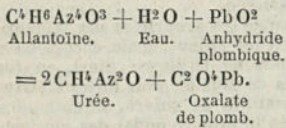
$C^4 H^6 Az^4 O_8$ .



L'allantoïne a été découverte par Vauquelin et Buniva dans l'eau de l'amnios de la vache [Vauquelin et Buniva, *Ann. de Chim.*, t. XXXIII, p. 269]. Plus tard, Lassaigue l'a retirée du liquide allantoïque de la vache et en a décrit quelques propriétés [Lassaigue, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (2), t. XVII, p. 301]. Plus tard enfin, Wöhler l'a retirée de l'urine des veaux [Wöhler, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LXX, p. 220]. L'allantoïne se forme artificiellement lorsqu'on chauffe de l'acide urique avec de l'eau et du peroxyde de plomb [Liebig et Wöhler, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. XXVI, p. 244] ou lorsqu'on fait agir sur cet acide un mélange de ferricyanure de potassium et de potasse caustique [Schlieper, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LXVII, p. 216].



**Préparation.**— 1° Pour préparer l'allantoïne, au moyen de l'acide urique, on délaye cet acide dans l'eau de manière à en faire une bouillie claire, qu'on porte à l'ébullition, et à laquelle on ajoute ensuite du peroxyde de plomb par petites portions successives. Il se produit aussitôt une vive réaction qui s'accompagne d'un abondant dégagement d'anhydride carbonique, la masse s'épaissit et le peroxyde de plomb se décolore. On continue les additions de cet oxyde jusqu'à ce que la masse en conserve légèrement la couleur, et l'on renouvelle l'eau à mesure qu'elle s'évapore. On filtre ensuite à chaud et on abandonne la liqueur au refroidissement; il s'y dépose alors une grande quantité de cristaux d'allantoïne que l'on recueille sur un filtre. L'eau mère donne, si on la concentre, de nouveaux cristaux d'allantoïne, et finalement des cristaux d'urée. Le précipité blanc, resté sur le filtre, est en grande partie composé d'oxalate de plomb. Cet oxalate est le résultat d'une réaction secondaire. On a, en effet :



C'est probablement à une décomposition de l'oxalate de plomb qu'il faut attribuer l'abondant dégagement d'anhydride carbonique que l'on observe dans la préparation de l'allantoïne et dont les équations précédentes ne rendent pas compte.

2° Pour extraire l'allantoïne des eaux de l'amnios ou de l'allantoïde, on les évapore jusqu'au quart de leur volume, puis on les abandonne à elles-mêmes; par le refroidissement elles déposent des cristaux que l'on purifie en les redissolvant dans l'eau bouillante et décolorant leur solution par du charbon animal.

3° L'extraction de l'allantoïne de l'urine de veau se fait d'une manière analogue. On évapore cette urine à consistance sirupeuse. Après plusieurs jours on recueille sur un filtre le précipité cristallin qui s'est formé et qui renferme un mélange de phosphate de magnésium et d'urate de

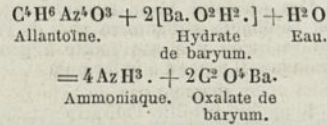
magnésium, le tout souillé par une substance gélatineuse. Ce précipité est lavé avec un peu d'eau froide, puis traité par l'eau bouillante et le noir animal. La liqueur filtrée abandonne des cristaux d'allantoïne en se refroidissant. Il est bon de l'additionner, pendant qu'elle est chaude, de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, pour éviter que du phosphate magnésique ne se dépose avec l'allantoïne.

**Propriétés.**— L'allantoïne cristallise en prismes brillants, incolores et d'un aspect vitreux, qui appartient au système clinorhombique (forme dominante) : *m, p, h, a*. Inclinaison des faces, *m* ; *m*, dans le plan de la diagonale oblique et de l'axe principal, = 65° 27' ; *p* ; *m* = 88° 14' ; *a* ; *m* = 69° 17' ; clivage parallèle à *a* [Dauber, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LXXI, p. 68].

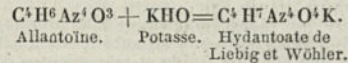
L'eau dissout 1/160 de ses poids d'allantoïne à froid et une proportion beaucoup plus considérable à chaud. Ces solutions sont insipides et sans action sur les couleurs végétales.

Chauffée dans une petite cornue, l'allantoïne ne fond pas, mais noircit et se décompose en fournissant beaucoup de carbonate et de cyanure d'ammonium, une huile particulière et un charbon léger.

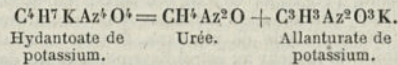
Bouillie avec de l'eau de baryte, l'allantoïne donne lieu à un dégagement d'ammoniaque et à une précipitation d'oxalate de baryum :



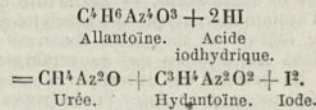
Dissoute dans une solution concentrée de potasse caustique, l'allantoïne donne une liqueur qui, au bout de quelques jours, renferme le sel d'un acide particulier répondant à la formule  $\text{C}^4\text{H}^8\text{Az}^3\text{O}^4$ , que MM. Liebig et Wöhler ont appelé acide hydantoïque, mais qui diffère, par sa composition, du véritable acide hydantoïque étudié par Beyer :



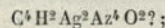
Par une action ultérieure de la potasse, l'hydantoate formé d'abord se résout en urée et allanturate de potassium :



Soumise à l'action réductrice de l'acide iodydrique, l'allantoïne se transforme en un corps qui renferme un atome d'oxygène de moins que l'acide allanturique, l'hydantoïne :



[Beyer, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXVIII, p. 178 (nouv. sér. t. XLI). — *Répert. de Chim. pure*, 1861, p. 405]. Traitée par l'eau et l'amalgame de sodium, elle se transforme en un corps nouveau  $\text{C}^4\text{H}^6\text{Az}^2\text{O}^2$ , qui en diffère par un atome d'oxygène de moins. Ce corps donne, avec l'azotate d'argent, un précipité de la formule

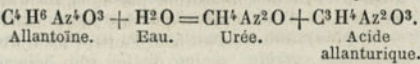


chauffé avec l'eau de baryte, il se détruit avec dégagement d'ammoniaque, formation de carbonate barytique et d'un nouvel acide  $\text{C}^3\text{H}^6\text{Az}^2\text{O}^3$



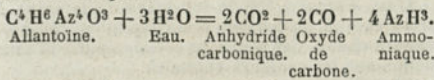
[Strecker et Rheineck, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXXXI, p. 119 (nouv. sér., t. LV); *Bull. de a Soc. chim.*, 1865, t. III, p. 304.]

La solution aqueuse de l'allantoïne, chauffée avec de l'acide chlorhydrique ou azotique, se transforme en urée et en acide allanturique :



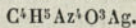
Une transformation analogue se produit sous la seule influence de l'eau à 140°; seulement alors au lieu d'urée on obtient les produits de sa décomposition, c'est-à-dire les éléments du carbonate d'ammonium.

L'acide sulfurique décompose à chaud l'allantoïne en anhydride carbonique, oxyde de carbone et ammoniaque :



Les solutions aqueuses d'allantoïne font, à l'ébullition, la double décomposition avec les oxydes métalliques et donnent naissance à de véritables sels résultant du remplacement d'un atome d'hydrogène par une quantité équivalente de métal. On connaît les allantoates d'argent, de cadmium, de zinc, de plomb et de mercure.

*Allantoate d'argent.* — Ce sel se dépose sous la forme d'un précipité blanc lorsqu'on mêle une solution bouillante d'allantoïne avec de l'azotate d'argent et qu'on y ajoute goutte à goutte de l'ammoniaque. Il répond à la formule



*Allantoate de cadmium,*  $(\text{C}^4\text{H}^5\text{Az}^4\text{O}^3)^2\text{Cd}$ . — Il se produit par l'action d'une solution bouillante d'allantoïne sur l'oxyde de cadmium. Il est insoluble dans l'eau et se décompose vers 100°.

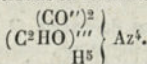
*Allantoate de zinc.* — C'est un sel basique dont la formule est  $(\text{C}^4\text{H}^5\text{Az}^4\text{O}^3)^2\text{Zn}, \text{ZnO}$ .

*Allantoate de plomb,*  $[(\text{C}^4\text{H}^5\text{Az}^4\text{O}^3)^2\text{Pb}]^2\text{PbO}$ . — C'est également un sel basique insoluble dans l'eau [Limpricht, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LXXXVIII, p. 94]

*Allantoates mercuriques.* — L'allantoïne ne précipite pas les solutions du sublimé corrosif; mais dans une solution froide et très-étendue d'azotate mercurique, elle donne un précipité qui renferme  $[(\text{C}^4\text{H}^5\text{Az}^4\text{O}^3)^2\text{Hg}]^2 3\text{HgO}$ . — On obtient un autre allantoate mercurique répondant à la formule  $\{(\text{C}^4\text{H}^5\text{Az}^4\text{O}^3)^2\text{Hg}\}^2 2\text{HgO}$ , en faisant bouillir une solution aqueuse d'allantoïne avec un excès d'oxyde de mercure, filtrant et abandonnant la liqueur au refroidissement. Cette dernière devient laiteuse et laisse bientôt déposer le sel qu'elle renferme sous forme d'une poussière blanche. On a prétendu avoir retiré d'autres composés des eaux mères.

*Dosage de l'allantoïne.* — La facilité avec laquelle l'azotate mercurique est précipité par l'allantoïne fournit un moyen de doser ce dernier corps dans les liquides qui ne renferment pas d'urée. Le procédé est identique à celui dont Liebig fait usage pour doser l'urée (voyez URÉE). On a reconnu par l'expérience que 100<sup>gr</sup> d'allantoïne pure et desséchée exigent pour leur précipitation 172<sup>gr</sup> d'oxyde mercurique, c'est-à-dire que 10<sup>cc</sup> d'une solution filtrée d'azotate mercurique renfermant 770<sup>gr</sup> d'azotate mercurique précipitent 448<sup>gr</sup> d'allantoïne.

CONSTITUTION DE L'ALLANTOÏNE. — M. Beyer considère l'allantoïne comme un biuréide glyoxylique et lui attribue la formule



[Bayer, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXXX. p. 129 (nouv. sér., t. LIV), mai 1864. — *Ann. de Phys. et de Chim.*, (4), t. IV, p. 488.] A. N.

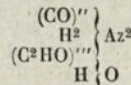
Voyez ACIDE URIQUE (dérivés de l').  
**ALLANTOÏQUE (ACIDE).** — Nom que l'on avait donné d'abord à l'allantoïne. — Voyez ALLANTOÏNE.

**ALLANTURIQUE (ACIDE),**  $\text{C}^3\text{H}^4\text{Az}^2\text{O}^3$ . — Cet acide prend naissance lorsqu'on fait agir l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique dilué sur l'allantoïne ou même lorsqu'on soumet l'allantoïne à la simple action de l'eau à 140° (voyez ALLANTOÏNE); il se produit aussi lorsqu'on oxyde l'acide urique ou l'allantoïne par le peroxyde de plomb.

L'acide allanturique est un corps blanc déliquescent, légèrement acide et presque insoluble dans l'alcool. A la distillation sèche, il donne un produit cyanogéné en même temps qu'un résidu volumineux de charbon.

L'acide allanturique précipite en blanc l'acétate de plomb et l'azotate d'argent. Ces précipités sont solubles dans un excès de l'un ou de l'autre précipitant. L'azotate d'argent ammoniacal est précipité beaucoup plus abondamment que l'azotate neutre du même métal [Pelouze, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. VI, 71].

CONSTITUTION DE L'ACIDE ALLANTURIQUE. — Bayer (*loc. cit.*) considère l'acide allanturique comme étant à l'acide parabanique ce que l'acide dialurique est à l'alloxane. La formule rationnelle de cet acide serait, d'après ce chimiste, celle d'un acide uramique (type urée + eau), dans lequel 3H seraient remplacés par le radical glyoxylyle  $(\text{C}^2\text{HO})^2$  :



Voyez ACIDE URIQUE (dérivés de l'). A. N.

**ALLIAGES.** — On donne ce nom aux produits de l'union (mélange ou combinaison) des métaux entre eux. Les alliages dont le mercure est l'un des constituants s'appellent des *amalgames* (voyez ce mot); il n'en sera pas question ici.

Les métaux eux-mêmes jouent un rôle immense dans l'industrie, mais leur utilité est considérablement accrue par la faculté qu'ils ont de former, en s'unissant les uns aux autres, des composés doués de propriétés spéciales dont ils étaient dénués auparavant. Il y a plus : tel métal sans emploi à l'état isolé devient tout à fait utile quand on l'allie avec un autre; c'est le cas de l'antimoine.

On change les propriétés des métaux, non-seulement en les alliant, mais encore en variant les proportions de l'alliage; ainsi, en fondant des quantités de plus en plus fortes d'étain avec une même quantité de cuivre, on obtiendra successivement le bronze, le métal des cloches, celui des tam-tams et celui des miroirs. Chaque alliage est donc pour les arts un métal nouveau, qui pourra être utile ou inutile suivant ses propriétés physiques ou chimiques. Malheureusement, on ne peut pas déduire a priori de leur composition les qualités dont ils seront doués. Leur nombre possible est illimité, mais il y en a relativement peu qui soient bien connus et employés industriellement.

*Propriétés physiques.* — Les alliages ont les plus grands rapports avec les métaux : comme eux, ils sont brillants, doués de l'éclat métallique, opaques, très-bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité. Ils sont solides, excepté l'alliage de 3 p. de sodium et 1 p. de potassium. Ils ont une couleur propre : ainsi, quoique le cuivre soit rouge et le zinc blanc-bleuté, le laiton est jaune; le bronze d'aluminium est jaune-vermeil,



tandis que ses constituants sont l'un rouge et l'autre blanc.

Regnault a déterminé la chaleur spécifique de 12 alliages, dont 7 se sont trouvés obéir à la loi de Dulong et Petit. — La densité des alliages est tantôt plus grande tantôt plus petite que la densité moyenne des métaux employés. Ce fait montre qu'il y a des métaux qui se dilatent en s'alliant, tandis que d'autres se contractent. Il y a contraction quand on unit l'or avec le zinc, l'étain, le bismuth, l'antimoine ou le cobalt; l'argent avec le zinc, le plomb, l'étain, le bismuth ou l'antimoine; le cuivre avec le zinc, l'étain, le palladium, le bismuth ou l'antimoine; le plomb et le bismuth ou l'antimoine; le palladium et le bismuth. Il y a dilatation dans les cas suivants : or et argent, fer, plomb, cuivre, iridium ou nickel; cuivre et plomb ou argent; fer et bismuth, antimoine ou plomb; étain et antimoine, plomb ou palladium; zinc et antimoine.

Les alliages formés de métaux cassants sont toujours cassants; ceux des métaux ductiles entre eux sont ou ductiles ou cassants; toutefois lorsqu'un des deux métaux est très-prédominant, ils sont le plus souvent ductiles. En combinant les métaux ductiles avec ceux qui sont cassants, on obtient des alliages cassants, à moins que le métal ductile ne soit très-prédominant.

Les alliages sont en général moins ductiles, plus durs, plus aigres et plus tenaces que le plus ductile des métaux qui en font partie.

Quelques alliages sont sonores à un très-haut degré.

Les alliages sont fusibles, et l'on a trouvé que leur point de fusion est inférieur à celui du métal le moins fusible qui entre dans leur composition; quelquefois même il est beaucoup moins élevé que celui du métal le plus fusible; ainsi, 8 p. de bismuth, 5 p. de plomb et 3 p. d'étain donnent un alliage qui devient liquide à 94° C.

Un alliage fondu, abandonné au refroidissement tranquille, peut cristalliser confusément; très-souvent aussi il se sépare en couches différentes dont la composition et la densité ne sont pas les mêmes; ce phénomène a reçu le nom de *liquation*. Pour obtenir un alliage à peu près homogène, il est donc nécessaire d'accélérer autant que possible le refroidissement ou de troubler la masse pendant qu'il a lieu. Rudberg, L. A. A. Svanberg, Riche, ont observé la marche du refroidissement dans un alliage en fusion au moyen d'un thermomètre qu'ils y plongeaient. En prenant du plomb et de l'étain en proportions diverses, Rudberg a trouvé que le thermomètre, après s'être abaissé d'une certaine quantité, restait stationnaire pendant quelque temps, quoique l'alliage n'eût pas commencé à se solidifier d'une manière visible; après cet arrêt, il descendait de nouveau, pour redevenir stationnaire au moment où toute la masse se solidifiait. Le premier point d'arrêt variait avec les proportions des éléments de l'alliage, tandis que le second était toujours fixe à 187°, et correspondait à la composition  $Pb\ Sn^3$ . Ces observations ont été étendues aux alliages de zinc et étain, bismuth et étain, plomb et bismuth, plomb, zinc et étain.

On peut obtenir des alliages en cristaux bien déterminés; généralement ceux-ci appartiennent à des composés définis. Toutefois Rammelsberg, considérant que la composition des cristaux peut varier sans que leur forme change, a émis l'opinion que les alliages cristallisés sont des mélanges de métaux isomorphes [*Bull. de la Soc. chim.*, 1864, t. II, p. 353]. Cette manière de voir conduirait à admettre que les métaux sont dimorphes et quelquefois même trimorphes ou tétramorphes; elle doit être vraie dans plusieurs cas, mais il est

tout à fait improbable qu'elle ait la généralité que lui prête son auteur.

En chauffant un alliage qui contient un métal volatil, à un point plus ou moins supérieur à celui où il fond, une partie du métal volatil se dégage; mais les dernières portions restent dans l'alliage. Cette décomposition par la chaleur sera d'autant moins complète que les deux métaux auront plus d'affinité l'un pour l'autre; les limites auxquelles s'arrête l'action du feu sont déterminées par des combinaisons en proportions définies.

Gérardin a soumis des alliages fondus à l'électrolyse, et il a reconnu qu'ils perdent leur homogénéité quand le courant les traverse [*Compt. rend. de l'Acad. des sciences*, t. XLIII, p. 727, 1861]. Ainsi, d'après lui, la soudure des plombiers deviendrait aigre et cassante au pôle positif et malléable au pôle négatif.

Quand on refroidit brusquement les vapeurs d'un alliage volatilisé dans l'arc voltaïque, chacun des métaux se condense séparément et par conséquent l'alliage est détruit. A de la Rive, à qui l'on doit la découverte de ce fait, l'a constaté sur le bronze d'aluminium [*Compt. rend. de l'Acad. des sciences*, t. XLIII, p. 727, 1865].

*Propriétés chimiques.* — On s'est beaucoup préoccupé de la question de savoir si les alliages sont des mélanges ou des combinaisons. La faculté d'obtenir de ces corps à l'état cristallisé et avec une composition définie, le phénomène de la liquation, la marche du refroidissement dans leur masse, etc., montrent que les alliages sont des composés ou des mélanges de composés avec un excès de l'un ou de l'autre de leurs constituants.

Dans le plus grand nombre des cas les alliages se comportent à l'égard des réactifs comme le feraient les métaux pris isolément; cependant ils offrent quelquefois une résistance plus grande à l'action chimique; dans d'autres cas, au contraire, ils ont une pen sion plus grande à entrer dans des combinaisons. Le bronze d'aluminium est moins attaqué par l'acide chlorhydrique que l'aluminium pur. Le platine contenant 5 à 10 % d'iridium, demeure presque intact dans l'eau régale même chaude, tandis que le platine pur s'y dissout rapidement. Par contre, 3 p. de plomb et 1 d'étain, par exemple, donnent un composé brûlant avec lumière dans l'air quand on le chauffe au rouge-brun. On attribue cet effet à la combinaison qui se forme entre les deux oxydes (stannate de plomb); ce qui vient à l'appui de cette manière de voir, c'est que ces phénomènes d'ignition ont lieu de préférence et d'une manière plus énergique dans les alliages formés par un métal acidifiable et un métal basigène (chrome et plomb, antimoine et potassium, antimoine et fer, par exemple; les deux premiers à l'état divisé sont spontanément inflammables dans l'air).

Quand un alliage est formé d'un métal capable d'absorber l'oxygène et d'un métal noble, on peut oxyder le premier, tandis que le second reste pur; ce fait est la base de la séparation de l'argent et du plomb.

Dans le cas où l'on a deux métaux très-inégalement oxydables, on pourra séparer une grande partie de celui qui est le moins en arrêtant l'action de l'air à un certain moment.

Les acides se comportent ordinairement à l'égard des alliages comme avec le métal prédominant.

*Préparation.* — Elle se fait par fusion directe et est souvent accompagnée d'un dégagement de chaleur très-vif (bronze d'aluminium, par exemple).

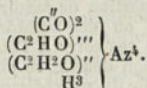
Pour l'histoire particulière des alliages, voyez les différents métaux.

M. D.  
ALLITURIQUE (ACIDE),  $C^6H^6Az^4O^4$ . — Pour



préparer cet acide, on mêle une solution aqueuse d'alloxantine avec un excès d'acide chlorhydrique. Par l'ébullition du liquide, il se forme un mélange d'acide allituriq. et d'alloxantine indécomposée qui se dépose sous la forme d'une masse pulvérulente par le refroidissement de la liqueur. On traite le mélange solide par l'acide azotique, qui dissout l'alloxantine et laisse l'acide allituriq. Ce dernier, dissous dans l'eau bouillante, se dépose lorsque le liquide se refroidit. C'est une poudre d'un blanc jaunâtre très-volumineuse. L'acide sulfurique concentré le dissout, mais l'eau le précipite de cette dissolution. L'ammoniaque le transforme en alliturate d'ammonium soluble qui, par l'évaporation spontanée, se dépose en aiguilles incolores et brillantes. La potasse caustique décompose l'acide allituriq. avec dégagement d'ammoniaque [Schlieper, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LVI, p. 20].

CONSTITUTION DE L'ACIDE ALLITURIQUE [Bayer, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXIX, p. 126]. — L'acide allituriq. paraît représenter une double molécule d'hydantoïne moins une molécule d'hydrogène; le corps auquel il correspondrait dans la série de l'alloxane est encore inconnu. Bayer considère cet acide comme un biuréide glyoxyglycolique :



— Voyez ACIDE URIQUE (dérivés de l'). A. N. **ALLOCHROÏTE** (Min.). — Grenat verdâtre ferri-coalcaire (mélange) de Drammen (Norvège).

**ALLOCLASE** (Min.). — M. Tschermak a donné ce nom à un minéral d'Orawicea qu'on avait considéré jusqu'ici comme identique avec le glaucodot (cobalt arsénio-sulfuré rhombique). [*Sitzungsberichte der Kais. Akad. d. Wissenschaften zu Wien*, t. LIII, février 1866.] D'après une analyse de M. Hein, il lui attribue la formule  $\text{Co}^6\text{As}^{10}\text{S}^9$ , l'arsenic étant partiellement remplacé par du bismuth et le cobalt par du fer, du zinc, du nickel et par une trace de cuivre. L'analyse indique aussi la présence de 0,68 p. 100 d'or. L'aloclase est gris d'acier, bacillaire, engagé dans un calcaire saccharoïde. Les cristaux isolés sont rares. Les clivages sont caractéristiques, très-faciles et parallèles aux faces (*m*, *p*) d'un prisme orthorhombique.

**Caractères.** — Soluble dans l'acide azotique en donnant une liqueur rose qui, étendue d'eau, laisse précipiter une poudre blanche. Dans le tube fermé, sublimé d'acide arsénieux. Sur le charbon, fond en donnant des fumées d'arsenic et un enduit de bismuth. Certaines parties sont plus fusibles; on y reconnaît la présence du bismuth sulfuré.

Durété = 4,5. Poussière gris foncé. Densité = 6,65.

**Forme cristalline.** — Prisme orthorhombique  $m = 106^\circ$ ,  $a^1 a^1$  sur  $p = 58^\circ$ . C. F.

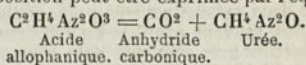
**ALLOPHANE** (Min.). [Syn. *Riemannite*]. — Silicate d'alumine hydraté

$\text{Al}^2\text{O}^3\text{SiO}^2 + 5$  ou  $6\text{H}^2\text{O} = \text{Al}^2\text{SiO}^5 + 5$  ou  $6\text{H}^2\text{O}$ . Substance amorphe, en rognons ou en masses mamelonnées, de couleur bleue, bleu pâle, vert-de-gris, jaune, rouge, blanche, translucide, d'un éclat cireux.

**Caractères.** — Donne de l'eau dans le matras; infusible; colore souvent la flamme en vert. Bleuît avec l'azotate de cobalt. Attaquable par les acides en donnant de la silice gélatineuse ou pulvérulente. Durété, 3. Cassure conchoïdale; très-fragile. Densité, 1,85-2,02.

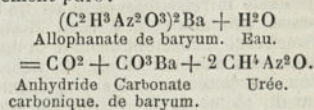
**ALLOPHANIQUE (ACIDE)**,  $\text{C}^2\text{H}^4\text{Az}^2\text{O}^3$ . [Lie-

big et Wölher, 1846, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LIX, p. 291. — Gmelin, t. IX, p. 266. — Gerhardt, *Traité de Chim. organique*, t. I, p. 416. — Bayer, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXIV, p. 156 [nouv. sér., t. XXXVIII], mai 1860; *Répert. de Chim. pure*, 1860, p. 369; *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LIX, p. 472.] — Lorsqu'on dirige des vapeurs d'acide cyanique dans un alcool, 2 molécules d'acide cyanique se fixent sur une seule molécule de l'alcool employé, quelle que soit l'atomicité de ce dernier (on a fait des expériences avec des alcools mono, di et triatomiques). Les corps qui se forment ainsi sont de véritables éthers qui sont saponifiés par les bases, et qui dérivent, ainsi que les sels résultant de cette saponification, d'un acide particulier auquel on a donné le nom d'acide allophanique. Cet acide n'existe pas à l'état de liberté. Toutes les fois qu'on cherche à l'obtenir au moyen de l'un de ses sels, il se dédouble en urée et en anhydride carbonique. Il représente en effet 1 molécule d'anhydride carbonique unie à 1 molécule d'urée, et sa décomposition peut être exprimée par l'équation :



DÉRIVÉS MÉTALLIQUES DE L'ACIDE ALLOPHANIQUE. — **Allophanate de baryum**,  $(\text{C}^2\text{H}^3\text{Az}^2\text{O}^3)^2\text{Ba}$ . — Pour préparer ce corps, on dissout l'allophanate d'éthyle ou de méthyle dans l'eau de baryte. La liqueur se charge d'alcool et il s'y dépose peu à peu des mamelons cristallins d'allophanate de baryum qui présentent une certaine dureté. Le meilleur procédé consiste à broyer de l'hydrate de baryum dans un mélange d'éther allophanique et d'eau de baryte. On abandonne le mélange pendant plusieurs jours dans un flacon bien bouché, en évitant d'employer la chaleur.

L'allophanate de baryum se dissout dans l'eau complètement, mais avec difficulté. Les solutions présentent toujours une réaction alcaline; si on les chauffe, elles se troublent déjà au-dessus de  $100^\circ$  et laissent tout leur baryum se précipiter à l'état de carbonate, en même temps qu'il se dégage de l'anhydride carbonique avec une vive effervescence, et que la liqueur retient de l'urée entièrement pure :



Lorsqu'on verse de l'acide sulfurique sur l'allophanate de baryum, il se produit une vive effervescence due à un dégagement d'anhydride carbonique, sans que la moindre odeur d'acide cyanique se manifeste; la liqueur ne renferme pas d'ammoniaque, mais contient de l'urée.

Soumis à la distillation sèche, l'allophanate barytique perd du carbonate d'ammoniaque sans aucune trace d'eau, et laisse un résidu de cyanate de baryum fondu. La solution aqueuse d'allophanate de baryum n'est précipitée immédiatement ni par l'azotate d'argent, ni par l'azotate de plomb, ni par l'acétate de plomb. Toutefois, avec ce dernier sel, il se produit, au bout d'une demi-heure, un précipité de carbonate de plomb.

**Allophanate de calcium.** — Ce sel peut être obtenu par la même méthode que l'allophanate de baryum. Il est cristallisable et peu soluble dans l'eau.

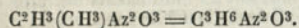
**Allophanate de sodium.** — On peut préparer ce sel en décomposant l'éther allophanique par une lessive de soude; mais il est plus commode de broyer à la température ordinaire l'allophanate de baryum, avec une solution aqueuse de sulfate sodique. Lorsque la réaction est complète, on



filtre et l'on ajoute de l'alcool au liquide filtré pour en précipiter l'allophanate de sodium. La solution de ce corps est alcaline; elle ne précipite pas par le chlorure de baryum, mais lorsqu'on la chauffe après l'avoir mêlée à ce réactif, elle donne lieu à un dépôt de carbonate de baryum. Traité par l'acide azotique, l'allophanate sodique dégage de l'anhydride carbonique et dépose de l'azotate d'urée en paillettes.

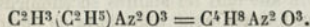
*Allophanate de potassium.* — Ce sel se dépose rapidement en lames cristallines qui rappellent, par leur aspect, le chlorate potassique, lorsqu'on traite l'allophanate d'éthyle par une solution alcoolique concentrée de potasse.

*Éthers ALLOPHANIQUES.* — *Allophanate de méthyle,*

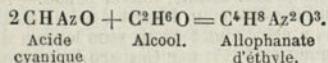


[Richardson, 1837, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. XXIII, p. 138.] — On obtient ce corps en dirigeant, à travers l'alcool méthylique absolu, les vapeurs de la distillation sèche de l'acide cyanurique; il ne tarde pas à se déposer de longues aiguilles incolores d'allophanate de méthyle. Ce corps se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther plus à chaud qu'à froid; ses solutions sont neutres. L'hydrate de potassium le décompose à la température de l'ébullition en cyanurate et alcool méthylique; mais à froid la potasse et la baryte le convertissent en allophanate de potassium ou de baryum.

*Allophanate d'éthyle,*



[Liebig et Wöhler, 1830, *Ann. de Poggendorf*, t. XX, p. 395. *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LVIII, p. 260, et t. LIX, p. 291. — Liebig, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. XXI, p. 125.] — Ce corps, autrefois confondu avec l'éther cyanique, prend naissance lorsqu'on dirige des vapeurs d'acide cyanique à travers l'alcool absolu :



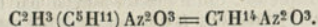
On opère comme il suit : De l'acide cyanurique est chauffé dans une petite cornue, et les vapeurs d'acide cyanique qui se dégagent sont conduites dans un vase renfermant de l'alcool absolu. Le mélange s'échauffe considérablement et dépose peu à peu des cristaux d'éther allophanique. On comprime ces cristaux entre plusieurs doubles de papier buvard, on les lave avec un peu d'alcool froid et on les fait cristalliser dans un mélange d'alcool et d'éther.

L'allophanate d'éthyle se présente en aiguilles transparentes incolores très-éclatantes; il est insoluble dans l'eau froide, mais l'eau et l'alcool bouillants le dissolvent. Ses dissolutions sont neutres, insipides et sans action sur les solutions des sels métalliques.

Chauffés à l'air libre, les cristaux d'allophanate d'éthyle fondent, se volatilisent et se condensent dans l'air sous forme de flocons lanugineux. Soumis à la distillation sèche, ils donnent de l'alcool et de l'acide cyanurique.

Sous l'influence d'une solution alcoolique de potasse ou d'une solution aqueuse de baryte, l'allophanate se saponifie à froid avec production d'un allophanate métallique et d'alcool. A chaud, la solution potassique se transforme en alcool et cyanurate alcalin. L'ammoniaque dissout l'éther allophanique mieux que l'eau et l'abandonne inaltéré par l'évaporation. Suivant M. Debus, l'allophanate d'éthyle prend naissance dans l'action spontanée de l'ammoniaque sur le sulfocarbonate d'éthyle [Debus, 1850, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LXXV, p. 136].

*Allophanate d'amyle,*



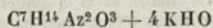
[Schlieper, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LIX, p. 23.] — On l'obtient par le même procédé que les éthers méthylique et éthylique correspondants, en substituant l'alcool amylique aux alcools méthylique ou éthylique. Le liquide se prend en une masse de cristaux que l'on purifie en les faisant cristalliser dans l'eau bouillante.

L'allophanate d'amyle est incolore et insipide : il se présente en écailles nacrées grasses au toucher. L'eau froide ne le dissout pas, mais il se dissout dans ce liquide bouillant en donnant une liqueur qui n'agit pas sur les couleurs végétales et ne précipite pas les solutions métalliques. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement, mais l'eau le précipite de ces solutions.

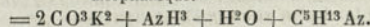
L'ammoniaque, l'acide sulfhydrique, l'acide azotique, le chlore et le brome sont sans action sur cet éther.

L'allophanate d'amyle est susceptible de fondre et même de se sublimer sans altération. Toutefois, si on le chauffe un peu au-dessus de son point de fusion, il perd de l'alcool amylique et laisse un résidu d'acide cyanurique. Cette décomposition est identique à celle que subissent les allophanates de méthyle et d'éthyle. Les alcalis caustiques en solution alcoolique dégagent d'ailleurs de l'alcool amylique lorsqu'on les fait agir à chaud sur l'éther anyl-allophanique.

D'après les expériences de M. Wurtz, la lessive de potasse convertit ce corps en carbonate potassique, amylamine et ammoniaque, sous l'influence de la chaleur :



Éther anyl-            Potasse.  
allophanique.



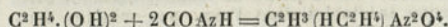
Carbonate Ammo-            Eau.            Amylamine.  
potassique.            niaque.

[Wurtz, *Compt. rend. de l'Acad. des sciences*, t. XXIX, p. 186.]

*Allophanate d'éthylène,*



[Bayer, *loc. cit.*] — Lorsqu'on fait absorber des vapeurs d'acide cyanique par le glycol, on obtient une masse blanche, solide et soluble dans l'alcool bouillant, d'où elle se dépose, par le refroidissement, en lames incolores et brillantes qui ne sont autres que des cristaux d'allophanate d'éthylène :

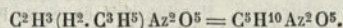


Glycol.            Acide            Allophanate  
                          cyanique.            d'éthylène.

L'allophanate d'éthylène est assez soluble dans l'eau et l'alcool. Il fond à 160° en un liquide incolore qui se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline, le tout sans subir de décomposition. A une température plus élevée, il se détruit avec production de carbonate d'ammonium, d'un liquide épais et d'acide cyanurique qui reste comme résidu.

L'allophanate d'éthylène est décomposé par les acides concentrés. Une solution alcoolique ou aqueuse concentrée de potasse le décompose; il en est de même de l'eau de baryte. Les décompositions qui ont lieu dans ce cas paraissent analogues à celles qui se produisent lorsqu'on traite l'allophanate de glycéryle par les mêmes agents.

*Allophanate de glycéryle,*



— M. Bayer prépare ce corps en faisant absorber des vapeurs d'acide cyanique par de la glycérine.



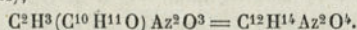
Ce liquide ne tarde pas alors à se convertir en une masse visqueuse. Cette masse, reprise par l'alcool bouillant, s'y dissout à l'exception d'un petit résidu de cyamélide. Le liquide filtré abandonné en se refroidissant de petits mamelons transparents d'allophanate de glycéryle. M. Bøyer ayant observé que la présence de la glycérine rend la cristallisation de ce corps difficile, il est bon de laver la masse visqueuse avec de l'alcool froid avant de l'épuiser par l'alcool bouillant.

L'allophanate de glycéryle est insipide et inodore. L'eau le dissout lentement, mais en quantité considérable; l'alcool le dissout avec facilité. Chauffé à 160°, il fond en un liquide transparent, qui se prend, par le refroidissement, en une masse gélatineuse. A une température plus élevée, il abandonne une grande quantité de carbonate d'ammoniaque, puis devient brun et répand une odeur de corne brûlée.

Trituré avec de l'eau de baryte, l'allophanate de glycéryle se dissout; mais si l'on filtre et que l'on abandonne la solution à elle-même, elle ne tarde pas à déposer un précipité volumineux et cristallin de carbonate de baryum. Cette réaction se produit même quand la quantité de baryte est insuffisante pour saturer tout l'acide allophanique que cet éther pourrait fournir. On ne peut donc pas préparer l'allophanate de baryum de cette manière. On peut obtenir cependant une certaine quantité de ce sel de la solution précédente tant qu'elle est susceptible de donner du carbonate barytique par la chaleur. L'alcool, ajouté à une solution d'allophanate glycérique dans un poids insuffisant d'eau de baryte, produit de l'allophanate d'éthyle sans que l'on puisse s'expliquer cette réaction. Chauffé avec la baryte, l'allophanate glycérique se résout complètement en carbonate barytique, glycérine et urée. La potasse alcoolique paraît donner de l'éthyl-carbonate potassique lorsqu'on soumet l'allophanate de glycéryle à son action.

Les acides étendus ne décomposent pas cet éther à la température ordinaire, mais l'acide sulfurique concentré le détruit avec dégagement de gaz carbonique.

*Allophanate d'eugénylène* (acide eugénalphanique),



— L'acide eugénique, qui paraît être un phénol diatomique, absorbe vivement les vapeurs d'acide cyanique. La masse visqueuse qui se produit, purifiée par cristallisation dans l'alcool bouillant, se présente sous la forme de longues aiguilles brillantes insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, mais très-solubles dans ce liquide à chaud. La tendance de ce corps à la cristallisation est telle, que l'on obtient des aiguilles relativement longues, même à l'aide de très-petites quantités de matière. Ce corps se dissout abondamment dans l'éther, ne s'altère point à l'air libre, n'a ni odeur ni saveur et présente un éclat soyeux. Les acides concentrés le décomposent.

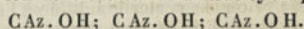
Trituré avec l'eau et la baryte, l'allophanate d'eugénylène se prend en une masse cristalline compacte formée d'eugénate et d'allophanate de baryum. La potasse alcoolique ne paraît pas le convertir en allophanate potassique à froid. A chaud, elle le résout en cyanurate et eugénate.

Lorsqu'on le chauffe, l'acide eugénalphanique se dédouble en acide eugénique et acide cyanurique.

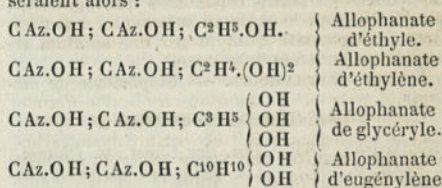
CONSTITUTION DE L'ACIDE ALLOPHANIQUE. — Gerhardt considérait l'acide allophanique comme de l'acide carburéique. Il comparait ce corps à de l'acide carbonique dont les éléments de l'ammoniaque auraient été remplacés par ceux de l'urée.

Bøyer (*loc. cit.*) a comparé les allophanates à

l'acide cyanurique. Ce dernier acide est formé par la réunion de 3 molécules d'acide cyanique :



De même les allophanates renfermeraient deux fois le groupe CAz.OH, le troisième groupe CAz.OH de l'acide cyanurique y étant remplacé par un hydrate alcoolique ou phénique de n'importe quelle atomicité. Les allophanates de méthyle, d'éthylène, de glycéryle ou d'eugénylène seraient alors :



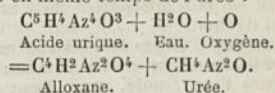
La théorie de M. Bøyer est inacceptable. On ne peut concevoir comment, dans l'acide cyanurique, les 3 molécules d'acide cyanique tiennent ensemble, que si l'on considère le premier de ces acides comme une triamide tricarbonique. Or, dans ce dernier cas, il est impossible de construire la formule des allophanates dérivés des alcools monoatomiques.

On pourrait envisager l'acide allophanique comme l'oxyde d'un diammonium dicarbonique. Sa formule serait alors  $(CO)''(CO)''H^2.Az^2.O$ . Comme on sait que les amides secondaires jouissent de propriétés acides, l'acidité de l'acide allophanique n'aurait rien que de très-naturel dans cette hypothèse. A. N.

ALLOTROPIE. — Voyez ISOMÉRIE.

ALLOXANE,  $C^4H^2Az^2O^4 + H^2O$  et  $+ 4H^2O$ . [Gaspard Brugnatelli, 1817, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. VIII, p. 201. — Liebig et Wöhler, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. XXVI, p. 256. — Fritzsche, *Journ. für prakt. Chem.*, t. XIV, p. 237. — Schlieper, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LV, p. 253.] — Ce corps a été d'abord décrit sous le nom d'acide érythrique, en 1817, par Gaspard Brugnatelli, de Milan, qui l'avait obtenu à l'état impur. C'est MM. Liebig et Wöhler qui ont plus particulièrement étudié l'alloxane et qui en ont fait connaître la composition.

L'alloxane se produit lorsqu'on oxyde l'acide urique par l'acide azotique ou par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potassium. Lorsqu'on fait usage de ce dernier oxydant, il se forme en même temps de l'urée :



La préparation de l'alloxane est une opération délicate, qui exige beaucoup de soins. Lorsqu'on veut faire usage d'acide azotique pour cette préparation, il faut, selon M. Schlieper, opérer comme il suit : on prend plusieurs verres à pied dans chacun desquels on place 120 à 150<sup>gr</sup> d'acide azotique concentré d'une densité de 1,4 à 1,42. Les verres à pied sont placés dans une terrine d'eau froide, attendu qu'une trop grande élévation de température ferait manquer l'opération. On projette ensuite dans chacun d'eux de petites pincées successives d'acide urique, en attendant, pour ajouter une nouvelle dose, que l'effervescence causée par la première soit apaisée. Des cristaux d'alloxane se déposent dans les verres. On les sépare de temps en temps des liqueurs acides, sur lesquelles on continue ensuite l'opération.

Les cristaux d'alloxane sont mis à sécher sur de la porcelaine dégoardie, puis on les dissout dans l'eau à 60° ou 80° et l'on filtre. Il faut soi-



gneusement éviter de porter le liquide à l'ébullition. Les liqueurs filtrées abandonnent en s'évaporant des cristaux d'alloxane pure.

M. Schlieper préfère toutefois l'emploi du chlorate de potassium et de l'acide chlorhydrique à celui de l'acide azotique pour préparer l'alloxane. Voici comment ce chimiste conseille d'opérer : On met dans une capsule 124<sup>gr</sup> d'acide urique avec 240<sup>gr</sup> d'acide chlorhydrique moyennement concentré. On ajoute ensuite au mélange, par petites portions successives, environ 24<sup>gr</sup> de chlorate de potasse, en ayant soin de mettre environ une demi-heure d'intervalle entre la première et la dernière addition de chlorate. La réaction marche d'elle-même sans que l'on soit obligé de chauffer et il ne se dégage pas trace d'anhydride carbonique. L'alloxane et l'urée sont les seuls produits qui prennent naissance. Après la dernière addition de chlorate potassique, on étend la liqueur chaude de deux fois son volume d'eau froide, et on l'abandonne pendant quelques heures. L'acide urique non décomposé se dépose, tandis que l'alloxane reste dissoute. On filtre et l'on recueille l'acide urique déposé. Ce dernier, dissous dans une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique porté à 50° et traité par encore 6<sup>gr</sup> de chlorate potassique, fournit une nouvelle proportion d'alloxane.

Enfin, M. Gregory préfère se servir de l'acide azotique comme oxydant. Il opère dans ce cas comme M. Schlieper [Gregory, *Philosophical Magazine*, 1846, supplément de juin, n° 190]. Seulement il recommande de continuer l'addition de l'acide urique jusqu'à ce qu'il y ait assez d'alloxane pour que le liquide se prenne en bouillie par le refroidissement. Il fait usage d'un acide de 1,412 de densité et prend seulement 75<sup>gr</sup> de cet acide pour décomposer 1200<sup>gr</sup> d'acide urique desséché à 100°, et il recommande de ne jamais opérer sur plus de 90<sup>gr</sup> d'acide azotique à la fois. Si l'on veut faire l'opération plus en grand, il faut diviser l'acide entre plusieurs verres.

Après vingt-quatre heures de repos dans un endroit frais, on sépare l'alloxane du liquide acide en filtrant le tout sur de l'amiant. On redissout dans l'eau à 60° ou 65° l'alloxane ainsi produite, qui est anhydre, on filtre et on laisse refroidir. Il se forme alors des cristaux d'alloxane hydratée. De nouveaux cristaux peuvent être obtenus par l'évaporation des eaux mères à 50° ou 60°.

A quelque procédé que l'on ait eu recours, on peut toujours utiliser les dernières eaux mères à la préparation de l'alloxantine (voyez ce mot). Il est ensuite facile de reconvertir cette alloxantine en alloxane. A cet effet, on la divise en deux parts. L'une d'elles est portée à l'ébullition avec deux parties d'eau, puis on y ajoute, goutte à goutte, de l'acide azotique jusqu'à ce que, par une nouvelle addition, il ne se dégage plus d'acide azoteux. On fait alors bouillir le tout et l'on introduit dans le liquide le reste de l'alloxantine par petites portions. Lorsque toute l'alloxantine a été introduite dans la liqueur, on filtre, on fait tomber quelques gouttes d'acide azotique dans la solution filtrée qu'on laisse ensuite refroidir. Il s'y dépose des cristaux d'alloxane.

Lorsqu'on opère bien, on peut obtenir une quantité d'alloxane égale en poids à la moitié de l'acide urique employé.

L'alloxane obtenue par l'une quelconque de ces méthodes renferme 1 ou 4 molécules d'eau. Le monohydrate se produit lorsque l'alloxane cristallise à chaud par l'évaporation d'une solution aqueuse. Il affecte la forme de prismes rhombiques qui appartiennent au type clinorhombique et ont l'apparence d'octaèdres rhomboïdaux tronqués aux extrémités. Ces prismes sont volumineux, transparents et incolores. Ils ont l'éclat vitreux et ne s'effleurissent pas à l'air. L'hy-

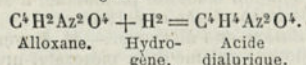
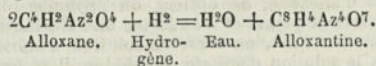
drate à 4 molécules d'eau se produit lorsqu'on refroidit une solution aqueuse d'alloxane saturée à chaud; il forme des cristaux qui ont soutenu jusqu'à 2 centimètres et demi de long et qui appartiennent au type orthorhombique. Ces cristaux s'effleurissent rapidement à l'air et perdent les trois quarts de leur eau à 100°. L'alloxane ne perd sa dernière molécule d'eau de cristallisation qu'entre 150° et 160° [Gmelin, *Handb. der Chem.*, 4<sup>e</sup> édition, t. IV, p. 307]. Liebig et Wöhler considéraient le monohydrate d'alloxane comme de l'alloxane anhydre, et attribuaient à ce corps la formule  $C^4H^4Az^2O^5$ . Suivant Bayer, il se pourrait que cette dernière formule fût plus exacte et que le corps obtenu par la dessiccation à 160° fût un anhydride. Gregory admet l'existence d'un troisième hydrate d'alloxane dont la formule serait  $(C^4H^4Az^2O^4)^2, 5H^2O$ .

L'alloxane se dissout aisément dans l'eau et l'alcool en donnant des dissolutions incolores, d'où l'acide azotique la précipite. Sa solution aqueuse communiquée au bout de quelque temps à la peau une couleur pourpre et une odeur fort désagréable; elle rougit le tournesol, mais n'attaque pas les carbonates de calcium et de baryum et ne réagit pas sur l'oxyde de plomb même à l'ébullition.

Sous l'influence de la chaleur, l'alloxane fond, se décompose et fournit, entre autres produits, du cyanure d'ammonium et de l'urée [*Handb. der Chem.*].

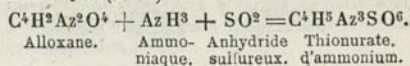
L'acide azotique étendu et chaud lui fait perdre 1 molécule d'oxyde de carbone qui s'élimine à l'état d'anhydride carbonique et la convertit en acide parabanique; ce dernier se scinde à son tour en urée et anhydride carbonique, si l'action se prolonge. L'acide azotique fumant agit à peine sur l'alloxane. Par l'action de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique étendu et chaud sur l'alloxane, il se produit de l'alloxantine qui se dépose en même temps que du bioxalate d'ammonium qui reste dissous. La réaction paraît s'accomplir en plusieurs phases. Il se forme d'abord de l'acide oxalique, de l'acide oxalurique et de l'alloxantine; l'acide oxalurique se transforme ensuite en acide oxalique et en urée. Enfin, l'urée se résout en anhydride carbonique et ammoniacal qui s'unit à l'acide oxalique.

Les agents réducteurs, tels que l'acide sulfhydrique et l'hydrogène naissant, transforment l'alloxane d'abord en alloxantine, puis en acide dialurique. Le courant électrique agit à la manière des agents réducteurs :



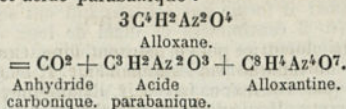
La même réaction se produit lorsqu'on fait bouillir l'alloxane avec un excès d'acide sulfureux; mais lorsqu'on évapore à une douce chaleur une solution d'alloxane saturée d'anhydride sulfureux, on obtient de grosses tables efflorescentes d'un acide conjugué qui, d'après l'analyse du sel de potassium qu'en a faite Gregory, paraît renfermer 1 molécule d'alloxane et 1 molécule d'anhydride sulfureux.

Lorsqu'on sature d'anhydride sulfureux une solution froide d'alloxane, qu'on ajoute de l'ammoniacal à la liqueur et qu'on porte le tout à l'ébullition, il se forme un corps sulfuré qui a reçu le nom de thionurate ammoniacal. — Voyez THIONURIQUE (ACIDE) :

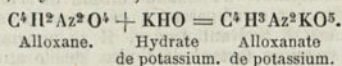




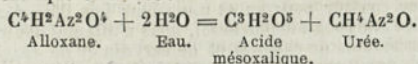
La solution aqueuse de l'alloxane se décompose, par l'ébullition, en anhydride carbonique, alloxantine et acide parabanique :



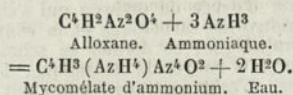
Les alcalis et les terres alcalines convertissent l'alloxane en alloxanates (sels de l'acide alloxanique; voyez ce mot) :



Les alloxanates de baryum, de calcium et d'argent se précipitent lorsqu'on mélange une solution d'alloxane avec l'eau de chaux ou de baryte ou avec des solutions ammoniacales de chlorure de calcium, de chlorure de baryum ou l'azotate d'argent. Par l'ébullition avec les alcalis, l'alloxane se décompose avec production d'acide mésoxalique et d'urée :

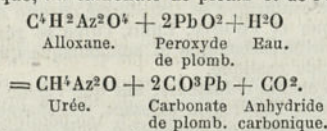


Une solution ammoniacale d'alloxane se prend par le refroidissement en une gelée jaune et transparente de mycomélate d'ammonium (voyez ACIDE MYCOMÉLIQUE). La liqueur retient en solution de l'alloxanate et du mésoxalate d'ammonium :



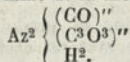
Avec les sels ferreux, l'alloxane donne une couleur bleue très-foncée, mais ne fournit aucun précipité, à moins qu'on n'ajoute un alcali à la liqueur.

Chauffée avec du peroxyde de plomb, la solution aqueuse de l'alloxane donne de l'anhydride carbonique, du carbonate de plomb et de l'urée :



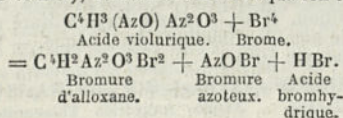
En ajoutant par petites portions une solution d'acétate neutre de plomb à une solution bouillante d'alloxane, on obtient un précipité blanc d'oxalate de plomb et il se forme de l'alloxantine. Si, au contraire, on verse la solution d'alloxane dans la solution d'acétate plombique, il se forme de l'acide mésoxalique et de l'urée.

**Constitution de l'alloxane.** — M. Beyer considère l'alloxane comme de la mésoxalyl-urée :

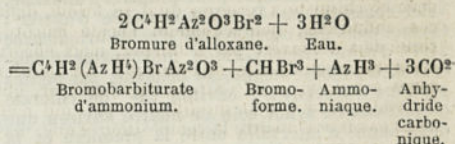


Voyez UNIQUE (dérivés de l'acide). [Bayer, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (4), t. IV, p. 491; *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXXX, p. 129, nouvelle série, t. LIV, mai 1864.]

**ALLOXANE (BROMURE D')**,  $\text{C}^3\text{H}^2\text{Az}^2\text{O}^3\text{Br}^2$ . [Bayer, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (4), t. III, p. 483.] — Ce corps prend naissance lorsqu'on ajoute du brome à une solution concentrée d'acide violurique (voyez ce mot), conformément à l'équation :



Le bromure d'alloxane cristallise en prismes ou en tables carrées d'un grand éclat. L'eau, l'alcool et l'éther le dissolvent; il en est de même des alcalis. Sa solution aqueuse se décompose, lorsqu'on la chauffe, en bromoforme et bromobarbiturate d'ammonium :



Si l'on admettait pour l'alloxane normale la formule primitive de MM. Liebig et Wöhler,  $\text{C}^3\text{H}^2\text{Az}^2\text{O}^5$ , en considérant l'alloxane desséchée à 160° comme un anhydride, on pourrait regarder le bromure d'alloxane comme dérivant de l'alloxane par substitution de  $\text{Br}^2$  à 2(OH). Ce corps a donc été mal nommé : c'est bromhydrine alloxanique et non bromure d'alloxane qu'il aurait fallu l'appeler. — Voyez UNIQUE (dérivés de l'acide.)

**ALLOXANIQUE (ACIDE)**,  $\text{C}^3\text{H}^4\text{Az}^2\text{O}^4$ . [Liebig et Wöhler (1838), *Ann. der chem. u. Pharm.*, t. XXVI, p. 292. — Schlieper, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LV, p. 263, et t. LVI, p. 1. — Bayer (1861), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXIX, p. 126 (nouv. sér., t. XLIII), et *ibid.*, t. CXXX, p. 129 (nouv. sér., t. LIV); *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. LXIII, p. 469, et (4), t. IV, p. 485 et 491. — L'acide purpurique blanc ou urique suroxygéné de Vaiquelin (*Mém. du Mus. d'hist. natur.*, t. VII, p. 253) paraît avoir été de l'acide alloxanique impur.]

L'acide alloxanique représente 1 molécule d'alloxane plus 1 molécule d'eau. On obtient des alloxanates lorsqu'on soumet l'alloxane à l'action des bases. L'acide libre se prépare par la décomposition de l'alloxanate de baryum au moyen de l'acide sulfurique étendu. A cet effet, on met le sel en suspension dans une petite quantité d'eau et l'on y ajoute l'acide étendu par petites portions en ayant soin d'agiter constamment. 5 parties d'alloxanate barytique exigent 1 p. 1/2 d'acide sulfurique à son maximum de concentration. Après avoir abandonné pendant quelque temps le mélange à une douce chaleur, on y ajoute du carbonate de plomb pour éliminer l'excès d'acide sulfurique et l'on filtre. La liqueur filtrée est soumise à l'action d'un courant d'acide sulfhydrique qui la débarrasse de l'excès de plomb; on la chauffe ensuite pour chasser l'excès d'hydrogène sulfuré, on filtre de nouveau et l'on évapore le liquide à consistance sirupeuse, soit dans le vide sur de l'acide sulfurique, soit à une température qui ne dépasse pas 40°.

Si l'on a chauffé la solution d'acide alloxanique au-dessus de 40°, ce corps cristallise avec difficulté ou même ne cristallise plus du tout; dans le cas contraire il se dépose en aiguilles blanches et dures ou en petits mamelons. Ces cristaux se dissolvent dans 5 ou 6 parties d'alcool absolu et fournissent une solution qui peut être bouillie et même évaporée sans subir de décomposition; ils sont moins solubles dans l'éther. A l'air libre ils ne s'effleurissent pas; leur saveur est acide; ils laissent pourtant dans la bouche un arrière-goût douceâtre; l'eau les dissout très-facilement.

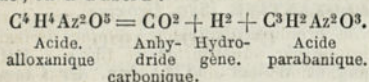
La solution aqueuse de l'acide alloxanique rougit le papier de tournesol, décompose les carbonates et les acétates et dissout le zinc avec dégagement d'hydrogène. L'acide sulfhydrique n'a aucune action sur cet acide; il en est de même du bichromate de potassium et du bichlorure de platine.

Lorsqu'on soumet l'acide alloxanique à l'action

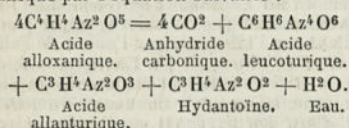


de la *chaleur sèche*, il se boursoufle beaucoup, laisse un résidu de charbon et émet des vapeurs d'acide cyanique. A 100° l'acide alloxanique, en solution dans l'eau, subit une tout autre réaction, qui a d'abord été examinée par Schlieper et dont l'étude complète a été faite par Bayer. Ce dernier chimiste a reconnu qu'il se forme, dans ces conditions, non-seulement l'acide leucoturique déjà découvert par Schlieper, mais encore l'allantoïne et l'acide allanturique. Ce dernier corps avait été aussi entrevu par Schlieper, qui lui avait donné le nom de *distuan*, mais qui n'en avait pas fait connaître la composition d'une manière satisfaisante.

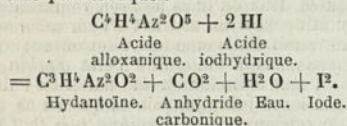
On conçoit très-bien la formation de ces produits dans la décomposition de l'acide alloxanique; on a d'abord :



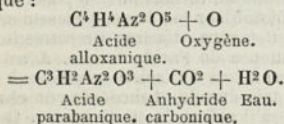
Il est naturel que l'hydrogène devenu libre réagisse sur l'acide parabanique et donne naissance à l'acide leucoturique, à l'acide allanturique et à l'hydantoïne, qui ne sont que des produits de réduction de l'acide parabanique. On peut exprimer la décomposition finale de l'acide alloxanique par l'équation suivante :



Sous l'influence de l'*acide iodhydrique*, l'acide alloxanique se transforme en hydantoïne, c'est-à-dire dans le produit de réduction le plus avancé de l'acide parabanique :



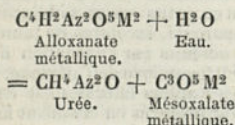
Chauffé avec l'*acide azotique*, l'acide alloxanique se convertit en acide parabanique et en anhydride carbonique :



**ALLOXANATES.** — L'acide alloxanique est un acide bibasique, et les alloxanates neutres qui renferment des métaux monoatomiques répondent à la formule  $C^4H^2Az^2O^5M^2$ . On connaît aussi des alloxanates acides dont la formule est  $C^4H^3Az^2O^5M$ .

Les alloxanates alcalins sont très-solubles dans l'eau. Les alloxanates neutres des métaux pesants y sont peu solubles, mais les sels acides des mêmes métaux s'y dissolvent avec facilité.

La dissolution aqueuse des alloxanates se décompose par la chaleur en urée et en mésoxalates :



L'alloxanate potassique produit un précipité bleu foncé dans la solution des sels ferriques.

— **ALLOXANATE NEUTRE D'AMMONIUM.** — Ce sel est peu

stable et se convertit peu à peu en sel acide en perdant de l'ammoniaque.

**ALLOXANATE ACIDE D'AMMONIUM,**  
 $C^4H^3Az^2O^5(AzH^4).$

— On obtient ce sel en saturant directement l'acide alloxanique par l'ammoniaque. Il ne se produit pas lorsqu'on fait agir l'ammoniaque sur l'alloxane. Il se présente en cristaux brillants et transparents, appartenant au type orthorhombique. L'eau en dissout le tiers ou le quart de son poids en produisant une liqueur fortement acide. L'alcool ne le dissout pas et le précipite de sa solution aqueuse. A la distillation sèche, l'alloxanate acide d'ammonium donne de l'urée, de l'oxamide, du carbonate et du cyanure d'ammonium.

**ALLOXANATE NEUTRE DE POTASSIUM,**  $C^4H^2Az^2O^5K^2 + 3H^2O$ . — On l'obtient par l'alloxane. Lorsqu'on mélange des dissolutions concentrées d'alloxane et de potasse et qu'on ajoute assez d'alcool à la liqueur pour qu'elle commence à se troubler, l'alloxanate potassique se dépose peu à peu en cristaux transparents et durs. Suivant Schlieper, ce sel retiendrait 1 molécule d'eau à 100°. C'est un corps soluble dans l'eau, neutre aux papiers réactifs, insoluble dans l'alcool et l'éther.

**ALLOXANATE ACIDE DE POTASSIUM,**  $C^4H^3Az^2O^5K$ . — On l'obtient, comme le sel neutre, en ayant soin d'employer un excès d'alloxane. Il se présente sous la forme d'une poudre cristalline blanche. L'eau le dissout peu et l'alcool pas du tout. La réaction est franchement acide. Au contact de l'air, il rougit promptement.

**ALLOXANATE DE SODIUM.** — C'est un sel très-déliquescents. On l'a peu étudié.

**ALLOXANATE NEUTRE DE BARYUM,**  
 $C^4H^2Az^2O^5Ba + 2H^2O$ .

— Ce sel est le plus intéressant de tous les alloxanates, parce que c'est lui qui sert à la préparation de l'acide alloxanique. Pour l'obtenir en grande quantité, on verse deux volumes d'une solution aqueuse froide et saturée d'alloxane dans trois volumes d'une dissolution également saturée à froid de chlorure de baryum. On porte les liqueurs à 60° ou 70° et l'on y ajoute par petites portions une lessive de potasse en agitant constamment jusqu'à ce que le précipité, qui, au début, se redissout à mesure qu'il se forme, cesse de se redissoudre. Le liquide se prend alors presque immédiatement en une bouillie d'alloxanate de baryum qui se dépose bientôt à l'état d'une poudre cristalline. Les cristaux perdent 20 pour 100 d'eau de cristallisation à 100°. Par une ébullition prolongée, leur solution, comme celle des autres alloxanates, se dédouble en mésoxalate barytique et en urée.

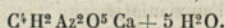
**ALLOXANATE ACIDE DE BARYUM,**  $(C^4H^3Az^2O^5)^2Ba + H^2O$ . — L'alloxanate acide de baryum se dépose sous la forme de croutes cristallines composées de petits mamelons opaques lorsqu'on décompose l'alloxanate neutre du même métal par l'acide sulfurique pour préparer l'acide alloxanique. On peut encore l'obtenir en abandonnant pendant quelques jours un mélange d'alloxanate acide d'ammonium et de chlorure de baryum. Ce sel réagit franchement acide. L'eau le dissout beaucoup plus facilement que le sel neutre. La solution de l'acide alloxanique le dissout en grande quantité. Il se dissout aussi dans l'alcool, qui, par suite, ne le précipite pas de sa solution aqueuse.

**ALLOXANATE NEUTRE DE STRONTIUM,**  
 $C^4H^2Az^2O^5Sr + 4H^2O$ .

— Ce sel se précipite lorsqu'on traite l'alloxane par le chlorure de strontium ammoniacal ou par l'hydrate de strontium. Il forme de petits cristaux aciculaires transparents qui perdent leur eau de cristallisation à 120°.

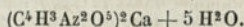


## ALLOXANATE NEUTRE DE CALCIUM,



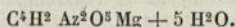
— C'est un précipité gélatineux qui, par un repos prolongé, devient cristallin. L'eau le dissout mieux que le sel de baryum neutre. L'acide acétique le dissout aussi très-bien. A 100°, les cristaux de ce sel perdent de l'eau et se désagrègent.

## ALLOXANATE ACIDE DE CALCIUM,



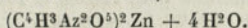
— Ce corps se présente en cristaux brillants et transparents qui perdent toute leur eau de cristallisation sur l'acide sulfurique.

## ALLOXANATE NEUTRE DE MAGNÉSIUM,



— On prépare ce sel comme les alloxanates neutres de calcium ou de baryum. Il cristallise en petits mamelons soyeux très-semblables à ceux du quinate calcique. L'eau le dissout bien, l'alcool le dissout moins bien et peut même le précipiter en partie de sa solution aqueuse si elle est concentrée.

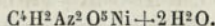
## ALLOXANATE ACIDE DE ZINC,



— On le prépare en faisant dissoudre du zinc métallique dans une solution d'acide alloxanique prise en excès. Si, au contraire, on précipite un sel soluble de zinc par l'alloxanate neutre de potassium, on obtient un sous-alloxanate de zinc  $(C^4H^2Az^2O^5Zn)^2ZnO + 8H^2O$ .

ALLOXANATE DE CADMIUM. — Le sel neutre est un précipité blanc. Le sel acide est soluble.

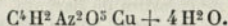
## ALLOXANATE NEUTRE DE NICKEL,



— C'est un sel vert, très-déliquescent et insoluble dans l'alcool.

ALLOXANATE DE COBALT. — C'est un sel gommeux.

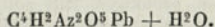
## ALLOXANATE NEUTRE DE CUIVRE,



— Ce sel se présente en mamelons bleus. Il est soluble dans l'eau et devient vert et opaque sans perdre son eau de cristallisation, lorsqu'on le chauffe à 100°. Il existe aussi un sous-sel cuivrique bleu et insoluble dans l'eau.

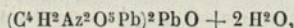
ALLOXANATE DE MANGANÈSE. — Ce sel se présente en grains cristallins.

## ALLOXANATE NEUTRE DE PLOMB,



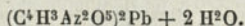
— C'est une poudre blanche insoluble dans l'eau.

Sous-alloxanates de plomb. — On obtient un sous-alloxanate plombique



en précipitant un alloxanate neutre par le sous-acétate de plomb. C'est une poudre blanche et nacré. Il se produit un autre sous-sel plombique lorsqu'on précipite par l'alcool l'alloxanate acide de plomb.

## ALLOXANATE ACIDE DE PLOMB,

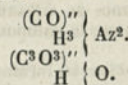


— On le prépare en faisant dissoudre le carbonate de plomb dans l'acide alloxanique. Il cristallise en gros mamelons composés d'aiguilles fines et soyeuses assez solubles dans l'eau.

ALLOXANATE D'ARGENT,  $C^4H^2Az^2O^5Ag^2$ . — Il se précipite lorsqu'on mélange l'alloxane avec une dissolution d'azotate d'argent ammoniacal; il est blanc, mais jaunit par l'ébullition. Il paraît exister, en outre, un sel acide gommeux.

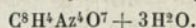
ALLOXANATE DE MERCURE,  $C^4H^2Az^2O^5Hg$ . — On le prépare en dissolvant le carbonate mercurique dans l'acide alloxanique et en précipitant la solution par l'alcool. C'est une poudre blanche soluble dans l'eau. Sa solution se décompose promptement par la chaleur en déposant des paillettes d'un sel mercurieux.

CONSTITUTION DE L'ACIDE ALLOXANIQUE. — M. Bøyer [*loc. cit.*] considère l'acide alloxanique comme un acide uramique carbo-mésalique et lui donne la formule rationnelle



— Voyez ACIDE URIQUE (Dérivés de P). A. N.

## ALLOXANTINE [Syn. Uroxine].



[Liebig et Wöhler, 1838, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. XXVI, p. 292. — Fritzsche, *Bull. sc. de Saint-Petersbourg*, t. IV, p. 81, et *Journ. für prakt. Chem.*, t. XIV, p. 237. — Rochleder, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LXXI, p. 1, t. LXXIII, p. 56 et 123.] — L'alloxantine se produit par l'action de l'acide azotique étendu et modérément chaud sur l'acide urique; par l'action des agents réducteurs sur l'alloxane; par l'action de l'eau ou de l'acide sulfurique ou chlorhydrique étendu et bouillant sur l'alloxane; par l'union de l'alloxane avec l'acide dialurique; par l'action de l'acide sulfurique ou chlorhydrique étendu sur la dialuramide (uramile) ou sur le thionurate d'ammonium; par l'action des oxydants sur l'acide dialurique; et par l'action du chlore sur la caféine.

Généralement, on utilise, pour la préparation de l'alloxantine, les eaux-mères qui ont servi à la préparation de l'alloxane. A cet effet, on ajoute au liquide deux ou trois fois son volume d'eau et l'on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré qui convertit l'alloxane en alloxantine; comme une partie passe toujours à l'état d'acide dialurique, il faut abandonner la matière à l'air pendant plusieurs jours jusqu'à ce qu'elle ne dépose plus de cristaux, ce qui indique que tout l'acide dialurique s'est transformé de nouveau en alloxantine. On purifie l'alloxantine en la dissolvant dans l'eau bouillante, filtrant pour séparer le soufre et faisant cristalliser par le refroidissement.

On peut encore préparer directement l'alloxantine au moyen de l'acide urique. A cet effet, on ajoute peu à peu de l'acide urique sec à de l'acide nitrique très-étendu et modérément chauffé jusqu'à ce qu'il refuse de se dissoudre. On évapore ensuite le liquide jusqu'à ce qu'il ait une teinte rouge pelure d'oignon et on le laisse refroidir. Les cristaux d'alloxantine se déposent. On les purifie comme précédemment. Au lieu d'ajouter l'acide urique à l'acide azotique, on peut verser de l'acide azotique sur une partie d'acide urique mis en suspension dans 32 p. d'eau, chauffer jusqu'à ce que tout soit dissous, évaporer la liqueur aux deux tiers et l'abandonner au refroidissement.

On connaît peu les propriétés de l'alloxantine anhydre. L'alloxantine ordinaire renferme en effet 3 molécules d'eau de cristallisation, qu'elle perd seulement à environ 150°. L'alloxantine hydratée se présente en petits prismes obliques, durs, friables, transparents, incolores ou jaunâtres. Quand ils ont été obtenus par l'oxydation de l'acide urique ou par l'électrolyse de l'alloxane, l'angle obtus formé par les arêtes latérales est de 105°. Lorsqu'ils ont été préparés en chauffant la dialuramide avec les acides étendus, cet angle est de 121°. L'alloxantine est donc dimorphe.

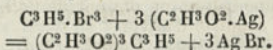
L'alloxantine rougit le tournesol, mais ne présente pas d'autres propriétés acides. Elle est à







vase clos à 100° avec de l'ammoniaque alcoolique, le tribromure d'allyle se transforme en *dibromallylamine*. Chauffé à une température de 120° à 125° avec un mélange d'acide acétique cristallisable et d'acétate d'argent, il fournit de la triacétine qui peut être transformée en glycérine [Wurtz, *loc. cit.*]:



On peut donc former de la glycérine artificiellement et par synthèse au moyen de l'iodure d'allyle qui n'appartient pas à la série glycérique; le tribromure d'allyle lui-même n'est pas un composé glycérique, il est isomérique et non pas identique avec la tribromhydrine.

**CHLORURES D'ALLYLE.** — *Monochlorure*,  $\text{C}^3\text{H}^5.\text{Cl}$ . [Cahours et Hofmann, *loc. cit.*] — Est obtenu par la distillation d'un mélange d'alcool allylique et de perchlorure de phosphore. On le prépare aussi en faisant agir en vase clos à 100° l'oxalate d'allyle sur le chlorure de calcium, ou en mettant en réaction de l'iodure d'allyle, de l'alcool et du bichlorure de mercure [Oppenheim, *Compt. rend.*, t. LXII, p. 1085].

Le chlorure d'allyle est un liquide huileux, bouillant entre 44° et 45°. Densité 0,934 à 0°. Traité par la potasse alcoolique, il fournit de l'éther éthylallylique.

*Trichlorure d'allyle*,  $\text{C}^3\text{H}^5.\text{Cl}^3$ . [Oppenheim, *Bull. de la Soc. chim.*, 1864, t. II, p. 97.] — Ce trichlorure, obtenu par l'action du chlore ou du bichromate de potasse et de l'acide chlorhydrique sur l'iodure d'allyle, est un liquide incolore, d'une odeur ressemblant à celle du chloral, ne se solidifiant pas encore à — 10°. Densité, 1,41 à 0°. Point d'ébullition, 154° à 157°. Il semble être identique avec la trichlorhydrine.

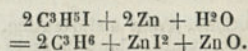
**CYANURE D'ALLYLE**,  $\text{C}^3\text{H}^5.\text{C Az}$ . [Liecke, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXII, p. 316, et *Répert. de Chim. pure*, 1860, p. 123.] — En chauffant au bain-marie un mélange de cyanure d'argent et d'iodure d'allyle, il se produit, après quelques heures, une huile épaisse, brune, qui se prend par le refroidissement en une masse visqueuse et qui est probablement une combinaison d'iodure d'argent et de cyanure d'allyle. En ajoutant de l'alcool et de l'éther, on met le cyanure d'allyle en liberté. Le cyanure d'allyle est un liquide limpide et mobile, d'une odeur pénétrante et désagréable, se colorant à la longue à l'air en jaune, un peu soluble dans l'eau et miscible en toutes proportions à l'alcool et à l'éther. Point d'ébullition, 96° à 106°. Densité, 0,794 à 17°. Une dissolution alcoolique de potasse le décompose à l'ébullition en ammoniaque, acide formique et une huile non étudiée. Claus, dans cette réaction, a obtenu l'acide crotonique  $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^2$  [*Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. CXXXI, p. 58, et *Bull. de la Soc. chim.*, 1865, t. III, p. 100].

**IODURES D'ALLYLE.** — *Monoiodeure*,  $\text{C}^3\text{H}^5.\text{I}$ . — *Préparation.* — 1° On dissout 1 p. de phosphore dans du sulfure de carbone rectifié; on ajoute peu à peu 8 p. d'iode et on évapore le dissolvant au bain-marie dans un courant d'acide carbonique sec; on a ainsi de l'iodure de phosphore  $\text{PI}^2$  qu'on mélange dans une cornue avec un poids égal de glycérine sirupeuse; une réaction vive s'établit; du gaz propylène se dégage, de l'eau et de l'iodure d'allyle distillent et il reste dans la cornue de la glycérine non décomposée, de l'iode, une substance iodurée très-peu abondante, des acides oxygénés du phosphore et une trace de phosphore rouge. Il faut employer une cornue un peu grande et ne pas opérer sur plus de 50 à 100 grammes de mélange à la fois. L'iodure d'allyle est purifié par distillation [Berthelot et de Luca, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XLIII, p. 257].

2° L'iodure d'allyle se produit à la distillation d'un mélange d'alcool allylique et d'iodure de phosphore [Cahours et Hofmann, *loc. cit.*].

L'iodure est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, d'une odeur éthérée alliée. Il brunit rapidement sous l'influence de l'air et de la lumière en répandant des vapeurs irritantes. Point d'ébullition, 101°. Densité, 1,789 à 16°.

Chauffé avec l'ammoniaque pendant 40 heures à 100°, il produit, parmi d'autres composés, de l'iodhydrate de propylamine; soumis à l'action de l'acide iodhydrique, il forme de l'iodure de propyle [M. Simpson, *Proceed. of the London royal Soc.*, t. XII, p. 533]. L'acide azotique fumant attaque l'iodure d'allyle avec dépôt d'iode; l'acide sulfurique le charbonne avec dégagement de propylène. L'hydrogène naissant, dégagé d'un mélange de zinc et d'acide sulfurique, décompose l'iodure d'allyle en propylène:



Le mercure et l'acide sulfurique faible, ou mieux l'acide chlorhydrique concentré, agissent de la même manière.

L'iodure d'allyle est décomposé par le sodium à chaud; par le fer à froid, il se forme du diallyle. En dissolution alcoolique, l'iodure d'allyle agit lentement sur les sels de potasse; il décompose, en dégageant de la chaleur, les sels d'argent et il se forme des éthers allyliques correspondant à l'acide.

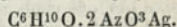
*Biiodure d'allyle.* — Voyez **DIALLYLE** (TÉTRAÏODEURE DE).

*Iodure de mercurallyle.* [Zinin, *Bull. de l'Acad. de Saint-Petersb.*, t. XIII, p. 360.] — L'iodure d'allyle, en se combinant au mercure métallique, forme l'iodure de mercurallyle  $\text{C}^3\text{H}^5\text{HgI}$ , cristallisé en écailles argentées qui se colorent en jaune à la lumière et par la dessiccation. Il est peu soluble dans l'alcool froid, presque insoluble dans l'eau, se volatilise à 100° en donnant des tables blanches brillantes. Il fond à 135°. L'oxyde d'argent décompose sa solution alcoolique en produisant une matière alcaline qui, évaporée, fournit une masse sirupeuse. C'est probablement de l'hydrate de mercurallyle.

**OXYDE D'ALLYLE** (éther allylique),  $(\text{C}^3\text{H}^5)^2\text{O}$ . — L'éther allylique 1° est contenu en petite quantité dans l'essence d'ail brute [Wertheim, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LI, p. 309, et t. LV, p. 297]; 2° se forme par la décomposition de l'azotate d'argent et d'allyle par l'ammoniaque; 3° se forme par la décomposition du sulfocyanure d'allyle au moyen de la chaux sodée à 120° en vase clos [Wertheim, *loc. cit.*]; 4° se produit lorsqu'on fait chauffer de l'iodure d'allyle avec de l'allylate de sodium ou de potassium [Cahours et Hofmann, *loc. cit.*]; 5° se produit lorsqu'on fait agir de l'oxyde de mercure sur de l'iodure d'allyle [Berthelot et de Luca, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XLVIII, p. 286].

*Propriétés.* — Liquide, incolore, d'une odeur alliée, insoluble dans l'eau, moins dense que l'eau. Point d'ébullition, 82° (Cahours et Hofmann); entre 85° et 87° (Berthelot et de Luca). Il forme avec l'acide azotique un composé nitré d'une densité plus grande que celle de l'eau, et avec l'iodure de phosphore de l'iodure d'allyle.

*Nitrate d'argent et d'allyle,*



— Ce composé se produit par l'action de l'azotate d'argent en dissolution alcoolique sur l'oxyde d'allyle ou sur le sulfure d'allyle; il cristallise en prismes radiés, incolores et très-brillants.



ÉTHÉR ÉTHYL-ALLYLIQUE,



— On l'obtient par l'action de l'allylate de potassium ou de sodium sur l'iodeure d'éthyle, ou par l'action de l'éthylate alcalin sur l'iodeure d'allyle, ou par l'action d'une dissolution alcoolique de potasse sur l'iodeure d'allyle. C'est un liquide incolore, d'une odeur aromatique, bouillant à 64° (Cahours et Hofmann), à 62°,5 (Berthelot et de Luca). Il se combine avec 2 atomes de brome (Morkownikoff); l'acide iodhydrique le décompose en iodeure d'éthyle et iodeure d'allyle (Oppenheim).

ÉTHÉR AMYL-ALLYLIQUE,



— Obtenu par l'action de l'iodeure d'allyle sur l'alcool amylique et la potasse, il bout à 120° environ.

TRIALLYLINE, (C<sup>3</sup>H<sup>5</sup>)<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. — Ce corps présente la composition de l'oxyde de glycéryle. Il a été obtenu par la distillation d'un mélange de potasse, de glycérine et d'iodeure d'allyle (Berthelot et de Luca). C'est un liquide d'une odeur désagréable, soluble dans l'éther. Point d'ébullition, 232°.

ACÉTATE D'ALLYLE, C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>O<sup>2</sup>.C<sup>3</sup>H<sup>5</sup>. [Zinin, *loc. cit.*] — Il s'obtient par l'action de l'iodeure d'allyle sur l'acétate d'argent. La réaction est vive; on recueille ce qui passe entre 100° et 115°; on rectifie sur de l'acétate d'argent et ensuite sur de l'oxyde de plomb. L'acétate d'allyle est un liquide neutre, moins dense que l'eau, peu soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther; il a une odeur rappelant celle de l'acétate d'éthyle et une saveur éthérée. Point d'ébullition, 105° (Zinin), de 97° à 100° (Cahours et Hofmann).

BENZOATE D'ALLYLE, C<sup>7</sup>H<sup>5</sup>O<sup>2</sup>.C<sup>3</sup>H<sup>5</sup>. [Cahours et Hofmann, *loc. cit.*] — Le benzoate d'allyle, produit par l'action du chlorure de benzoïle sur l'alcool allylique ou par l'action de l'iodeure d'allyle sur le benzoate d'argent (Zinin), est un liquide oléagineux, plus dense que l'eau, d'un jaune d'ambre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'esprit de bois, miscible à l'alcool et à l'éther en toutes proportions, d'une odeur rappelant celle du benzoate d'éthyle. Point d'ébullition, 228° (Cahours et Hofmann), 230° environ (Berthelot et de Luca), 242° (Zinin).

BUTYRATE D'ALLYLE, C<sup>4</sup>H<sup>7</sup>O<sup>2</sup>.C<sup>3</sup>H<sup>5</sup>. [Cahours et Hofmann, *loc. cit.*] — Le butyrate obtenu par l'action de l'iodeure d'allyle sur le butyrate d'argent est un liquide oléagineux, moins dense que l'eau, d'une odeur analogue à celle du butyrate d'éthyle, soluble dans l'éther. Point d'ébullition, 140° environ (Cahours et Hofmann), 145° environ (Berthelot et de Luca).

CARBONATE D'ALLYLE, CO<sup>3</sup>(C<sup>3</sup>H<sup>5</sup>)<sub>2</sub>. — Le carbonate d'allyle obtenu par l'action du sodium sur l'oxalate d'allyle, ou par celle de l'iodeure d'allyle sur le carbonate d'argent, est une huile incolore, insoluble dans l'eau, d'une odeur aromatique, moins dense que l'eau (Cahours et Hofmann).

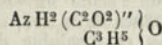
CYANATE D'ALLYLE,



(Cahours et Hofmann). — Obtenu par l'action de l'iodeure d'allyle sur le cyanate d'argent, c'est un liquide incolore, d'une odeur piquante et excitant le larmolement. Point d'ébullition, 82°.

OXALATE D'ALLYLE, C<sup>2</sup>O<sup>4</sup>(C<sup>3</sup>H<sup>5</sup>)<sub>2</sub>. [Cahours et Hofmann]. — Il s'obtient par l'action de l'iodeure d'allyle sur l'oxalate d'argent; c'est un liquide oléagineux, incolore, d'une odeur rappelant à la

fois celle de l'oxalate d'éthyle et celle de l'essence de moutarde. Point d'ébullition, entre 206° et 207° sous la pression de 754 millimètres. Densité, 1,055 à 15°,5. L'eau le décompose lentement, la potasse rapidement; avec l'ammoniaque, il se transforme en oxamide et alcool allylique. En ajoutant goutte à goutte une dissolution alcoolique d'ammoniaque, on obtient de l'allyl-oxamide ou oxamate d'allyle

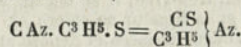


(Cahours et Hofmann). Par l'évaporation spontanée de la dissolution alcoolique, il se produit de beaux cristaux.

TARTRATE D'ALLYLE, C<sup>3</sup>H<sup>4</sup>O<sup>6</sup>(C<sup>3</sup>H<sup>5</sup>)<sub>2</sub>. [Berthelot et de Luca]. — Le tartrate d'allyle est une matière sirupeuse, neutre, non volatile, soluble dans l'éther, que les alcalis décomposent facilement.

VALÉRATE D'ALLYLE, C<sup>5</sup>H<sup>9</sup>O<sup>2</sup>(C<sup>3</sup>H<sup>5</sup>). — Le valérate d'allyle, formé par l'action de l'iodeure d'allyle sur le valérate d'argent, est un liquide incolore, bouillant à 162° (Cahours et Hofmann).

SULFOCYANATE D'ALLYLE, ou sulfocyanure d'allyle, ou essence de moutarde,



— La graine de moutarde noire renferme du myronate de potasse, qui en présence de l'eau et de la myrosine se transforme en glucose, bisulfate de potasse et essence de moutarde (Bussy, Will et Körner). Suivant Ludwig et Lange, l'intervention de la myrosine n'est pas indispensable à la production de l'essence de moutarde [*Bull. de la Soc. chim.*, 1861, p. 4]. D'autres crucifères fournissent également de l'essence de moutarde en même temps que de l'essence d'ail. — Voyez SULFURE D'ALLYLE.

Pour extraire l'essence de moutarde de la graine de moutarde noire, on pile celle-ci, on la fait digérer pendant vingt-quatre heures avec 3 à 6 p. d'eau; on distille tant qu'il passe avec de l'eau des parties huileuses. 100 p. de graines fournissent 0,2 p. d'essence (Boutron et Robiquet), 0,55 (Aschoff), 0,8 (Hess), 1,2 (Hofmann). On purifie par la rectification, on dessèche avec du chlorure de calcium et on distille; il reste une résine noirâtre.

L'essence de moutarde se forme encore : 1° lorsqu'on chauffe entre 120° et 130° la combinaison C<sup>6</sup>H<sup>10</sup>S<sub>2</sub>. 2° HgS (voir SULFURE D'ALLYLE) avec un excès de sulfocyanure de potassium; 2° lorsqu'on traite le bromure d'allyle par le sulfocyanure de potassium [Dusart, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XLV, p. 339]; 3° lorsqu'on fait chauffer en vase clos l'iodeure d'allyle avec du sulfocyanure de potassium (Zinin, Berthelot et de Luca); 4° lorsqu'on fait agir à froid de l'iodeure d'allyle sur le sulfocyanure d'argent (Berthelot et de Luca).

Propriétés. — Huile transparente, incolore. Pouvoir réfringent, 1,516. Densité, 1,015 à 20°, de 1,009 à 1,010 à 15°. Point d'ébullition, 143° environ [Dumas et Pelouze, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LIII, p. 181]; 148° [Will, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LII, p. 1]. Elle a une odeur et une saveur piquantes et irritantes, provoquant le larmolement; appliquée sur la peau, elle détermine une forte vésication; elle est un peu soluble dans l'eau bouillante et très-soluble dans l'alcool et l'éther; elle dissout le phosphore et le soufre. Exposée à la lumière, elle se colore peu à peu en jaune-brun et dépose une matière d'un jaune-orangé, semblable à du persulfocyanogène; elle donne à chaud, avec la potasse, une liqueur jaune que précipite l'acide acétique.

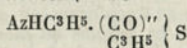
Lorsqu'on fait agir lentement du chlore sur du sulfocyanure d'allyle, il se forme des cris-



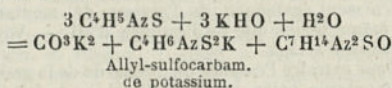
taux soyeux très-volatils, insolubles dans l'eau et l'éther, mais très-solubles dans l'alcool. Un excès de chlore le détruit et la potasse le résinifie. Le brome résinifie le sulfocyanure d'allyle et l'iode s'y dissout avec une coloration brun-rouge. L'acide azotique de concentration moyenne détermine la formation d'une matière résineuse (*résine nitrosinapyllique*); si l'on active la réaction, celle-ci est détruite et il se forme des acides sulfurique et oxalique et de l'acide *nitrosinapyllique*. Cet acide a la consistance de la cire, est très-fusible, soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool et l'éther. Son sel de baryte est amorphe, brillant, rouge-brun, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther; il précipite en jaune l'acétate de plomb et les azotates d'argent et de mercure au minimum.

Traité par l'hydrate d'oxyde de plomb, le sulfocyanure d'allyle donne de la sinapoline, du carbonate et du sulfure de plomb; la potasse, la soude et la baryte aqueuse agissent de la même manière.

Lorsqu'on ajoute goutte à goutte du sulfocyanure d'allyle à une dissolution saturée d'hydrate de potasse dans de l'alcool absolu, il se produit une réaction très-vive; il se dégage un peu d'ammoniaque et la liqueur se colore en rouge-brun, prend une odeur alliécée et dépose après quelque temps du carbonate de potasse. Lorsqu'on ajoute de l'eau, il se sépare une huile particulière qui est de l'*allyl-monosulfocarbamate d'allyle*



et il reste en dissolution de l'allyl-sulfocarbamate de potassium. L'équation suivante rend compte de sa formation :



L'allyl-monosulfocarbamate d'allyle est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, il a une densité de 1,036 à 14°, bout entre 115° et 118°, en se décomposant partiellement; bouilli avec de l'eau, il donne un alcaloïde volatil.

La potasse pulvérisée agit, à froid, comme la potasse alcoolique, toutefois la réaction n'est pas aussi nette; à chaud, il se forme de l'allyl-monosulfocarbamate de potasse et il se dégage de l'ammoniaque. Lorsqu'on projette des morceaux de potasse dans de l'essence de moutarde, il se dégage de l'hydrogène et il se forme un sel de potasse, soluble, dont l'acide est huileux, insoluble dans l'eau et moins dense que celle-ci.

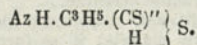
Pour l'action de la chaux sodée, voyez OXYDE D'ALLYLE, et pour celle du monosulfure de potassium, voyez SULFURE D'ALLYLE.

Le mercure et le cuivre, en contact avec l'essence de moutarde, lui enlèvent une partie de son soufre.

L'essence de moutarde se combine à l'ammoniaque et forme de la thiosinamine. — Voyez plus bas THIOSINAMINE.

Elle donne des précipités de sulfures métalliques avec les dissolutions alcooliques d'azotate d'argent et d'acétate de plomb; elle précipite en blanc la solution alcoolique de chlorure mercurique. Il existe aussi une combinaison cristallisée de sulfocyanure d'allyle et de chlorure de platine, qui se décompose peu à peu au contact de l'eau en dégageant de l'acide carbonique et en déposant une matière pulvérulente de couleur foncée.

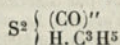
*Acide allyl-sulfocarbamique* ou *sulfosinapyllique*,



[Will, 1844, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LII, p. 30.] — Lorsqu'on ajoute goutte à goutte de l'essence de moutarde à une dissolution concentrée de potasse dans de l'alcool absolu, qu'on sépare après quelques heures le liquide rouge-brun du carbonate de potasse qui a cristallisé, qu'on étend avec de l'eau, qu'on sépare au moyen d'un filtre mouillé l'huile qui s'est déposée et qu'on évapore le liquide d'un jaune pâle jusqu'à consistance sirupeuse à peu près, il se forme des cristaux brillants d'allyl-sulfocarbamate de potasse; on ne peut obtenir ce sel à l'état de pureté.

Lorsqu'on mélange la dissolution aqueuse de ce sel avec de l'acide acétique, elle se trouble et dépose une poudre qui ressemble à du soufre. Les sels métalliques y produisent des précipités qui se convertissent en sulfure; en même temps de l'essence de moutarde est régénérée. Lorsqu'on ajoute à une dissolution de ce sel dans 200 p. d'eau de l'acétate de plomb, il se produit un précipité d'allyl-sulfocarbamate de plomb, sous forme d'une poudre jaune très-divisée, qui se réunit en masse, lorsqu'on agite. Chauffé à 100°, il se décompose en essence de moutarde, sulfure de plomb et soufre. L'acide sulfurique le décompose sans mettre d'essence de moutarde en liberté, il ne se dégage que de l'hydrogène sulfuré.

*Acide allyl-sulfocarbamique* ou *allyl-xanthique* ou *sulfure d'allyle*, de *carbonyle* et d'*hydrogène*,



(Cahours et Hofmann). — Il se produit des aiguilles cristallines jaunes d'allyl-xanthate de potasse, lorsqu'on fait agir une dissolution de potasse et du sulfure de carbone sur de l'alcool allylique.

SULFURE D'ALLYLE ou essence d'ail,  $(\text{C}^3\text{H}^5)^2\text{S}$ . — Cadet, Fourcroy et Vauquelin avaient déjà étudié l'essence d'ail, mais Wertheim, en 1844, en a reconnu la véritable nature [*Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LV, p. 297]. L'essence d'ail est contenue dans les essences qui se forment lorsqu'on distille avec de l'eau différentes parties de plusieurs espèces de la famille des Asphodélées et de celle des Crucifères. L'essence des bulbes d'*Allium sativum* (gousses d'ail) et celle d'oignons (*Allium cepa*), renferment du sulfure d'allyle, la première en plus grande quantité que la seconde. L'essence des feuilles et graines de *Thlaspi arvense* et d'*Iberis amara* renferment, sur 90 % de sulfure, 10 % de sulfocyanure d'allyle. Les feuilles d'*Alliaria officinalis* fournissent du sulfure d'allyle, les graines un mélange de sulfure et de sulfocyanure; les graines mûries au soleil ne fournissent que de l'essence de moutarde. Les graines de *Capsella bursa pastoris*, de *Raphanus raphanistrum* et de *Sisymbrium nasturtium*, renferment en petite quantité un mélange des deux essences.

Les essences n'existent pas toutes formées dans les plantes; aussi doit-on, avant la distillation, en faire macérer avec de l'eau les différentes parties, principalement les graines, afin d'obtenir la totalité de l'huile essentielle. Les graines de *Thlaspi arvense* ne dégagent aucune odeur lorsqu'on les broie, et il ne se forme pas de sulfure d'allyle lorsque, avant de les traiter avec de l'eau, on les chauffe à 100°, ou qu'on les épuise préalablement avec de l'alcool.

Pour obtenir l'essence d'ail pure, on distille de l'ail avec de l'eau. Il passe une huile pesante, brune et fétide. 50 kilogr. d'ail en donnent de 100 à 120 gr. Cette huile renferme, en même temps que du sulfure, une certaine quantité d'oxyde d'allyle et un excès de soufre, qui se sépare en grande partie par la rectification; il est possible que l'oxygène de l'air décompose une certaine quantité de sulfure d'allyle en formant de l'oxyde d'allyle et que le soufre, mis en liberté, se porte



sur le sulfure d'allyle pour former des composés plus sulfurés. Soumise à la distillation, cette huile se décompose à 140°, se colore davantage, dégage des vapeurs désagréables et laisse une matière brune et gluante.

En rectifiant l'essence brute dans un bain de sel marin, il en passe les deux tiers sous la forme d'une huile jaunâtre, plus légère que l'eau; en traitant celle-ci par le potassium et en soumettant à la distillation, après avoir desséché par du chlorure de calcium, on obtient du sulfure d'allyle pur; il se forme dans cette réaction du sulfure de potassium et il se dégage une petite quantité de gaz inflammable.

Il se forme du sulfure d'allyle : 1° lorsqu'on chauffe du sulfocyanure d'allyle dans un tube scellé vers 100° avec du monosulfure de potassium (Wertheim, *loc. cit.*); 2° lorsqu'on chauffe doucement de l'essence de moutarde avec du potassium [Gerhardt, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. XIV, p. 125]; 3° lorsqu'on ajoute goutte à goutte de l'iode d'allyle à une dissolution alcoolique concentrée de monosulfure de potassium (Cahours et Hofmann).

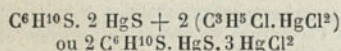
*Propriétés.* — Huile incolore, transparente, moins dense que l'eau, très-réfringente, peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther. Point d'ébullition, 140°.

L'acide azotique fumant attaque le sulfure d'allyle avec violence et le dissout en produisant des acides oxalique et sulfurique; la solution étant étendue d'eau, il s'en sépare des flocons jaunâtres. L'acide azotique concentré le transforme en acides oxalique et formique. L'acide sulfurique concentré le dissout à froid, avec une teinte pourpre; l'eau l'en sépare sans altération. L'acide chlorhydrique est absorbé en grande quantité, il se produit une coloration bleu foncé; le mélange se décolore peu à peu à l'air, et instantanément par la chaleur et par une addition d'eau. Les acides et les alcalis dilués, ainsi que le potassium, ne l'altèrent pas.

Le sulfure d'allyle ne précipite pas les dissolutions aqueuses ou alcooliques d'acétate et de nitrate de plomb, d'acétate de cuivre et les dissolutions des acides arsénieux et arsénique dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

Lorsqu'on mélange une solution d'azotate d'argent ammoniacale avec un excès de sulfure d'allyle, il se produit du sulfure d'argent, de l'éther allylique et de l'azotate d'ammoniaque. Le précipité est d'abord blanc ou jaune pâle et renferme probablement une combinaison de sulfure d'allyle et de sulfure d'argent, qui au bout de quelque temps brunît et se convertit en sulfure d'argent noir.

Lorsqu'on mélange des dissolutions alcooliques de sulfure d'allyle et de bichlorure de mercure, il se forme un précipité blanc, qui renferme deux composés, dont l'un est soluble dans l'alcool et l'autre insoluble (Wertheim). Le premier

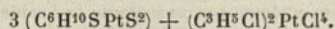


se sépare de la dissolution alcoolique à la longue ou lorsque celle-ci est étendue avec de l'eau. La chaleur le décompose; la potasse le colore en jaune clair, en mettant de l'oxyde de mercure en liberté. Si on dissout ce dernier dans de l'acide azotique, il reste une combinaison blanche dont la formule est peut-être  $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{S}. 2 \text{HgS}$ . Distillé avec du sulfocyanure de potassium, il se forme, parmi d'autres produits, de l'essence de moutarde. La combinaison insoluble dans l'alcool renferme plus de mercure que la précédente.

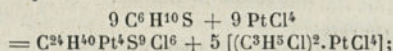
Le sulfure d'allyle donne, avec le perchlore d'or, un précipité d'un beau jaune, qui s'agglomé-

mère peu à peu comme une résine et se recouvre d'une pellicule d'or métallique.

Le sulfure d'allyle forme, avec le perchlore de platine, un précipité jaune :

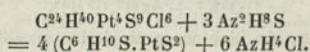


En employant des dissolutions alcooliques, on obtient ce composé plus facilement. Il semble que la formation de cette combinaison ait lieu en vertu de l'équation suivante :



en effet, le composé  $2 \text{C}^3\text{H}^5\text{Cl} \cdot \text{PtCl}^4$  paraît exister, car lorsqu'on emploie de l'alcool concentré, il se forme parfois des écailles cristallines, brillantes comme de l'or, qui par l'addition d'eau se redissolvent.

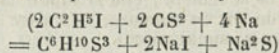
Le composé platinique traité par du sulfure d'ammonium aqueux donne une combinaison d'un brun de kermès insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. La réaction s'explique par l'équation suivante :



Lorsqu'on ajoute peu à peu du sulfure d'allyle à une dissolution aqueuse d'azotate de protoxyde de palladium en excès, il se produit un précipité d'un brun de kermès clair  $2 \text{C}^6\text{H}^{10}\text{S} \cdot 3 \text{PdS}$ , insoluble dans l'eau et l'alcool.

Le sulfure d'allyle, chauffé en vase clos au bain-marie avec de l'iode d'allyle, donne naissance à de beaux cristaux prismatiques, solubles dans l'eau d'iode de triallylsulfine  $3 (\text{C}^3\text{H}^5)$ . I. S. Décomposé par l'oxyde d'argent en présence de l'eau, cet iode donne une liqueur fortement alcaline. Le chlorure correspondant donne, avec le perchlore de platine, un composé qui se sépare de sa dissolution sous forme de prismes orangés. [Cahours, *Bull. de la Soc. chim.*, 1865, t. IV, p. 46.]

TRISULFURE D'ALLYLE,  $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{S}_3$ . [Löwig et Scholz, *Répert. de Chim. pure*, 1860, p. 331.] — Le trisulfure d'allyle obtenu par l'action de l'amalgame de sodium sur un mélange de 1 p. de sulfure de carbone et de 2 p. d'iode d'éthyle

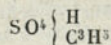


est un liquide d'un jaune de soufre, très-fluide, très-réfringent, d'une odeur désagréable, d'un goût douceâtre et analogue à celui de l'anis. Densité, 1,012 à 15°. Il est insoluble dans l'eau, mais miscible en toutes proportions à l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone.

L'acide azotique fumant l'attaque avec violence et peut même l'enflammer. Le chlore, le brome et le chlorure de chaux, agissent énergiquement sur lui. La solution alcoolique de trisulfure d'allyle donne, avec une solution alcoolique de bichlorure de mercure, un précipité blanc  $(\text{C}^6\text{H}^{10}\text{S}_3 \cdot 6 \text{HgCl}^2)$  ou  $2 \text{C}^3\text{H}^5\text{Cl}^3 + 3 \text{HgS} + 3 \text{HgCl}^2$  soluble dans l'alcool bouillant, mais se déposant par le refroidissement.

SULFURE D'ALLYLE ET D'HYDROGÈNE ou mercaptan allylique,  $\text{C}^3\text{H}^5 \cdot \text{HS}$ . [Cahours et Hofmann.] — Le mercaptan allylique obtenu par l'action de l'iode d'allyle sur le sulfhydrate de potassium est un liquide dont l'odeur rappelle celle du sulfure d'allyle, mais est plus éthérée. Point d'ébullition, 90°. Il forme avec le mercure des écailles cristallines nacrées solubles dans l'alcool bouillant et se déposant pendant le refroidissement.

ACIDE ALLYL-SULFURIQUE ou sulfate d'allyle et d'hydrogène,

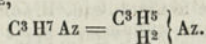




(Cahours et Hofmann). — L'acide allyl-sulfurique se produit : 1° lorsqu'on traite le mercaptan allylique par l'acide azotique concentré : il se colore en rouge et il se dégage de l'oxyde d'azote; 2° lorsqu'on ajoute goutte à goutte de l'acide sulfurique concentré à un même volume d'alcool allylique. Le sel de baryte  $C^3H^5O^2S^2O^8Ba$  cristallise en aiguilles blanches et brillantes.

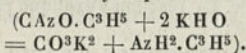
## AZOTURES D'ALLYLE.

## ALLYLAMINE,



[Cahours et Hofmann, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. L, p. 432.]

*Préparation.* 1° Lorsqu'on fait chauffer du cyanate d'allyle avec de la potasse aqueuse, il se forme du carbonate de potasse et il distille parmi d'autres produits de l'allylamine que l'on recueille dans de l'acide chlorhydrique :



En ajoutant du bichlorure de platine au chlorhydrate, on obtient un précipité jaune pâle, de composition variable, et la liqueur filtrée évaporée donne des aiguilles cristallines d'un rouge-orangé foncé de



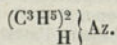
2° Lorsqu'on fait agir de l'iodeure d'allyle sur de l'ammoniaque et qu'on distille avec de la potasse, il passe de l'allylamine. 3° Lorsqu'on ajoute à une dissolution alcoolique d'essence de moutarde, du zinc et de l'acide chlorhydrique, il se dégage de l'hydrogène sulfuré et de l'acide carbonique; il se forme en même temps de l'allylamine, qu'on obtient en distillant avec de la potasse [Oeser, *Bull. de la Soc. chim.*, 1865, t. IV, p. 372].

*Propriétés.* — Liqueur incolore, assez mobile, d'une odeur ammoniacale pénétrante et légèrement alliécée, d'une saveur brûlante. Point d'ébullition, 58°. Densité, 0,864 à 15°.

L'allylamine brûle avec une flamme éclairante; se mélange avec l'eau en toutes proportions, en dégageant de la chaleur; elle précipite l'alumine, les oxydes de fer, de mercure, de cuivre et d'argent de leurs combinaisons; les deux derniers sont solubles dans un excès de base.

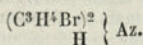
Le chlorhydrate d'allylamine constitue des aiguilles déliquescentes; le sulfate neutre, des cristaux agglomérés en barbes de plume, inaltérables à l'air.

## DIALLYLAMINE,



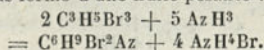
— L'iodhydrate de diallylamine se trouve parmi les sels qui se forment lorsqu'on fait digérer de l'allylamine impure avec de l'iodeure d'allyle (Cahours et Hofmann).

## DIBROMALLYLAMINE,



[M. Simpson, *Compt. rend.*, t. XLVI, p. 785, et t. XLVII, p. 270.]

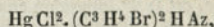
Pour préparer la dibromallylamine, on chauffe pendant 10 heures en vase clos, à 100°, un mélange de 1 volume de tribromure d'allyle et d'environ 6 volumes d'une solution alcoolique faible d'ammoniaque; il se précipite du bromure d'ammonium blanc, qu'on sépare par filtration; on ajoute de l'eau, il se dépose de la dibromallylamine, sous forme d'une huile pesante :



On la dissout dans de l'acide chlorhydrique, on évapore à siccité et on traite le sel par l'éther pour enlever les impuretés et on dessèche dans le vide. Le chlorhydrate est très-soluble dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans l'éther. La potasse et l'ammoniaque en précipitent la base sous forme d'un liquide oléagineux, alcalin au papier de tournesol, qui ne précipite ni les sels de cuivre ni ceux d'argent.

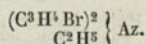
La dibromallylamine est soluble dans l'eau, les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique et acétique. Le sulfate de dibromallylamine forme une masse gommeuse. Le chlorure double de dibromallylamine et de platine est un précipité jaune-orangé, presque insoluble dans l'alcool absolu.

La dibromallylamine, en se combinant au bichlorure de mercure, forme le composé



peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool, qui le laisse déposer sous forme de longues aiguilles.

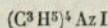
## ÉTHYL-DIBROMALLYLAMINE,



[M. Simpson, *loc. cit.*] — L'éthyl-dibromallylamine obtenu par l'action de la dibromallylamine sur l'iodeure d'éthyle en excès, en vase clos et à 100°, est un liquide oléagineux, d'une saveur très-piquante, d'une odeur alliécée, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides. C'est une base plus forte que la dibromallylamine, elle précipite l'oxyde de cuivre sur le sulfate et réagit sur les papiers réactifs comme une substance alcaline.

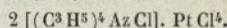
*TRIALLYLAMINE, (C^3H^5)^3Az.* [Cahours et Hofmann.] — Lorsqu'on chauffe de l'oxyde de tétrallylammmonium, il passe une huile qui est de la triallylamine. Le chlorhydrate forme, avec le bichlorure de platine, un sel double d'un jaune pâle.

*TÉTRALLYLAMMONIUM (Cahours et Hofmann).* — L'iodeure de tétrallylammmonium



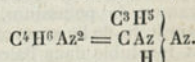
se forme par l'action de l'ammoniaque sur l'iodeure d'allyle à la température ordinaire; par un contact de quelques jours il se dissout une grande quantité d'iodeure, et la solution se prend quelquefois en masse. On hâte le dépôt de la combinaison en ajoutant une solution concentrée de potasse; il se sépare une couche huileuse, qui se solidifie. On l'expose au contact de l'air, qui carbonate la potasse, et on fait cristalliser dans l'alcool absolu.

L'iodeure, traité par l'oxyde d'argent, se transforme en oxyde, qui est un liquide fortement alcalin. L'oxyde de tétrallylammmonium traité par l'acide chlorhydrique et le bichlorure de platine donne un précipité jaune-pâle de



*TÉTRALLYLARSÉNIUM.* — L'iodeure d'allyle, en attaquant l'arséniure de potassium, forme divers produits fétides d'un point d'ébullition très-variable. Il se forme en outre une matière cristalline qui est probablement  $(C^3H^5)^4AsI$  (Cahours et Hofmann).

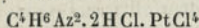
## AMIDES ALLYLIQUES.

ALLYLCYANAMIDE ou *sinnamine*,

[Robiquet et Bussy, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXXII, p. 328. — Will, *Ann. der Chem. u.*



*Pharm.*, t. LII, p. 4]. Lorsqu'on fait chauffer à 100° de la thiosinamine préalablement broyée avec de l'hydrate de plomb humecté d'eau, qu'on reprend par l'eau et l'alcool et qu'on évapore à consistance sirupeuse, il se dépose, au bout de plusieurs mois, des cristaux de sinnamine. Ces cristaux sont des prismes blancs, durs, brillants, appartenant au type anorthique; ils renferment une demi-molécule d'eau qu'ils perdent en fondant à 100°. La sinnamine desséchée est une masse transparente, blanche, d'apparence cristalline. Elle est sans odeur, a une saveur amère persistante; sa dissolution aqueuse est fortement alcaline; elle est soluble dans l'alcool et l'éther. Entre 160° et 200°, elle dégage de l'ammoniaque et laisse un composé résineux jaunâtre qui jouit de propriétés alcalines. Ce même composé se forme lorsqu'on fait bouillir la solution chlorhydrique de sinnamine et qu'on ajoute de la potasse. Les cristaux de sinnamine absorbent le gaz chlorhydrique et l'hydrogène sulfuré, en formant des combinaisons destructibles par la chaleur. La sinnamine déplace l'ammoniaque des sels ammoniacaux; elle précipite les sels de plomb, de fer et de cuivre; elle forme avec les acides des sels non cristallisés à l'exception de l'oxalate. Le chloromercure de sinnamine, C<sup>8</sup>Az<sup>2</sup>H<sup>6</sup>.HgCl<sup>2</sup>, obtenu par l'action de la dissolution aqueuse de chlorhydrate de sinnamine sur le bichlorure de mercure en excès, est un précipité blanc. Le chloroplatinate de sinnamine



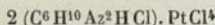
constitue des flocons d'un blanc jaunâtre qui se forment lorsqu'on ajoute du bichlorure de platine à de la sinnamine additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique. La solution aqueuse de sinnamine est précipitée par le tannin.

ÉTHYL ALLYLCYANAMIDE ou *éthylsinnamine*,



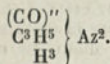
[Hinterberger, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LXXXIII, p. 348.] — En remplaçant, dans la préparation de la sinnamine, la thiosinamine par l'éthylthiosinamine, on obtient l'éthylsinnamine; elle cristallise en aiguilles groupées sous forme de dendrites, d'une saveur très-amère, solubles dans l'alcool et l'éther, insolubles dans l'eau; les solutions ont une réaction alcaline. Elle se dissout dans l'acide chlorhydrique. Point de fusion, 100°.

Le chloroplatinate d'éthylsinnamine

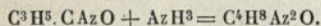


forme de petites aigrettes d'un jaune rougeâtre ou des mamelons, suivant qu'on emploie une solution chlorhydrique ou alcoolique d'éthylsinnamine. Le chloromercure 2(C<sup>6</sup>H<sup>10</sup>Az<sup>2</sup>)3HgCl<sup>2</sup> est un précipité blanc floconneux fusible à 100° en une matière jaune résineuse, se prenant en masse cristalline par le refroidissement.

ALLYLCARBAMIDE ou *allylurée*,



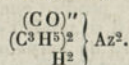
[Cahours et Hofmann, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3), t. L, p. 432.] — Le cyanate d'allyle se dissout avec dégagement de chaleur dans l'ammoniaque; par l'évaporation, il se forme des cristaux d'allylurée:



Elle est soluble dans l'eau et l'alcool. En faisant agir de l'éthylamine à la place de l'ammoniaque sur le cyanate d'allyle, il se forme de l'éthylallyl-

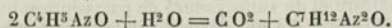
lurée (CO)''. C<sup>3</sup>H<sup>5</sup>.C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>.H<sup>2</sup>.Az<sup>2</sup>. Par l'action de la méthylamine, l'amylamine ou l'aniline, il se forme des urées d'une composition correspondante.

DIALLYLURÉE ou *sinapoline*,



[Simon, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. XXXIII, p. 258. — Will, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LII, p. 25. — Cahours et Hofmann, *loc. cit.*]

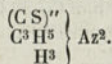
*Préparation.* — 1° Lorsqu'on fait chauffer le cyanate d'allyle avec de l'eau, il prend une consistance butyreuse et finit par se solidifier:



2° La sinapoline se forme comme premier produit de la potasse aqueuse sur le cyanate d'allyle. 3° On fait digérer une partie d'essence de moutarde avec 12 parties d'hydrate de plomb récemment précipité et 3 parties d'eau à une douce chaleur et en remuant souvent pendant plusieurs jours, on fait évaporer à 100° et on extrait la sinapoline par l'eau bouillante ou l'alcool. 4° On fait bouillir de l'essence de moutarde avec beaucoup d'eau de baryte, on évapore à siccité et on extrait par l'éther ou l'alcool.

*Propriétés.* — Feuilles cristallines, grasses au toucher, incolores, brillantes, volatiles avec décomposition partielle, volatiles sans décomposition dans un courant de vapeur d'eau. Point de fusion, 90° (Simon), 400° (Will). La sinapoline se décompose entre 170° et 180°. L'acide azotique la transforme en un acide particulier. L'acide sulfurique brunit sa dissolution à chaud. Elle absorbe l'acide chlorhydrique en s'échauffant, en fondant et en produisant un liquide dense qui dégage des vapeurs chlorhydriques à l'air humide. Elle précipite les bichlorures de mercure et de platine.

ALLYL-SULFOCARBAMIDE ou *thiosinnamine*,



[Dumas et Pelouze, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LIII, p. 181.] — La thiosinnamine obtenue par l'action de l'ammoniaque sèche ou aqueuse sur l'essence de moutarde forme une masse cristalline qu'on fait dissoudre dans l'eau et qu'on purifie par le charbon animal. La dissolution aqueuse, évaporée et refroidie, fournit des prismes rhomboïdaux obliques suivant Berthelot et de Luca et Schabus, des prismes droits rhombiques suivant Keferstein. Ces cristaux sont d'un blanc brillant, sans odeur, d'une saveur amère et fusibles à 70°, plus solubles dans l'eau bouillante que dans l'eau froide, très-solubles dans l'alcool et l'éther. La chaleur décompose la thiosinnamine; il reste un résidu charbonneux et il se dégage des vapeurs alcalines blanches, âcres, renfermant une matière huileuse et de l'acide sulfocyanhydrique. Le chlore et le brome déterminent, dans une dissolution aqueuse de thiosinnamine, un précipité blanc qu'un excès fait disparaître et reparaitre alternativement. La thiosinnamine, décomposée par le chlore, fournit des acides chlorhydrique et sulfurique; décomposée par le brome, des acides bromhydrique et sulfurique et une huile d'un rouge brun n'ayant pas l'odeur de l'essence de moutarde. L'iode se dissout en petite quantité dans une dissolution concentrée de thiosinnamine en la jaunissant et en produisant une huile d'un rouge brun; la liqueur filtrée est acide et dépose, par l'ébullition, une poudre blanche renfermant du soufre et de l'iode. L'acide azotique détruit la thiosinnamine en produisant de l'acide sulfurique. La thiosinnamine, distillée avec de l'acide phosphorique dilué ou de l'acide sulfurique, fournit



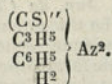
de l'acide sulfocyanhydrique; avec les oxydes de mercure et de plomb, elle fournit de la sennamine. Chauffée avec des alcalis fixes, la thiosinnamine ne dégage que lentement de l'ammoniaque; lorsqu'on la fait bouillir pendant quelque temps avec de l'eau de baryte, il se produit du carbonate de baryum, du sulfure de baryum et de l'ammoniaque. En précipitant l'excès de baryte par l'acide carbonique, et évaporant, on obtient une masse sirupeuse, très-amère, ayant une faible réaction alcaline qui semble renfermer un alcaloïde différent de la sennamine. Le potassium fondu avec la thiosinnamine la brunit; à une température plus élevée, elle fait légèrement explosion en formant du sulfure et du sulfocyanure de potassium et une fumée noire. Le chlorhydrate de thiosinnamine répand des fumées d'acide chlorhydrique à l'air humide et forme, avec le bichlorure de mercure, un précipité blanc cailléboté  $C^4H^8Az^2S.2HgCl^2$ . La thiosinnamine dissout le chlorure d'argent en s'y combinant; elle se combine à l'azotate d'argent en formant un composé blanc cristallin  $C^4H^8Az^2S.AgAzO^3$  que l'hydrogène sulfuré décompose en sulfure d'argent, thiosinnamine et acide azotique, et l'eau bouillante en sulfure d'argent et un produit non étudié.

Le chlorhydrate de thiosinnamine et de platine est un précipité jaune-rouge, fusible, noirissant à une douce chaleur et se décomposant à une température plus élevée avec production de sulfure de platine.

L'essence de moutarde forme, avec les méthyl-éthyl-propyl et amyl-amines, des liquides bruns sirupeux qui sont des thiosinnamines dans lesquelles 1 atome d'hydrogène est remplacé par les radicaux méthyle, etc.; avec le bichlorure de platine, ces amides forment des combinaisons cristallines [Hinterberger, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. LXXXIII, p. 346].

Le chlorure double de platine et d'éthylthiosinnamine  $2(C^6H^{12}Az^2S.HCl).PtCl^2$  constitue des prismes rhombiques (Schabus) un peu solubles dans l'eau et l'alcool.

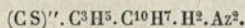
PHÉNYLTHIOSINNAMINE,



[Zinin, *Journ. für prakt. Chem.*, t. LVII, p. 173.]

— La phénylthiosinnamine, obtenue par l'action de l'essence de moutarde sur une dissolution alcoolique d'aniline, forme des tables cristallines à quatre ou six faces; elle est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther, soluble sans décomposition dans les acides chlorhydrique et sulfurique. Point de fusion, 95°. Elle donne à la distillation une huile d'une odeur alliée. L'acide azotique l'attaque à chaud en produisant une matière résineuse insoluble dans l'eau. L'hydrate de plomb la désulfure en formant une matière soluble dans l'alcool et cristallisant en aiguilles soyeuses et une matière résineuse.

NAPHTYLTHIOSINNAMINE,



[Zinin, *loc. cit.*] — La naphtylthiosinnamine, obtenue par l'action de l'essence de moutarde sur une dissolution alcoolique de naphtylamine, constituée des aiguilles blanches aplaties, groupées en demi-sphères, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et l'éther, assez solubles dans l'alcool bouillant. Point de fusion, 130°. Chauffée avec précaution, la naphtylthiosinnamine se volatilise sans décomposition; elle est soluble dans les acides chlorhydrique et sulfurique. L'acide azotique la dissout à chaud en formant une résine jaune insoluble dans l'eau. L'hydrate de plomb

la désulfure en formant une matière blanche granuleuse, ainsi qu'une substance onctueuse insoluble dans l'eau. Ph. de C.

**ALLYLÈNE.** — L'allylène est un carbure d'hydrogène qui appartient à la série  $C^nH^{2n-2}$ . C'est l'homologue supérieur de l'acétylène, il répond à la formule  $C^3H^4$ . Il existe entre cet hydrocarbure  $C^3H^4$  et l'allyle  $C^3H^5$  le même rapport qu'entre l'éthylène  $C^2H^4$  et l'éthyle  $C^2H^5$ .

Il dérive de l'hydrure de propyle  $C^3H^8$ , dont il diffère par 4 atomes d'hydrogène en moins; il est donc tétratômique, c'est-à-dire que pour reprendre son état de saturation complète, 4 atomes monoatomiques quelconques lui sont nécessaires; mais, comme son homologue inférieur, il peut donner naissance à des composés dans lesquels il joue simplement le rôle d'un corps diatomique.

L'allylène forme une série parallèle à celle du propylène avec laquelle elle est isologue.

Entrevu par MM. Cahours et Hofmann, il a été réellement découvert par Sawitsch, en 1861. C'est lui qui, le premier, l'a fait connaître comme étant l'homologue supérieur de l'acétylène, et a indiqué quelques-unes de ses propriétés [Sawitsch, *Compt. rend. de l'Inst.*, t. LII, p. 399].

L'allylène est un gaz incolore d'une odeur désagréable, moins cependant que celle de l'acétylène, brûlant avec une flamme éclairante et très-fuligineuse, très-soluble dans l'alcool, et assez soluble dans l'eau pure, pour qu'on ne puisse le recueillir qu'à l'aide d'une solution saturée de chlorure de sodium. Il forme avec la solution ammoniacale de protochlorure de cuivre un précipité jaune serin caractéristique; il donne aussi avec la solution de nitrate mercureux un précipité gris foncé se décomposant sans détonation lorsqu'on le chauffe; et avec celle de nitrate d'argent un précipité blanc qui est détruit par la chaleur avec explosion et production d'une flamme rougeâtre. D'après M. Berthelot, l'allylène est absorbé en grande quantité et facilement par l'acide sulfurique concentré; ce qui permet de le séparer et même de le distinguer de l'acétylène, qui ne peut être absorbé qu'avec beaucoup de difficulté [Bull. de la Soc. chim., 1866, t. V, p. 493].

Action du brome.—Sawitsch, le premier, a remarqué que le brome se combinait à l'allylène en formant un composé liquide et incolore.

M. Oppenheim a étudié avec soin les combinaisons bromées et iodées de cet hydrocarbure; il a décrit leurs principales propriétés ainsi que l'action qu'exercent sur elles les sels oxygénés. On lui doit la connaissance des faits suivants [Bull. de la Soc. chim., 1864, t. II, p. 6 et 1865, t. IV, p. 434]:

Quand on laisse tomber du brome goutte à goutte, ou lorsqu'on en fait passer lentement la vapeur dans un flacon rempli d'allylène, la combinaison est immédiate. Si l'on opère au soleil, il se dégage à la première goutte de brome de l'acide bromhydrique, et il se forme un liquide noir en partie carbonisé renfermant des produits qui n'ont pas encore été isolés. Si l'on opère à l'ombre, on voit se déposer un liquide limpide et transparent; c'est un mélange de dibromure et de tétra-bromure d'allylène  $C^3H^4Br^2$  et  $C^3H^4Br^4$ . On les sépare facilement par la distillation dans le vide.

1° Le dibromure d'allylène est un liquide incolore d'une densité de 2,05 à 0°, possédant une saveur douceâtre, et dont la vapeur irrite fortement les yeux.

Ce bromure peut être distillé à l'air sans décomposition; il commence à passer vers 126°, et tout le liquide qu'on recueille entre 126° et 132°, et 132° et 138°, constitue, d'après les analyses de M. Oppenheim, le dibromure d'allylène. Il est isomère avec le propylène dibromé qui bout à 120° (Cahours), et avec le glycide dibromhydrique bouillant de 151° à 152° (Reboul).







LIBRAIRIE DE L. HACHETTE ET C<sup>ie</sup>

BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 77, PARIS

NOUVELLE PUBLICATION

HISTOIRE  
DES PLANTES

PAR

H. BAILLON

Professeur d'histoire naturelle médicale à la Faculté de médecine de Paris.

L'ouvrage formera environ 8 volumes avec 7000 figures dans les textes

Et sera publié par monographie séparée

DE CHAQUE FAMILLE DE PLANTES

EN VENTE

MONOGRAPHIE DES RENONCULACÉES

Illustrée de 114 figures. Prix : 6 fr.

MONOGRAPHIE DES DILLÉNIACÉES

Illustrée de 50 figures. Prix : 3 fr.

MONOGRAPHIE DES MAGNOLIACÉES

Illustrée de 55 figures. Prix : 3 fr.

MONOGRAPHIE DES ANONACÉES

Illustrée de 86 figures. Prix : 6 fr.

MONOGRAPHIE DES MONIMIACÉES

Illustrée de 64 figures. Prix : 4 fr.

SOUS PRESSE

MONOGRAPHIE DES ROSACÉES

D'autres monographies sont en préparation. — L'ouvrage sera publié sans temps d'arrêt.

PARIS. — J. CLAYE, IMPRIMEUR, 7, RUE SAINT-BENOIT. — [1281]