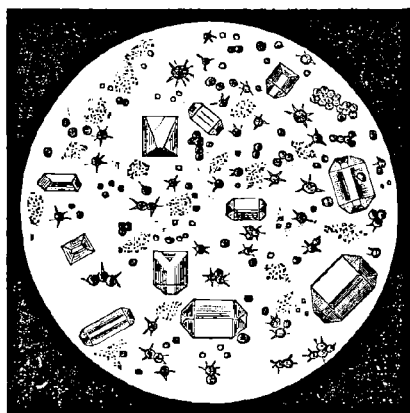


TRAITÉ
DE
CHIMIE PHARMACEUTIQUE

PAR
ALFRED GILKINET

Professeur à l'Université de Liège,
Membre de l'Académie Royale des Sciences de Belgique.

Avec de nombreuses figures sur bois intercalées dans le texte.



LIÈGE
IMPRIMERIE H. VAILLANT-CARMANNE
Rue St-Adalbert, 8.

—
1885

AVANT-PROPOS.

La pharmacie tend de plus en plus à évoluer vers la chimie. A mesure que nous connaissons mieux les principes immédiats renfermés dans les différentes drogues, nous rejetons les médicaments complexes, souvent variables dans leur composition, pour nous adresser à ces principes, dont l'activité est toujours uniforme. Aussi les pharmacopées modernes font-elles une part très large aux alcaloïdes et à leurs sels. Il y a plus : dans ces dernières années, la chimie a fourni à la thérapeutique des alcaloïdes artificiels, très semblables aux alcaloïdes naturels et possédant, comme plusieurs de ces derniers, des propriétés antipyrétiques énergiques; nous citerons comme exemple les kairines, l'antipyrine, la thalline, etc. Il n'est pas douteux que l'évolution commencée ne suive son cours, et l'on peut entrevoir l'époque où la pharmacie théorique ne constituera plus qu'un chapitre étendu de cette vaste science que l'on appelle chimie.

En publiant ce livre, nous avons surtout pour but de fournir aux étudiants un ouvrage scientifique en rapport avec les tendances que nous venons de signaler, s'appuyant autant que possible sur la chimie et renfermant les notions de science pure que l'on est en droit d'exiger d'un pharmacien instruit, à l'époque actuelle. Toutefois, si nous avons donné aux considérations théoriques la place qui leur revient, nous n'avons pas oublié qu'un traité de pharmacie doit se recommander par son utilité pratique; nous avons donc accordé une attention spéciale aux modes de préparation des différents médica-

ments, et par dessus tout, nous nous sommes efforcé de faire connaître les méthodes les plus précises, pour déceler leurs altérations et leurs falsifications. Sous ce dernier rapport, nous croyons être aussi complet qu'il est possible de l'être actuellement. Très souvent aussi, nous avons été amené à comparer entre elles les pharmacopées belge, française et germanique, et, sur bien des points, notre travail peut être considéré comme un commentaire de ces codex.

Nous avons eu souvent recours aux publications scientifiques allemandes les plus récentes et notamment à l'excellent traité de chimie pharmaceutique d'E. Schmidt ⁽¹⁾, auquel nous avons emprunté de nombreux résumés et dont nous avons adopté l'ordre, dans la partie organique, à part quelques modifications que nous avons jugées indispensables. Nous avons aussi largement puisé dans les ouvrages de Hager ⁽²⁾, de Flückiger ⁽³⁾, de Husemann et Hilger ⁽⁴⁾, de Biltz ⁽⁵⁾, de Neubauer et Vogel ⁽⁶⁾, de Beilstein ⁽⁷⁾, de Frésenius ⁽⁸⁾, de Hoppe-Seyler ⁽⁹⁾, dans le dictionnaire de chimie de Wurtz ⁽¹⁰⁾, etc. Nous avons rendu compte, d'après les originaux, de tous les travaux intéressant la pharmacie, qui ont paru pendant ces dernières années dans les publications périodiques, notamment dans les Bulletins de la Société chimique de Berlin, dans les Annales de Liebig, les Archives de pharmacie, la *Pharmaceutische Centralhalle*, etc., etc. De plus, nous avons consigné les observations faites dans notre laboratoire de pharmacie, fréquenté par de nombreux élèves, ainsi que les détails de manipulation dont l'expérience nous a démontré l'utilité.

A cause des relations existant entre les alcaloïdes et les bases pyridiques et quinoliques, nous avons dû traiter ces dernières avec quelques détails. Les récents travaux de Baeyer et de Knorr nous

⁽¹⁾ E. Schmidt. *Ausführliches Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie.*

⁽²⁾ H. Hager. *Commentar zur Pharmacopœa Germanica.*

Id. *Handbuch der pharmaceutischen Praxis.*

⁽³⁾ F.-A. Flückiger. *Pharmaceutische Chemie.*

Id. *Pharmakognosie des Pflanzenreiches.*

⁽⁴⁾ Husemann et Hilger. *Die Pflanzenstoffe.*

⁽⁵⁾ Biltz. *Kritische und practische Notizen zur Pharmacopœa Germanica.*

⁽⁶⁾ Neubauer et Vogel. *Anleitung zur Analyse des Harns.*

⁽⁷⁾ Beilstein. *Handbuch der organischen Chemie.*

⁽⁸⁾ Frésenius. *Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse.*

⁽⁹⁾ Hoppe-Seyler. *Handbuch der physiol. und pathol.-chemischen Analyse.*

⁽¹⁰⁾ Wurtz. *Dictionnaire de chimie pure et appliquée.*

ont engagé à consacrer des chapitres spéciaux aux bases pyrroliques et aux bases quiniziques, qui, jusqu'à présent, n'avaient été traitées dans aucun ouvrage général.

Qu'il nous soit permis, en terminant, d'adresser nos remerciements à l'imprimeur, M. Vaillant-Carmanne, qui n'a rien négligé pour mettre l'exécution typographique de ce livre à la hauteur de celle des meilleures publications allemandes.

Liège, le 1^{er} septembre 1885.

A. GILKINET.

DIVISION DE L'OUVRAGE.

CHIMIE INORGANIQUE.

CORPS SIMPLES MÉTALLOÏDES ET COMBINAISONS QU'ILS FORMENT	
ENTRE EUX	Page 3
Hydrogène.	3
Oxygène.	4
Ozone	7
Eau	9
Bioxyde d'hydrogène	25
Chlore	26
Acide chlorhydrique	34
Combinaisons oxygénées du chlore.	44
Brome.	44
Acide bromhydrique	49
Combinaisons oxygénées du brome.	51
Iode.	51
Acide iodhydrique	57
Combinaisons oxygénées de l'iode	58
Fluor	59
Acide fluorhydrique	59
Soufre.	60
Acide sulfhydrique	66
Iodure de soufre	69
Combinaisons oxygénées du soufre.	69
Anhydride sulfureux	70
Acide sulfurique	72
Acide sulfurique fumant	79
Azote	81
Ammoniaque	82
Air	85
Acide nitrique	89
Acide nitrique fumant.	93
Protoxyde d'azote.	98
Peroxyde d'azote. Acide nitreux	99
Phosphore.	100
Combinaisons hydrogénées du phosphore	104
Combinaisons halogénées du phosphore	105
Combinaisons oxygénées du phosphore	105

Acide hypophosphoreux, Acide phosphoreux, Acide phosphatique . . .	Page 105
Acide orthophosphorique	106
Acide pyrophosphorique, Acide hypophosphorique	113
Acides métaphosphoriques	114
Arsenic	115
Combinaisons hydrogénées de l'arsenic, Iodure d'arsenic	116
Combinaisons oxygénées de l'arsenic, Anhydride arsénieux	117
Acide arsénieux, Acide arsénique	119
Sulfures d'arsenic	120
Recherche toxicologique de l'arsenic	122
Antimoine	125
Stibamine, Chlorure antimonieux	128
Chlorure antimonique, Oxychlorure d'antimoine	131
Combinaisons de l'antimoine avec l'oxygène	131
Oxyde antimonieux	132
Acide antimonieux	133
Anhydride antimonique, Acide antimonique, Acide pyroantimonique, Acide métantimonique	134
Sulfure noir d'antimoine	135
Trisulfure rouge d'antimoine	137
Kermès minéral	138
Pentasulfure d'antimoine	140
Verre d'antimoine, Foie d'antimoine	142
Bismuth	142
Combinaisons chlorurées du bismuth	146
Combinaisons oxygénées du bismuth	146
Nitrate bismuthique neutre	146
Nitrate bismuthique basique	148
Carbonate bismuthique	151
Bore	151
Anhydride borique, Acide borique	152
Carbone	155
Charbon végétal	156
Charbon animal	158
Anhydride carbonique	159
Sulfures de carbone	162
Combustion, Caractères des flammes	163
Analyse spectrale	165
Silicium	170
Combinaisons du silicium, Acides siliciques	171
Étain	174
Chlorure stanneux, Chlorure stannique, Oxyde stanneux, Hydrate stanneux, Oxyde stannique	176
Acide stannique, Sulfure stanneux, Sulfure stannique	177
MÉTAUX, BASES ET SELS	178
Groupe des métaux alcalins.	178
Potassium	178
Chlorure potassique	180
Bromure potassique	182
Iodure potassique	186

Oxydes potassiques	Page 490
Hydrate potassique	491
Sulfures potassiques. Foie de soufre	496
Hypochlorite potassique	498
Chlorate potassique	199
Bromate potassique	201
Sulfate acide de potassium	201
Sulfate potassique	202
Nitrite potassique. Nitrate potassique	203
Phosphates potassiques. Arsénite potassique	206
Arséniate potassique. Métantimoniate potassique	207
Carbonate potassique	208
Carbonate acide de potassium	213
Silicates potassiques	217
Sodium	218
Chlorure sodique	220
Bromure sodique	222
Iodure sodique. Hydrate sodique	223
Combinaisons sulfurées du sodium	224
Hypochlorite sodique	224
Chlorate sodique	225
Hyposulfite sodique	226
Sulfite sodique. Bisulfite sodique. Sulfate sodique	227
Nitrate sodique.	229
Hypophosphite sodique	231
Phosphate sodique monobasique. Phosphate sodique bibasique	232
Phosphate sodico-ammonique. Pyrophosphate sodique	234
Arséniate sodique	234
Sulfantimoniate sodique	235
Pyroborate sodique	237
Carbonate sodique.	238
Bicarbonate sodique	242
Lithium	244
Combinaisons halogénées du lithium. Carbonate lithique	245
Ammonium.	246
Chlorure ammonique	247
Bromure ammonique	248
Iodure ammonique. Ammoniaque liquide	250
Sulfure ammonique	253
Sulphhydrate ammonique. Sulfate ammonique	254
Nitrate ammonique. Phosphate ammonique	255
Arséniate ammonique. Carbonates ammoniques	256
Groupe des métaux alcalino-terreux	259
Calcium	260
Chlorure calcique	262
Bromure calcique. Iodure calcique.	263
Oxyde calcique. Hydrate calcique	264
Sulfures calciques.	266
Sulfure de chaux	267
Hypochlorite calcique.	268
Hyposulfite calcique. Sulfite calcique. Sulfate calcique	271
Nitrate calcique. Hypophosphite calcique	272

Phosphates calciques	Page 273
Carbonate calcique	275
Baryum	278
Chlorure barytique	279
Iodure barytique. Oxyde barytique.	281
Peroxyde barytique. Hydrate barytique. Sulfate barytique. Nitrate barytique	282
Carbonate barytique	283
Groupe du magnésium	283
Magnésium	283
Chlorure magnésique. Oxyde magnésique.	285
Sulfate magnésique	286
Carbonate magnésique	288
Carbonate basique de magnésium	289
Silicate magnésique	290
Zinc	290
Chlorure zincique	293
Iodure zincique. Oxyde zincique	295
Phosphure de zinc.	297
Sulfate zincique	298
Phosphate zincique. Carbonate zincique	300
Cadmium	300
Bromure cadmique	304
Iodure cadmique. Oxyde cadmique. Hydrate cadmique. Sulfate cadmique .	302
Nickel	303
Sels de nickel	305
Cobalt	305
Sels de cobalt	308
Groupe du fer	308
Aluminium	308
Chlorure aluminique	309
Oxyde aluminique. Hydrate aluminique	340
Sulfate aluminique. Sulfate aluminico-potassique	342
Alun calciné. Aluns. Silicates d'alumine	345
Chrome	346
Combinaisons du chrome avec les métalloïdes	347
Anhydride chromique.	348
Sels de chrome.	320
Chromate potassique	320
Dichromate potassique	321
Fer	322
Chlorure ferreux	330
Chlorure ferrique	332
Bromure ferreux	335
Iodure ferreux	336
Oxydes ferriques. Hydrates ferriques	337
Sulfures de fer	343
Sulfate ferreux	343
Sulfate ferroso-ammonique. Sulfate ferrique	346
Sulfate ferrico-ammonique. Phosphate ferreux	347

Phosphate ferrique. Pyrophosphate ferrique	Page 348
Pyrophosphate ferrico-sodique	349
Arséniate ferreux. Carbonate ferreux	350
Manganèse.	352
Chlorure manganeux	353
Oxydes de manganèse.	354
Peroxyde de manganèse	355
Sulfate manganeux	357
Carbonate manganeux	358
Manganate potassique.	359
Permanganate potassique.	360
Molybdène.	361
Molybdate ammonique	362
Plomb.	362
Chlorure plombique	365
Bromure plombique. Iodure plombique	366
Oxydes de plomb	367
Nitrate plombique. Carbonate plombique	370
Cuivre.	371
Chlorure cuivrique	374
Oxydes et hydrates de cuivre	375
Sulfate cuivrique	377
Sulfate de cuivre ammoniacal. Nitrate cuivrique. Carbonate cuivrique Carbonate cuivrique basique	379
Mercure.	380
Chlorure mercurieux	386
Chlorure mercurique	392
Chloramidure mercurique	395
Chlorodiamidure mercurique.	396
Bromure mercurieux. Bromure mercurique. Iodure mercurieux	397
Iodure mercurique	399
Oxyde mercurieux	401
Oxyde mercurique.	402
Sulfures mercuriques.	406
Sulfate mercurique. Nitrate mercurieux	409
Nitroamidure mercurieux.	411
Nitrate mercurique	412
Phosphate mercurieux. Phosphate mercurique	413
Groupe des métaux nobles	413
Argent.	413
Chlorure d'argent. Iodure d'argent. Oxyde d'argent	419
Sulfate argentique. Nitrate argentique.	420
Or.	423
Chlorure aurique. Chlorhydrate de chlorure d'or.	426
Chlorure d'or et de sodium	427
Platine	427
Chlorure platinique	429
Chlorhydrate de chlorure platinique	430

CHIMIE ORGANIQUE.

SÉRIE GRASSE.	Page 433
HYDROCARBURES.	433
HYDROCARBURES $C^n H^{2n+2}$ (Éthanes ou paraffines)	435
Méthane, Éthane, Propane	437
Pétrole et ses dérivés.	438
Paraffine	443
Vaseline.	446
Pétroles du Caucase, de Hanovre, de Galicie, de Rangoon.	448
Huile minérale italienne	448
Ichtyol.	449
HYDROCARBURES $C^n H^{2n}$ (Alkylènes ou Oléfines)	451
Éthylène	453
Amylène.	454
Gaz d'éclairage	455
HYDROCARBURES $C^n H^{2n-2}$ (Série de l'Acétylène).	456
Acétylène et homologues.	457
HYDROCARBURES $C^n H^{2n-4}$ (Série du Valylène).	458
Valylène.	458
HYDROCARBURES $C^n H^{2n-6}$ (Série du Dipropargyle)	458
DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DES HYDROCARBURES $C^n H^{2n+2}$	458
Chlorure de méthyle, Dichlorure de méthylène	458
Chloroforme	459
Tétrachlorure de carbone	463
Bromoforme, Iodoforme	464
Combinaisons éthylidéniques chlorurées	467
Combinaisons éthyléniques chlorurées.	467
Chlorure d'éthyle, Chlorure d'éthylidène, Hexachloréthane.	468
Éther anesthésique, Bromure d'éthyle, Iodure d'éthyle.	469
DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DES HYDROCARBURES $C^n H^{2n}$	470
Chlorure d'éthylène	470
Bromure d'éthylène, Iodure d'éthylène.	471
ALCOOLS	471
Alcools monoatomiques $C^n H^{2n+1}(OH)$	472
Alcool méthylique	476
Alcool éthylique	478
Vin	485
Bière.	495
Alcool propylique, Alcool butylique, Alcool amylique	500
Alcool isoamylique	501
Alcools homologues supérieurs	502
Alcools biatomiques $C^n H^{2n}(OH)^2$ (Glycols)	503
Alcools triatomiques $C^n H^{2n-1}(OH)^3$	504
Glycérine	505
Alcools tétratomiques $C^n H^{2n-2}(OH)^4$	509
Érythrite	509

Alcools hexatomiques $C^xH^{2x-4}(OH)^6$	Page 510
Mannite	510
Dulcite. Sorbite. Quercite	511
MERCAPTANS OU THIOALCOOLS.	512
ÉTHERS	513
Éther méthylque. Éther éthylique	514
ALDÉHYDES.	517
Aldéhydes simples $C^nH^{2n-2}COH$	517
Aldéhydes-ammoniaques, Résines d'aldéhydes	518
Acétaldéhyde	519
Paraldéhyde	520
Chloral	521
Bromal	523
Aldéhyde butyrique normale. Butylchloral	526
Aldéhydes doubles $C^nH^{2n}(COH)^2$	528
Glyoxal	528
ACÉTALS	528
Acétal. Éther chlorhydrique alcoolique	529
ACÉTONES OU KÉTONES	530
Acétone diméthylque	532
Acétone méthylmnylique.	533
HYDRATES DE CARBONE	533
Groupe de la glucose.	533
Glucose	533
Léulose	539
Lactose. Arabinose. Sorbine. Inosite	540
Dambose. Bornéo-Dambose	541
Groupe de la saccharose.	541
Saccharose	541
Sucre de lait	545
Maltose. Mélitose. Mélécitose. Tréhalose. Synanthrose	547
Groupe de la cellulose	547
Cellulose	547
Nitrocelluloses	549
Collodion	551
Amidon	552
Dextrine	553
Inuline. Lichenine. Glycogène	555
Paramyline	556
Gommes	556
Gomme arabique	556
Cérasine	557
Gomme adraganthe	558
Mucilages végétaux.	558
Matières pectiques.	559
ACIDES ORGANIQUES	559
Acides monobasiques $C^nH^{2n+1}-COOH$	559

	Page
Acide formique.	560
Acide acétique	563
Acide acétique pyrolygneux	568
Vinaigre.	569
Acétate potassique.	572
Acétate sodique	573
Acétate ammonique	575
Acétate zincique	576
Acétate aluminique	577
Acétate ferrique	578
Acétate plombique.	580
Acétates basiques de plomb	582
Acétate cuivrique	583
Acétates basiques de cuivre	584
Acétate mercurieux. Acétate mercurique	586
Dérivés de substitution halogénés de l'acide acétique.	586
Acide monochloracétique.	586
Dérivés amidés de l'acide acétique.	587
Glycolle. Sarcosine. Bétaine	587
Acide propionique.	587
Acide amidopropionique. Céline. Cystine.	588
Acide butyrique	588
Acides valérianiques	590
Valérianate zincique	593
Valérianate bismuthique	594
Acides caproniques. Leucine	595
Acide œnanthylrique. Acide caprylique. Acide nonylique. Acide caprique. Acide laurique.	596
Acide myristique. Acide palmitique. Acide margarique. Acide stéarique.	597
Acide arachinique. Acide béhénique. Acide érotinique. Acide mélissique	598
Savons.	598
Emplâtres	603
Acides bibasiques $C^nH^{2n}(COOH)^2$.	605
Acide oxalique.	606
Oxalates potassiques	608
Oxalate ammonique	609
Acide malonique	609
Acides succiniques. Acide succinique normal	609
Succinate ammonique. Asparagine	612
Acide isosuccinique. Acides pyrotartriques. Acide subérique. Acide sébacique. Acide rocellique	613
Acides-alcools	613
Acides biatomiques monobasiques $C^nH^{2n}OH.COOH$	614
Acide glycolique	615
Acides lactiques. Acides éthylidénolactiques	615
Acide éthylénolactique. Lactate sodique	620
Lactate calcique. Lactate magnésique	621
Lactate zincique. Lactate ferreux	622
Acides triatomiques et bibasiques $C^nH^{2n-1}OH(COOH)^2$	624
Acide tartrorique	624

Acides maliques	Page 624
Malate ferrique.	626
Acide isomalique, Acide diatérbique, Acide diaterpénique, Acide téré- bique, Acide terpénique	627
Acides tétratômiques et bibasiques $C^nH^{2n-2}(OH)^2(COOH)^2$	627
Acide tartrique.	628
Tartrate acide de potassium	632
Tartrate neutre de potassium.	636
Tartrate sodico-potassique	637
Tartrate ferroso-potassique, Tartrate ferrico-potassique.	638
Tartrate de potassium et d'antimonyle.	639
Tartrate borico-sodico-potassique, Tartrate borico-potassique.	642
Acide tartrique lévogyre, Acide mésotartrique, Acide racémique.	643
Acides tétratômiques et tribasiques $C^pH^{2n-2}OH(COOH)^3$	644
Acide citrique	644
Citrate sodique.	647
Citrate ammonique, Citrate magnésique	648
Citrate ferrique	650
Citrate ferrico-ammonique, Pyrophosphate ferrique citro-ammoniacal	651
Éthers composés ou salins	652
Éthers des acides inorganiques	653
Éthers de l'acide sulfurique, Éthers de l'acide nitreux	653
Éther nitreux alcoolique	654
Éther isoamylique nitreux	655
Éthers de l'acide nitrique	656
Nitroglycérine	656
Éthers des acides organiques	657
Éther éthylique formique, Éther éthylique acétique	657
Éther acétylacétique	659
Éther acétique isoamylique, Éther butyrique éthylique, Éther isovaléria- nique éthylique, Éther isovalérianique isoamylique.	660
Blanc de baleine	660
Cire d'abeilles, Cire jaune	661
Cire blanche	662
Cires végétales	664
Glycérides.	665
Tributyryne, Trilaurine, Trimyristine	665
Tripalmitine, Tristéarine.	666
Graisses.	666
Corps gras d'origine végétale, solides. Beurre de cacao	667
Beurre de muscade	668
Huile de laurier, Cire de myrica, Huile de palme	669
Cire du Japon	670
Corps gras d'origine végétale, liquides.	670
Huiles grasses non-siccatives.	670
Huile d'amande.	670
Huile d'olive	672
Huiles d'olive blanche, de navette, de colza, de moutarde noire, de moutarde blanche, d'arachide	675

Huiles de Behen, de graines de cotonnier, de faines, de noisettes	Page 676
Huiles siccatives	676
Huile de lin	676
Huile de chanvre	677
Huile de pavot, Huile de noix, Huile de ricin	678
Huiles de tournesol, de graines de raisin, de graines de concombre	681
Huiles indéterminées, Huile de croton	681
Huile de sésame	682
Huile de cameline	683
Corps gras d'origine animale. Graisse de bœuf. Suif de mouton.	
Moelle de bœuf, Beurre	683
Beurre artificiel	685
Axonge de porc	686
Huile de foie de morue	687
Huile de foie de morue du Japon, Huile d'œuf	689
Cholestérine, Lécithine, Neurine	690
COMBINAISONS ACRYLIQUES.	690
Alcools $C^nH^{2n-1}.OH.$	691
Alcool allylique.	691
Éther thioallylique.	692
Aldéhydes $C^nH^{2n-1}O$	692
Acroléine, Aldéhyde crotonique.	692
Acides $C^nH^{2n-2}O^2$ (Série de l'acide oléique)	692
Acide acrylique, Acide crotonique, Acide angélique.	692
Acide méthylcrotonique, Acide campholique, Acide hypogélique	693
Acide oléique	693
Acide érucique, Acide chéldonique, Acide méconique	694
AMINES	695
Méthylamine, Triméthylamine	696
COMBINAISONS DU CYANOGENÈNE	697
Cyanogène	697
Acide cyanhydrique	698
Cyanure potassique	702
Cyanure zincique, Cyanure mercurique	704
Nitriles, Isonitriles	705
Acide ferrocyanhydrique	705
Acide ferricyanhydrique, Ferrocyanure potassique	706
Ferrocyanure de zinc	707
Ferricyanure potassique, Ferrocyanure ferrique	708
Ferrocyanure ferrico-potassique.	709
Nitroprussiate sodique, Acide cyanique, Acide sulfocyanique, Sulfocyanure potassique	710
Isothiocyanate de butyle, Isothiocyanate d'allyle.	714
DÉRIVÉS AMIDÉS DE L'ACIDE CARBONIQUE	713
Urée	713
Créatine	713
Créatinine, Acide urique	716
Urine	719
SÉRIE AROMATIQUE	727
Dérivés du benzol	727

<i>Dérivés ne renfermant qu'un noyau benzolique</i>	Page 730
HYDROCARBURES	730
Benzol	730
Hydrocarbures homologues du benzol	732
NITRODÉRIVÉS	732
Nitrobenzol	733
DÉRIVÉS AMIDÉS	733
Amidobenzol	734
Diphénylamine, Toluidine	735
AZODÉRIVÉS	735
Azobenzol	735
HYDRAZINES	735
Phénylhydrazine	736
ACIDES SULFONIQUES	736
PHÉNOLS	737
Phénols monoatomiques	737
Benzophénol	738
Phénates	741
Anisol, Trinitrophénol	742
ACIDES SULFONIQUES	743
Acide orthosulfophénique, Acide parasulfophénique	744
Parasulfophénate calcique, Parasulfophénate de zinc	743
Crésols	746
Phénols $C^{10}H^{15}.OH$. Thymol	746
Carvacrol, Carvol	747
Phénols biatomiques	748
Pyrocatechine	748
Gayacol, Résorcine	749
Hydroquinone	750
Quinone, Orcine, Homopyrocatechine, Crésol	751
Crésote du goudron de hêtre	751
Goudron végétal	753
Goudron de Cade	754
Phénols triatomiques	755
Pyrogallol	755
Phloroglucine	756
Flicéine	757
Alcools aromatiques	757
Alcool benzylique, Alcool phénylpropylique	757
Alcools-phénols	758
Salgénine, Alcool anisique	758
ALDÉHYDES	758
Aldéhydes simples	758
Aldéhyde benzoïque	758
Essence d'amandes amères	760
Eau d'amandes amères	761

Eau de laurier-cerise, Cuminol	Page 762
OXYALDÉHYDES	762
Ortho-oxybenzaldéhyde	763
Aldéhyde anisique, Aldéhyde protocatéchique, Vanilline	764
ACIDES AROMATIQUES	<u>765</u>
Acides monoatomiques	766
Acide benzoïque	766
Benzoate sodique	771
Benzoate ammonique, Benzoate magnésique	773
Acide hippurique	773
Acides bibasiques	774
Acide orthophtalique, Acide métaphtalique	774
Acide paraphtalique	775
OXYACIDES AROMATIQUES	775
Oxyacides diatomiques et monobasiques.	775
Acide salicylique	776
Salicylate sodique	778
Salicylate ammonique, Salicylate zincique	779
Éther méthylique salicylique, Acide anisique, Acide phénylglycolique, Acide métilotique, Acide tropique	780
Tyrosine	781
Acides triatomiques monobasiques	782
Acides dioxybenzoïques, Acide vanillique, Acide vérratrique, Acide orsellique	782
Acides tétratomiques monobasiques.	782
Acide gallique	782
Acide tannique	783
Tannate zincique	786
Tannate plombique, Tannate de plomb pultiforme, Acide ellagique	787
Acide quinique	788
COMBINAISONS DU STYROL	788
Styrol, Alcool cinnamylique	788
Aldéhyde cinnamique, Essence de canelle de Ceylan	789
Essence de canelle de Chine, Acide cinnamique	790
Cinnaméine, Styracine, Acide atropique, Acide coumarique	791
Coumarine, Acide paracoumarique, Acide caféique	792
Acide férulique, Acide ombelliféronique, Ombelliféronone	793
<i>Dérivés du benzol renfermant deux ou plusieurs noyaux benzoliques</i>	793
GROUPE DU DIPHÉNYLE	793
Diphényle	793
GROUPE DE LA NAPHTALINE.	793
Naphtaline	794
α -Nitronaphtaline, α -Amidonaphtaline, α -Naphtol, β -Naphtol	795
Naphtoquinone, Naphtalizarine	796
GROUPE DE L'ANTHRACÈNE	796
Anthracène	796
Anthraquinone, Alizarine	797
Purpuroxanthine, Quinizarine, Acide frangulique, Chryszazine, Purpurine	799

Acide chrysophanique	799
Chrysarobine	800
Émodine Phénanthrene, Fluoranthène, Pyrène, Chrysène, Rétène, Picène.	801
MATIÈRES COLORANTES DU GOUDRON	801
Couleurs de rosaniline.	801
Couleurs azoïques.	803
Couleurs phénoliques	803
Phtaléines.	804
Couleurs de naphthaline	804
Couleurs d'anthracène.	804
ESSENCES	804
Essences non-oxygénées (Terpènes, Camphènes).	811
Essence de térébenthine	813
Essences de sabsine, de bois de gémévrier, de baies de gémévrier, Essence de citron	816
Essences de bergamotte, d'oranges amères, de Portugal	818
Essence de fleurs d'oranger, Essence de romarin	819
Essences de lavande, d'aspic, de marjolaine, d'hysope	820
Essences de sarriette, d'origan, d'origan de Crète, de serpolet, de copahu, de cubèbe	821
Essences de macis, de muscade, de calamus, de succin, d'ache	822
Essences de phellandre, d'impératoire, de livèche, d'aunée	823
Essences oxygénées	823
Essence d'anis	823
Essence d'anis étoilé, Essence de fenouil	824
Essence d'estragon, Essence de persil, Apiol	825
Essences de carvi, d'aneth, Essence de menthe crépue, Essence de thym, Essence de girofles	827
Essence de piment, Essence de coriandre, Essence de cajeput	828
Essence d'eucalyptus	829
Essence de menthe poivrée	830
Essences de menthe pouillot, de mélisse, de sauge, de tanaïsie, de sementa, de houblon, de sassafra	831
Essence de roses	831
Essences de géranium, Essence d'andropogon	833
Essences de camomille vulgaire, de camomille romaine, d'absinthe	833
Essence d' <i>Heracleum</i> , Essence de valériane, Essence d'iris	834
Essence d'arnica	835
Essences sulfurées	835
CAMPRES	835
Camphre des Laurinées	836
Monobromure de camphre	839
Camphre de Bornéo	839
Camphre de Blumea	840
RÉSINES	840
Térébenthine commune	842
Térébenthine de Venise	843
Térébenthine de Canada, Térébenthine de Strashourg	844
Résine de pin, Colophane	845
Acide abiétique	846

Sandaraque. Résine mastic. Résine Dammar. Copal	847
Résine Anime. Résine laque. Térèbenthine de copahu	848
Acide copaiunique	849
Baume de garjun. Styrax liquide	850
Baume de Pérou	854
Baume de Tolu	853
Baume de benjoin	854
Sangdragon. Résine acaroiide. Résine de gayac	856
Elémi. Résine de jalap	857
Résine de scammonée	859
Podophylline. Résine de thapsia	860
GOMMES-RÉSINES	861
Scammonée. Gomme ammoniacque	861
Asa fetida	862
Galbanum	863
Sagapenum. Olban	864
Myrrhe. Gomme-gutte	865
Euphorbe	866
Lactucarium	867
RÉSINES FOSSILES	868
Succin	868
Asphalte.	869
CAOUTCHOUC	869
Gutta-percha	870
EXTRAITS	871
Alcès	871
Kino.	873
Cachou	874
Gambir	875
MATIÈRES TANNIQUES.	875
Acide quercitanique. Acide quinotannique	876
Acides quinoxatannique, ratanhiotannique, tannaspidique, punicotannique, caféannique	877
BASES PYRROLIQUES	877
Pyrol	877
Homopyrrols. Pyrocolle. Acides carbopyrroliques	878
GROUPE DE L'INDIGO	878
Indol. Scatol. Indoxyle	879
Isatine. Indigo	880
Indigotine	882
Carmin d'indigo. Indigo blanc	884
BASES PYRIDIQUES.	884
Pyridine.	886
Acides carbopyridiques	886
Picoline. Lutidine.	887
Collidine	888
Huile animale. Huile animale de Dippel	888
BASES QUINOLIQUES	889
Quinoline	889
Sels de quinoline	890
Carbostyrile. Ortho-oxyquinoline. Hydroquinoline	891

Kairine M. Kairine A	892
Méta-oxyquinoline. Para-oxyquinoline. Paraquinanisol	893
Thalline. Sels de Thalline	894
Acides carboquinoliques	895
COMBINAISONS QUINIZIQUES	895
Antipyrine	896
ALCALOÏDES OU BASES VÉGÉTALES	897
Constitution des alcaloïdes	900
Recherche toxicologique des alcaloïdes	901
Réactifs généraux des alcaloïdes	902
Alcaloïdes non-oxygénés.	908
Conicine.	908
Nicotine.	911
Sparteïne Lobéline. Hygrine. Capsicine	913
Alcaloïdes oxygénés.	914
Aconitine	914
Pseudoaconitine	915
Aconitines officielles.	916
Pieraconitine. Lycoctonine. Acolyctine. Atésine. Japaconitine	918
Delphinine. Delphinoïdine. Delphisine. Staphisagrine. Ménispermine. Paraménispermine	919
Berbérine	920
Morphine	921
Sels de morphine	927
Apomorphine	930
Codéine.	934
Thébaïne	933
Papavérine. Narcotine	934
Cotarnine	935
Narcéine	936
Alcaloïdes moins importants de l'opium	938
Chélidonine. Chéliérythrine. Fumarine. Sinapine.	939
Ratanhine	940
Théobromine	940
Caféine	942
Sels de caféine.	943
Pilocarpine.	946
Sels de pilocarpine	947
Physostigmine.	947
Calabarine. Vicine. Lupinine, etc.	949
Pelletériine et sels.	950
Alcaloïdes du quinquina	950
Quinine.	953
Sels de quinine	955
Quinidine et sels	964
Cinchonine.	965
Sels de cinchonine	967
Cinchonidine	967
Sels de cinchonidine	968
Quinamine. Conquinamine. Paricine. Aricine, etc.	969
Quinoïdine	970
Homoquinine. Cinchonamine. Conchairamine, etc.	972

Éméline	Page 972
Aspidospermine	973
Paytine	974
Strychnine	975
Sels de strychnine	977
Brucine	979
Curarine	981
Atropine	981
Sels d'atropine	984
Homatropine	985
Hyoscyamine. Hyoscine	986
Belladonine	987
Solanine. Cocaïne	988
Pipérine	990
Cannabine	992
Colchicine	992
Vératrine	994
Alcaloïdes des cryptogames	997
Alcaloïdes du seigle ergoté	998
Ergotinine. Lycopodine	1000
Plomaines	1001
MATIÈRES AMÈRES	1003
Anémone	1003
Picrotoxine	1004
Cocculine. Colombine. Acide colombique. Coussine	1005
Quassine. Acide anacardique. Cardol. Arnicine, etc.	1006
Santonine	1008
Capsaïcine	1010
Digitaline	1011
Digitalines officinales	1012
Cubébine. Acide cubélique. Amer de houblon	1014
Aloïnes	1015
Cantharidine	1017
GLUCOSIDES	1018
Helléboréine. Helléborine. Acide myronique. Sinalbine. Saponine. Hespéridine. Rutine. Glycyrrhizine. Amygdaline	1018
Acide cathartique. Colocythine. Populine. Salicine. Coniférine, etc.	1022
MATIÈRES COLORANTES	1025
Chlorophylle	1025
Bixine	1027
Brésiline. Hématoxyline. Anchusine. Curcumine, etc.	1028
Orseille. Persio. Tournesol	1029
Acide carminique	1030
Carmin	1031
SUBSTANCES ALBUMINOÏDES	1032
Albumines	1035
Globulines. Protéïdes	1038
Ferments albuminoïdes	1039
Émulsine. Myrosine. Papaine	1039
Pepsine	1040
Pancréatine	1042

Myaline.	Page 1043
Peptones	1043
Lait	1044
Sang.	1047
GÉLATINE	1049
BILE ,	1051
Fiel de bœuf	1051
Constituants de la bile	1052



ERRATA.

Pendant l'impression de l'ouvrage, les errata suivants ont été relevés :

- Page 11 ligne 6 au lieu de : 1—2 g. d'acide, etc., lisez : 10—20 g. d'acide, etc.
- » 31 » 29 » 1668 g., lisez : 2668 g.
- » 41 » 3 à partir du bas, au lieu de : $H^3 As$, lisez : $H^5 As$.
- » 51 » 12 » » sulfure barytique, lisez : sulfate barytique.
- » 54 » 3 à partir du bas, » l'iodate et le tétrathionate ammoniques, lisez : l'iodate ammonique et le tétrathionate sodique.
- » 132 » 18 au lieu de : un mélange, lisez : 200 p. d'un mélange.
- » 136 » 4 » KHS, lisez : 6 KHS.
- » 139 » 12 et 13 à partir du bas, au lieu de : qui ne laisse qu'un très petit résidu à l'évaporation, lisez : et en ne laissant qu'un très petit résidu.
- » 208 » 3 au lieu de : $K^2 Sb^2 O^7$, lisez : $K^4 Sb^2 O^7$.
- » 235 » 19 à partir du bas, au lieu de : sulfate d'antimoine, lisez : sulfure d'antimoine.
- » 260 » 21 au lieu de : d'oxyde mercurique, lisez : de chlorure mercurique.
- » 274 » 10 ajoutez à la fin de la ligne : on l'acidule faiblement par l'acide acétique dilué.
- » 301 » 13 au lieu de : le zinc riche en cadmium, lisez : le cadmium mélangé de zinc.
- » 309 supprimez le tiret placé entre les lignes 14 et 15 à partir du bas.
- » 347 » 16 à partir du bas, au lieu de : *oxydatum*, lisez : *oxydulatum*.
- » 359 » 21 au lieu de : sulfate ammonique, lisez : chlorure ammonique.
- » 378 » 24 » 240 p., lisez : 130 p.
- » 442 » 8 et suiv. à partir du bas. Remarque : on considère comme dangereux un pétrole qui s'enflamme au-dessous de 30° dans l'appareil d'Abel.
- » 445 » 15 au lieu de : 870, lisez : 0,870.
- » 448 » 9 à partir du bas, au lieu de : pétrole du Rangoon, lisez : pétrole de Rangoon.
- » 512 » 12 au lieu de : l'atome d'hydrogène, lisez : l'atome d'oxygène.
- » 579 » 17 » 100 %, lisez : 5 %.
- » 580 » 2 » ne doit pas laisser de résidu, lisez : abandonne un résidu qui disparaît par une légère calcination.
- » 588 » 1 au lieu de : à un atome, lisez : par un atome.
- » 593 » 19 au lieu de : $\begin{matrix} C^3 H^9 C O O \backslash \\ C^5 H^9 C O O / \end{matrix} Zn$, lisez : $\begin{matrix} C^4 H^9 C O O \backslash \\ C^4 H^9 C O O / \end{matrix} Zn$
- » 607 » 2 à partir du bas, au lieu de : insoluble, lisez : soluble.
- » 624 » 9 » formule de l'acide oxypyrotartrique, au lieu de : $C^3 H^8 O^5$, lisez : $C^5 H^8 O^5$.
- » 639 » 2 à partir du bas, placez le coefficient 2 devant le second membre de l'équation.
- » 644 » 2 au lieu de : 75° , lisez : 175° .

- Page 651 ligne 12 à partir du bas, au lieu de : (1855), lisez : (1885).
- » 675 » 26 au lieu de : huile de colza, lisez : huile de navette.
- » 679 » 15 » acide œnanthique, lisez : acide œnanthylrique.
- » 684 » 12 à partir du bas, au lieu de : 89,21, lisez : 90,21.
- » 714 » 13 » nitrate mercurieux, lisez : nitrate mercurique.
- » 722 » 18 au lieu de : soluble, lisez : insoluble.
- » 723 » 17 » chlorure mercurique, lisez : nitrate mercurique.
- » 742 » 7 au lieu de : à un nombre, lisez : par un nombre.
- » 796 Dans la formule développée de l'anthracène, les deux atomes de carbone opposés, dans le chaînon médian, doivent être réunis par une atomieité, comme cela est indiqué dans la formule inférieure abrégée.
- » 887 » 21 au lieu de : acide quinolique, lisez : acide quinolinique.
- » 952 » 12 à partir du bas, au lieu de : acide xanthoquinine, lisez : acide xanthoquinique.
- » 977 » 4 au lieu de : $C^{14}H^{22}N^2O^2.CH^3.OH$, lisez : $C^{21}H^{22}N^2O^2.CH^5.OH$.
-

CHIMIE INORGANIQUE

CORPS SIMPLES MÉTALLOÏDES

ET

COMBINAISONS QU'ILS FORMENT ENTRE EUX.

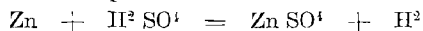
Hydrogène, H = 1.

Hydrogenium.

Historique. — L'hydrogène, entrevu au xvi^e siècle par Boyle, Boerhaave et Paracelse, a été isolé et caractérisé par Cavendish en 1766. Plus tard, Lavoisier reconnut qu'il entrerait dans la composition de l'eau et lui donna le nom d'Hydrogène (ὕδωρ, eau et γεννώω, j'engendre).

État naturel. — L'hydrogène existe à l'état de liberté autour de différents astres. Les gaz des fumeroles d'Islande en contiennent jusqu'à 25%. Les produits de la décomposition des matières organiques, les gaz intestinaux, le gaz d'éclairage, en renferment des quantités notables. En combinaison avec l'oxygène, l'hydrogène constitue l'eau, dont il forme le $\frac{1}{8}$ en poids. Enfin, il entre dans la composition de toutes les matières organiques.

Préparation. — On prépare ordinairement l'hydrogène en traitant un métal, tel que le zinc granulé ou le fer en limaille, par un acide dilué. Le métal est introduit dans un flacon que l'on ferme au moyen d'un bouchon en caoutchouc percé de 2 ouvertures; l'une de celles-ci livre passage au tube de dégagement, dont l'extrémité intérieure reste à la partie supérieure du flacon; par l'autre ouverture est introduit un entonnoir, dont la douille, très allongée, plonge au fond du vase. On fait arriver dans le flacon une notable quantité d'eau, puis, successivement, de petites quantités d'acide sulfurique. — Le gaz qui se dégage est conduit à travers un flacon laveur contenant un peu d'eau. Pour le débarrasser de l'hydrogène sulfuré, de la phosphamine, de l'arsénamine et des hydrocarbures qu'il renferme souvent par suite de la présence, dans le métal employé, du soufre, du phosphore, de l'arsenic ou du carbone, on le fait passer à travers une solution de permanganate potassique, puis enfin, pour le dessécher, à travers un tube à chlorure calcique ou à travers l'acide sulfurique concentré :



On obtient encore l'hydrogène :

1° En faisant passer de la vapeur d'eau sur du fer chauffé au rouge :



2° En faisant réagir le sodium sur l'eau :

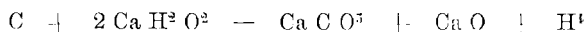


3° En décomposant l'eau par la pile électrique. L'hydrogène se porte au pôle négatif, l'oxygène au pôle positif.

Industriellement, on prépare l'hydrogène en faisant passer de la vapeur d'eau sur du charbon incandescent. Le mélange gazeux que l'on obtient est dirigé sur des carbonates susceptibles de retenir l'anhydride carbonique en se transformant en bicarbonates. L'hydrogène, relativement pur, se dégage :



Ou bien encore, en chauffant au rouge, dans des cornues appropriées, un mélange de charbon et d'hydrate calcique :



Propriétés. — L'hydrogène est un gaz incolore, inodore, à peine soluble dans l'eau. Il brûle avec une flamme peu éclairante, en donnant de la vapeur d'eau. On a pu le liquéfier sous une pression de 650 atmosphères, à la température de -140° .

Avec l'oxygène ou l'air, il fournit un mélange gazeux qui détonne violemment lorsqu'on y met le feu. L'hydrogène n'entretient pas la combustion. Il est irrespirable. C'est le plus léger des corps connus. Il est monoatomique.

Sa pes. spéc. est égale à 0,0693, l'air étant pris comme unité; en d'autres termes, il est 14,45 fois plus léger que l'air. A 0° et sous une pression de 760 mm., un litre d'hydrogène pèse 0,089578 g. A l'état naissant, l'hydrogène possède une grande affinité pour l'oxygène, pour le chlore, pour le soufre, et il peut enlever ces métalloïdes aux composés qui les renferment. Le spectre de l'hydrogène, dans un tube de Geissler, est caractérisé par trois raies brillantes correspondant aux raies C, F et G, la première d'un rouge éblouissant, la deuxième d'un vert bleuâtre, la troisième violette, moins apparente.

Usages. — On emploie l'hydrogène comme réducteur, ainsi que pour gonfler les ballons et pour obtenir le gaz oxhydrique. Il sert également comme gaz d'éclairage, après avoir été saturé d'hydrocarbures légers.

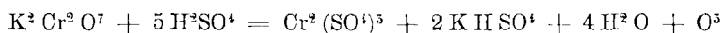
Oxygène, O = 16.

Oxygenium.

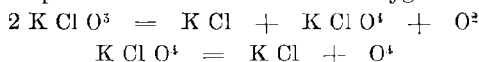
Historique. — L'oxygène fut découvert presque simultanément, en 1774, par Priestley, en Angleterre, et en 1775, par Scheele, en Suède. Lavoisier, qui l'étudia, lui donna le nom d'Oxygène (ὄξυς, acide et γεννάω, j'engendre).

État naturel. — L'oxygène est, de tous les éléments, le plus répandu dans la nature. Il forme environ le tiers du poids de la terre, 23% du poids de l'air (21% en vol.) et environ 89% de celui de l'eau.

Préparation. — On place dans une cornue ou dans un ballon en verre, muni d'un tube abducteur, 100 p. de dichromate potassique en poudre grossière et 140 p. d'acide sulfurique concentré; on favorise le dégagement du gaz par l'application d'une légère chaleur que l'on produit au moyen d'une lampe à alcool, ou bien en chauffant le ballon au bain de sable. On reçoit le gaz dans des flacons de verre ou dans des ballons de caoutchouc. 100 grammes de dichromate potassique fournissent environ 11 litres d'oxygène :



Un procédé commode de préparation de l'oxygène consiste à chauffer du chlorate potassique dans un ballon reposant sur un bain de sable. Vers 350°, le chlorate potassique se transforme en perchlorate; à une température supérieure, ce dernier se décompose en abandonnant tout son oxygène :



Il est avantageux de mélanger le chlorate potassique avec le $\frac{1}{3}$ de son poids d'oxyde cuivrique ou de peroxyde de manganèse; on évite ainsi la fusion du sel et l'oxygène se dégage à une température notablement inférieure à celle que réclame le chlorate seul. Il est indispensable que le peroxyde de manganèse employé soit exempt de sulfures et de matières charbonneuses. Enfin, il est bon de faire passer le gaz ainsi préparé à travers une solution diluée d'hydrate sodique, qui le débarrasse de petites quantités de chlore et d'anhydride carbonique qu'il renferme presque toujours.

100 g. de chlorate potassique fournissent 37 g. ou 27 litres d'oxygène; pour obtenir 100 litres de ce gaz, on devra donc employer 370 g. de chlorate potassique.

On obtient encore l'oxygène :

1° Par électrolyse de l'eau;

2° En chauffant l'oxyde mercurique. C'est ainsi que l'obtint Priestley :



3° En chauffant au rouge le peroxyde de manganèse :



4° En chauffant un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique concentré :



5° En chauffant le nitrate potassique :



Industriellement, on prépare l'oxygène par les procédés Mallet, Tessié du Motay et Brin.

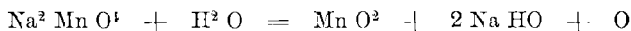
Le procédé Mallet consiste à chauffer le chlorure cuivreux : $\text{Cu}^2 \text{Cl}^2$, à 400°, dans des cylindres d'argile. A la température de 100° — 200°, le chlorure cuivreux attire l'oxygène de l'air, en formant un oxychlorure de la formule : $\text{Cu}^2 \text{O} \text{Cl}^2$. A la température de 400°, ce composé abandonne son oxygène, en régénérant du chlorure cuivreux. 1000 g. de chlorure cuivreux fournissent environ 28 litres d'oxygène. Le procédé Mallet est très économique, la même quantité de chlorure cuivreux pouvant servir à de nombreuses opérations successives.

Tessié du Motay chauffe vers 450° du peroxyde de manganèse avec de

l'hydrate sodique, et fait arriver un courant d'air au contact du mélange. Il se forme du manganate sodique et de l'eau :



Sous l'influence de la vapeur d'eau surchauffée, le manganate abandonne de l'oxygène et régénère les composés primitifs :



Dans le procédé Brin, on fait arriver un courant d'air sur de l'oxyde barytique chauffé à 500°—600°. On obtient ainsi du bioxyde de baryum : Ba O², que l'on chauffe à 800° et que l'on soumet à l'action de pompes aspirantes. Le bioxyde se décompose en abandonnant de l'oxygène et en régénérant le monoxyde.

Propriétés. — L'oxygène est un gaz incolore, inodore, d'une pes. spéc. de 1,1056 par rapport à l'air et de 16 par rapport à l'hydrogène. Il est biatomique. Sous une pression considérable et à basse température, il peut se transformer en un liquide incolore. A la température moyenne et sous la pression atmosphérique normale, 1 litre d'oxygène pèse 1,43 g. A 0°, un litre d'eau ne dissout que 41 c.c. ou 0,0586 g. d'oxygène; à la température moyenne, il en dissout 30 c.c. environ. L'oxygène s'unit à la plupart des autres corps simples, en formant des oxydes ou des anhydrides de composition variable. Cette combinaison est souvent accompagnée d'un développement de lumière et de chaleur; on l'appelle alors combustion et les corps qui s'unissent ainsi à l'oxygène se nomment combustibles.

Il n'y a qu'un petit nombre d'éléments qui se combinent avec l'oxygène à la température ordinaire, en dégageant de la chaleur et de la lumière; généralement, les corps ont besoin d'être chauffés à une certaine température, qui est leur température d'inflammation. Les matières inflammables brûlent avec bien plus de vivacité dans l'oxygène que dans l'air; l'oxygène peut même rallumer des corps qui n'ont plus que quelques points en ignition. Certaines substances sont pyrophoriques, c'est-à-dire qu'elles peuvent s'échauffer et s'enflammer spontanément au contact de l'oxygène de l'air. De ce nombre sont : le plomb finement divisé, le fer réduit par l'hydrogène, la laine ou le coton mouillés d'huile; le bois, le foin, le charbon, humides, etc.

L'oxygène est indispensable à la vie des animaux. Dans le poumon, le sang veineux vient se charger de ce gaz et se débarrasser de l'excès d'anhydride carbonique qu'il contient. L'oxygène ainsi absorbé est utilisé dans l'organisme pour une série d'oxydations dont le résultat est la production de la chaleur animale. Le processus physiologique qui règle l'échange des gaz entre l'organisme et l'air extérieur est la respiration.

Usages. — On emploie l'oxygène en inhalation, dans l'asphyxie, les maladies des voies respiratoires, l'asthme, les maladies de cœur, le diabète, l'albuminurie, la chlorose, la diphthérie, la septicémie. Un

homme sain peut en respirer 40 litres sans être incommodé. On ne peut conserver l'oxygène, pendant quelque temps, que dans des ballons de verre fermés.

On désigne sous le nom d'eau oxygénée, *aqua oxygenata*, une solution aqueuse saturée d'oxygène sous une pression de 2—3 atmosphères. Cette solution est usitée comme eau gazeuse dans l'Amérique du Nord. On la délivre dans des siphons.

Mélangé avec un volume double d'hydrogène, l'oxygène constitue le gaz oxyhydrique, dont la flamme possède une chaleur considérable. Afin d'éviter la détonation que produirait l'inflammation du mélange, on fait arriver séparément les deux gaz jusqu'à l'ouverture du bec où se produit la combustion. Lorsqu'on introduit dans la flamme oxyhydrique un fragment de craie ou d'oxyde magnésique, celui-ci est chauffé à blanc et répand une lumière éblouissante.

Ozone, O³ = 48.

Ozonum.

Suivant Baumann, outre l'oxygène ordinaire, on devrait distinguer l'oxygène actif ou naissant et l'ozone. Ce dernier serait formé par l'union de l'oxygène ordinaire avec l'oxygène actif. D'après le même auteur, l'oxygène actif peut convertir l'eau en bioxyde d'hydrogène : H²O²; l'ozone ne possède pas cette propriété. L'oxygène actif peut transformer l'azote de l'air en acides nitreux et nitrique, ou en nitrate ammonique, si l'action se produit en présence de l'eau; l'ozone ne pourrait opérer cette transformation.

Historique. — Schœnbein découvrit l'ozone en 1840 et reconnut que l'odeur particulière dégagée par l'étincelle électrique est due à la production de ce corps. L'ozone existe en quantités variables dans l'atmosphère, surtout à la suite des orages; il se forme partout où une eau saline se volatilise. Les vents de mer violents contiennent de l'ozone.

Préparation. — On peut obtenir l'ozone par différents procédés :

1^o En faisant passer l'étincelle électrique à travers l'oxygène. Siemens a construit un ozonisateur électrique qui donne de bons résultats.

2^o En exposant du phosphore à l'air humide.

3^o Suivant Boettger, on obtient une formation rapide d'ozone en plaçant dans un flacon une couche de 2—2,5 centimètres de solution concentrée de dichromate potassique, puis un bâton de phosphore, de façon que celui-ci ne plonge qu'à moitié dans le liquide. Dans ces conditions, on obtient de l'ozone et de l'eau oxygénée.

On a cru longtemps qu'il se formait de l'ozone lorsqu'on agitait de l'essence de térébenthine avec de l'oxygène ou de l'air. Suivant Kingzett, il n'en est rien; il se forme ici un hydrate du terpène C¹⁰H¹³, ayant pour formule C¹⁰H¹⁰O.H²O, qui se comporte comme l'ozone et comme le bioxyde d'hydrogène en présence des réactifs. — De même que le bioxyde d'hydrogène, cette substance colore en

violet la solution chromique acidulée par l'acide sulfurique; elle est décomposée par le peroxyde de manganèse, mais elle n'est pas privée de ses propriétés par une longue coction avec l'eau; elle résiste jusqu'à un certain point à l'action de l'hyposulfite sodique et à l'application d'une température supérieure à 100°. Elle n'est détruite qu'à la température d'ébullition de l'essence de térébenthine (160°); de plus, bien qu'elle soit décomposée par le peroxyde de manganèse, elle récupère ses propriétés lorsqu'on l'agite avec de l'air humide. En présence du chlorure de zinc, elle se décompose à une température moins élevée que ne font l'ozone et le bioxyde d'hydrogène. L'essence d'absinthe se comporte comme l'essence de térébenthine. Enfin, d'autres essences encore donnent lieu aux mêmes phénomènes, bien qu'à un moindre degré.

Propriétés. — L'ozone est un gaz incolore, d'une odeur particulière, phosphoreuse. Il est triatomique. Il se distingue de l'oxygène par une puissance oxydante plus énergique. Il s'unit, à la température ordinaire, à tous les corps oxydables, en les portant à leur plus haut degré d'oxydation. Il transforme le phosphore en pentoxyde; le soufre, le sulfide hydrique et l'anhydride sulfureux en acide sulfurique; l'ammoniaque en nitrate ammonique. Il recouvre d'une couche d'oxyde des métaux peu oxydables, tels que le plomb, l'argent, le mercure. Il blanchit les couleurs végétales, bleuit la solution alcoolique de gayac et décompose l'iodeure potassique en hydrate et en iode libre, d'où il résulte qu'un papier de tournesol rougi, mouillé d'une solution d'iodeure potassique, est ramené au bleu par l'ozone. Cette réaction distingue l'ozone du chlore et de l'acide nitreux, qui bleuissent comme lui l'empois d'amidon ioduré. L'ozone brunit un papier imbibé d'une solution d'oxyde thallieux, en transformant ce dernier en oxyde thalique. Une languette de papier à filtrer, imbibée d'une solution de chlorure d'or exempte d'acide, se colore graduellement en violet foncé lorsqu'on l'expose à une atmosphère d'ozone. Les vapeurs d'acide nitreux ne donnent pas cette réaction (Boettger).

L'oxygène se contracte en se transformant en ozone: trois vol. d'oxygène ne fournissent que deux vol. d'ozone; en d'autres termes, trois molécules d'oxygène donnent deux molécules d'ozone. Le poids moléculaire de l'ozone sera donc représenté par 48. Sa pes. spéc. est de 1,6584 par rapport à l'air et de 24 par rapport à l'hydrogène.

Un litre d'eau à 18° dissout 8—9 c.c. ou 0,189 g. d'ozone, en donnant une solution très instable, et qui, au bout de quinze jours, ne renferme plus que des traces du gaz.

Essai. — L'ozone doit être conservé dans des flacons bien bouchés. On le caractérise par les réactions d'identité que nous avons indiquées plus haut (odeur, action sur les couleurs végétales, sur l'empois d'amidon ioduré et sur la teinture de gayac).

Bioxyde d'hydrogène. On traite une petite quantité d'eau ozonée par une goutte d'une solution étendue de dichromate potassique et quelques gouttes d'acide sulfurique dilué, puis on agite avec un peu d'éther; ce dissolvant ne doit pas se colorer en bleu. L'ozone ne donne pas de bioxyde d'hydrogène avec l'eau.

Acide hypochloreux. Un peu d'eau d'ozone, acidulée par l'acide nitrique, puis additionnée de solution de nitrate d'argent, ne doit pas donner de précipité ni de trouble important.

Acide nitreux. Le résidu de l'évaporation d'une petite quantité d'eau d'ozone ne doit pas présenter une réaction acide. Un peu de cette eau, soumise à la distillation avec quelques gouttes d'acide acétique, fournit un distillat qui ne doit pas bleuir l'empois d'amidon ioduré.

Usages. — L'ozone préserverait les substances organiques de la putréfaction. Il paraît évident qu'il existe une relation entre la quantité d'ozone de l'air et l'état sanitaire de l'homme. Le choléra a sévi fortement dans certaines contrées en l'absence de l'ozone atmosphérique, et le fléau a diminué d'intensité avec l'augmentation de la quantité d'ozone. En injections sous-cutanées, l'ozone amène rapidement la mort. Respiré, il produit des inflammations analogues à celles du chlore, de sorte que son usage, comme médicament, paraît plutôt nuisible qu'utile.

Eau, H²O = 18.

Aqua.

Historique. — En 1781, Cavendish, en Angleterre, et Lavoisier, en France, découvrirent que l'eau, considérée jusqu'alors comme un élément, prenait naissance pendant la combustion de l'hydrogène. En 1805, Gay-Lussac reconnut qu'elle était formée par la combinaison de deux volumes d'hydrogène et d'un volume d'oxygène.

État naturel. — L'eau existe en grande abondance dans la nature. Toutefois l'eau naturelle est loin d'être pure; elle renferme des quantités variables de substances fixes et de différents gaz.

Eau pure. Eau distillée.

Aqua pura, aqua destillata, aqua stillata, aqua stillatitia.

Préparation. — On peut obtenir l'eau chimiquement pure, en combinant directement, au moyen de l'étincelle électrique, deux volumes d'hydrogène et un volume d'oxygène.

Pour les usages pharmaceutiques et chimiques, on se sert d'une eau à peu près pure, que l'on obtient en soumettant l'eau de source naturelle à la distillation. On opère de la façon suivante : on remplit aux $\frac{3}{4}$ d'eau de source la cucurbitte d'un appareil distillatoire et l'on ajoute, par litre d'eau, 0,5 g. de sulfate aluminico-potassique. On procède à la distillation, en rejetant les produits aussi longtemps qu'ils précipitent par la solution d'acétate basique de plomb, c'est-à-dire aussi longtemps qu'ils renferment de l'anhydride carbonique. On recueille les portions qui passent ensuite et l'on essaie de temps à autre si le distillat ne donne pas de précipité par la solution de nitrate d'argent. Si cette éventualité se présentait, on introduirait dans la cucurbitte une quantité de phosphate sodique cristallisé égale à la moitié du sulfate aluminico-potassique ajouté d'abord. En présence de l'ammoniaque, l'acide sulfurique uni à l'alumine dans le sulfate aluminico-potassique est déplacé et donne du sulfate ammonique

qui n'est pas volatil dans la vapeur d'eau. Toutefois, l'eau de source peut renfermer des chlorures de calcium et de magnésium qui seraient décomposés par ce même acide sulfurique, avec mise en liberté d'acide chlorhydrique; ce dernier acide serait fixé par le phosphate sodique. Quant à l'acide phosphorique déplacé, comme il n'est pas volatil, il reste dans la cucurbitte. On distille jusqu'à résidu de $\frac{1}{3}$. Dans la préparation de l'eau distillée, on doit éviter de se servir d'une eau trop chargée de matières organiques; de plus, il faut avoir soin de recueillir le distillat dans un vase à étroite ouverture, de façon à écarter autant que possible les poussières et les germes atmosphériques, qui provoqueraient l'apparition de végétations cryptogamiques dans le liquide.

Propriétés. — L'eau pure est entièrement incolore, inodore et insipide. Elle est neutre et se volatilise sans laisser de résidu. Sous la pression normale de 760 mm., elle entre en ébullition à 100°. Elle se solidifie à 0° en formant la glace; cette dernière est cristallisée dans le système hexagonal. En se refroidissant, l'eau se contracte jusqu'à la température de 4°; à partir de cette température, elle augmente de volume jusqu'à son point de congélation. Il en résulte que la glace possède une densité inférieure à celle de l'eau et qu'elle nage à la surface de celle-ci. 1 c.c. d'eau à 4° pèse 1 g.; 1 c.c. de glace, 0,94 g. L'eau peut être refroidie lentement jusqu'à une température inférieure à son point de congélation, sans qu'elle se solidifie; dans ces conditions, la moindre agitation suffit pour la transformer immédiatement en une masse solide. La pes. spéc. de l'eau à 4° est désignée par 1; elle est prise comme unité pour les liquides. La pes. spéc. de la vapeur d'eau est de 0,6234 par rapport à l'air et de 9 par rapport à l'hydrogène. Un litre de vapeur d'eau réduit à 0° et sous une pression 760 mm. pèse 0,8064 g.

L'eau est entraînée par différents sels et précipitée avec eux sous forme cristalline — eau de cristallisation —. Lorsqu'on les abandonne au contact de l'air sec, les cristaux ainsi constitués perdent souvent une partie de leur eau de cristallisation; ils s'effleurissent. Parfois, une partie de l'eau de cristallisation est plus fortement unie aux sels, dont on ne peut la séparer que par l'application d'une température assez élevée; cette eau reçoit le nom d'eau de constitution.

On dose ordinairement l'eau par différence, en soumettant les substances qui la renferment à l'action d'une température plus ou moins élevée, suivant la nature de ces substances.

Essai. — L'eau distillée doit se volatiliser sans laisser de résidu, lorsqu'on l'évapore dans un verre de montre; sinon, elle contiendrait des sels fixes et elle aurait été probablement remplacée par une eau non distillée.

Acide carbonique. Quelques gouttes de solution d'acétate basique de plomb ajoutées à l'eau distillée, ne doivent pas provoquer l'apparition d'un trouble ou d'un précipité. Mélangée de son volume d'eau de chaux, l'eau pure doit donner le même résultat négatif.

Acide sulfurique. Acidulée par l'acide chlorhydrique et traitée par la solution de chlorure barytique, l'eau distillée ne doit pas donner de précipité.

Chlorures ou acide chlorhydrique. Traitée par l'acide nitrique et le nitrate d'argent en solution, l'eau ne doit pas devenir opalescente.

Métaux. Une notable quantité d'eau, évaporée à petit volume et saturée par le sulfide hydrique, ne doit ni se colorer, ni se troubler, même lorsqu'on l'aditionne d'ammoniaque.

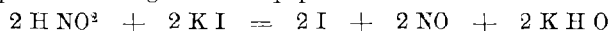
Acide nitrique, nitrates. On ajoute à 20 g. d'eau, 1—2 g. d'acide sulfurique concentré et 1 goutte de solution diluée d'indigo, puis on chauffe à 90°. La coloration bleue ne doit pas disparaître.

On peut encore déceler l'acide nitrique en traitant 10—20 g. d'eau par 1—2 g. d'une solution de sulfate de brucine (brucine 1 g., acide sulfurique 5 g., eau q. s. pour 1000 g.). On mélange, puis on fait arriver le long des parois du tube, 1 vol. d'acide sulfurique concentré. Il ne doit pas se former de zone rouge à la limite des deux liquides.

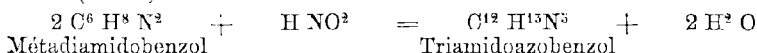
On traite 15 c.c. d'eau par 2—3 c.c. d'acide chlorhydrique pur, on introduit quelques feuilles d'or dans la liqueur, puis on la chauffe à l'ébullition; on la filtre ensuite, et l'on ajoute au filtrat quelques gouttes de chlorure stanneux. En présence d'acide nitrique, il se produit immédiatement ou dans l'espace de quelques heures une coloration ou un précipité rouge (Vogel).

Un réactif très sensible, qui renseigne aussi bien l'acide nitreux que l'acide nitrique, est fourni par une solution de diphénylamine dans l'acide sulfurique concentré. On place, dans une capsule en porcelaine, 2 c.c. environ du réactif, puis une goutte de l'eau à essayer. En présence d'acide nitreux ou d'acide nitrique, il se produit une coloration bleu d'azur.

Pour déceler spécialement l'acide nitreux et les nitrites, on acidule l'eau par l'acide acétique et on soumet le mélange à la distillation; l'acide nitreux passe sans se décomposer. On peut le caractériser au moyen du papier à l'empois d'amidon ioduré. Cette réaction permet de reconnaître l'acide nitreux en présence de l'acide nitrique. On doit s'assurer au préalable de l'absence de l'oxyde ferrique, qui colorerait également le papier ioduré :



Le métadiamidobenzol, en solution sulfurique, est coloré en jaune par l'acide nitreux (Gries) :



On concentre très fortement 100 c.c. de l'eau à examiner, ou même on les évapore à siccité, et on y ajoute, après refroidissement, 2 c.c. d'une solution de 0,01 g. de fuchsine dans 100 c.c. d'acide acétique glacial. En présence d'acide nitreux, la solution devient violette, puis bleue, puis verte, enfin jaune (Jorissen).

L'eau distillée ne doit pas contenir d'ammoniaque, ce que l'on constate par le réactif de Nessler (*). Quelques gouttes de ce réactif, ajoutées à 10 c.c. d'eau, ne doivent pas provoquer l'apparition d'un trouble jaunâtre ou rougeâtre.

On peut aussi constater la présence de l'ammoniaque et des sels ammoniques par le réactif de Bohlig, d'une préparation plus facile que celui de Nessler. Ce réactif se compose de deux solutions : l'une, de 1 p. de chlorure mercurique dans 30 p. d'eau; l'autre, de 1 p. de carbonate potassique dans 50 p. d'eau. On ajoute au liquide à essayer 5 gouttes de la solution de chlorure mercurique, puis, après quelque temps, 5 gouttes de la solution de carbonate potassique; il ne doit se manifester de trouble ni après la première adjonction — ammoniaque, carbonate ammonique —, ni après la seconde — sels ammoniques —. Cet essai, très sensible, est basé sur la formation du chloro-amidure de mercure.

(* La composition et le mode d'action du réactif de Nessler sont indiqués à l'article : iodure mercurique.

Matières organiques. 100 g. d'eau sont traités par 1—2 g. d'acide sulfurique pur, chauffés à la température de 80°—90°, puis additionnés de quelques gouttes de solution (1 : 1000) de permanganate potassique; la liqueur doit conserver sa coloration pendant 10 minutes au moins.

Eau commune.

Eau de source, eau de fontaine.

Aqua communis, aqua fontana.

L'eau commune est tellurique ou atmosphérique. Les eaux de source, de rivière, l'eau de la mer, sont telluriques. L'eau de pluie et celle qui provient de la fonte des neiges sont atmosphériques.

Les eaux telluriques peuvent renfermer des gaz : azote, oxygène, acide carbonique, sulfide hydrique, gaz des marais. Elles peuvent contenir des matières organiques et des substances salines : carbonate et nitrate ammoniques; carbonate, sulfate et nitrate calciques; chlorures sodique, calcique et magnésique; silicates calcique et aluminique, etc. Le sulfide hydrique, les sels ammoniques et les substances organiques rendent l'eau impropre aux usages pharmaceutiques et hygiéniques. Les eaux qui renferment des sels calciques se nomment en général eaux dures, par opposition aux eaux de pluie ou de rivière, qui ne renferment que peu ou point de chaux et que, pour cette raison, on nomme eaux douces; celles-ci ne précipitent pas la solution de savon comme le font les premières.

L'eau de pluie, qui est généralement l'eau naturelle la plus pure, renferme, outre des poussières minérales et des traces de sels fixes, de l'ammoniaque à l'état de carbonate, de nitrate ou de nitrite. L'eau de source contient de l'acide carbonique libre et des quantités plus ou moins considérables de sels de calcium. L'eau de rivière tient le milieu entre l'eau de source et l'eau de pluie. Les eaux varient considérablement suivant qu'elles proviennent du voisinage des usines, des marais ou des villes. Le caractère minéralogique des terrains dans lesquels se trouvent les sources, modifie aussi leur composition.

En général, quand on manque d'eau distillée, il est préférable de se servir d'eau de pluie ou d'eau de neige filtrée, notamment pour extraire les principes contenus dans les substances végétales. On peut, au surplus, débarrasser l'eau de source d'une grande partie de la chaux qu'elle renferme, en la faisant bouillir. Par la coction, le bicarbonate calcique soluble est privé d'une partie de son acide carbonique et transformé en carbonate neutre qui se précipite.

Une eau qui renferme des matières odorantes ou des matières organiques, doit être filtrée. Il existe des filtres de différente nature; les uns, en argile modérément cuite, mais non vernie, laissent suinter pendant plusieurs semaines, à travers leurs pores, une eau limpide.

D'autres filtres sont composés de couches alternatives de sable et de charbon.

Une eau potable de bonne qualité doit être incolore, inodore et posséder une saveur légèrement fraîche, dont elle est redevable à l'acide carbonique qu'elle renferme. Elle doit être exempte d'ammoniaque, de sulfide hydrique, de nitrites, de mucosités, de champignons et de bactéries. A part de légères traces de fer, elle ne doit pas contenir de métaux. Enfin, les autres impuretés ne doivent y être contenues que dans les limites suivantes :

Substances organiques	0,01 à 0,05 g.
Acide nitrique	0,004 à 0,01 g.
Chlore	0,008 à 0,05 g.
Acide sulfurique.	0,063 à 0,09 g.

Le résidu de l'évaporation d'un litre d'eau ne doit pas dépasser sensiblement 0,5 g.

L'eau potable ne doit pas renfermer de gaz odorant, mais elle peut contenir de l'anhydride carbonique et de l'air atmosphérique. Jamais elle ne doit renfermer d'êtres organisés.

L'eau distillée, l'eau de pluie, l'eau de glace ou de neige fondue, réunissent les qualités d'une bonne eau potable, mais ne sont cependant pas considérées comme telles, parce qu'elles n'ont pas la saveur rafraîchissante que donne l'acide carbonique libre; toutefois, elles n'ont pas d'influence préjudiciable sur la santé.

Essai de l'eau potable — L'ammoniaque, les sels ammoniacaux, les nitrates, les nitrites et l'acide sulfurique se constatent de la façon indiquée ci-dessus, à l'article eau distillée. L'acide phosphorique est décelé par le molybdate ammoniac; l'acide chlorhydrique, par le nitrate d'argent en solution acide.

L'eau potable, traitée par l'oxalate ammoniac neutre, se trouble instantanément, ou après un laps de temps plus ou moins considérable, suivant les quantités de chaux qu'elle renferme. La liqueur provenant de l'essai précédent, filtrée après un long repos, rendue ammoniacale, puis traitée par le phosphate ammoniac, se troublera dans l'espace d'une demi-heure si l'eau renferme plus que des traces de magnésic.

Pour déceler les mucosités, on traite 200 g. d'eau par 10 g. de solution de tannin (tannin 1 p., eau 3 p., alcool 1 p.), puis on abandonne au repos le vase dans lequel s'opère l'essai, après l'avoir soigneusement bouché; la liqueur doit rester limpide pendant au moins 5 à 6 heures. Les substances mucilagineuses sont précipitées sous forme de flocons par le tannin.

Sulfide hydrique. On chauffe $\frac{1}{2}$ litre de l'eau suspecte dans un ballon mollement fermé au moyen d'un bouchon dans lequel sont introduites deux languettes de papier, imprégnées, l'une de nitrate d'argent ammoniacal, l'autre d'une solution d'acétate de plomb. De très faibles traces de sulfide hydrique noircissent le papier de nitrate d'argent; des traces plus considérables de ce gaz noircissent également le papier à l'acétate plombique.

On introduit 100 c.c. d'eau dans un tube à réaction, on les rend faiblement alcalins par une goutte d'ammoniaque, puis on y ajoute 1—2 g. d'une solution fraîchement préparée de nitro-prussiate sodique (1 : 100); il ne doit pas se produire de coloration bleu violet, ni immédiatement, ni après quelque temps.

Métaux. On évapore 100 c.c. d'eau à petit volume, on acidule légèrement le liquide par l'acide chlorhydrique et on le sature de sulfide hydrique; il ne doit pas se manifester de coloration ni de précipité. Par adjonction d'ammoniaque, il ne doit se produire qu'une très légère coloration verdâtre, due à des traces de fer.

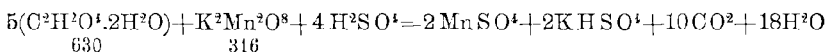
ANALYSE QUANTITATIVE DE L'EAU.

Détermination du résidu total. On mesure exactement un litre d'eau au moyen d'un matras jaugé et on le verse par petites portions dans un creuset de platine ou de porcelaine. On évapore le liquide à siccité, en évitant soigneusement les projections et l'arrivée des poussières extérieures, puis on introduit le creuset dans une étuve et on le chauffe pendant quelques heures à la température de 150°—160° jusqu'à pesanteur invariable. Le poids obtenu, diminué du poids du creuset, donne le résidu total de l'eau soumise à l'essai.

Matières organiques. Ces matières, de nature très diverse, ont pour caractère commun de s'oxyder facilement; on emploie à leur détermination le permanganate potassique en solution alcaline. Pour opérer le titrage, différentes solutions sont nécessaires :

1° Une solution, dans 1 litre d'eau, de 0,63 g. d'acide oxalique cristallisé, chimiquement pur : $C^2H^2O^4 \cdot 2H^2O$;

2° Une solution de permanganate potassique qui soit décolorée volume à volume par la solution d'acide oxalique, c'est-à-dire une solution renfermant, par litre d'eau distillé, 0,316 g. de permanganate potassique. En présence d'acide sulfurique, l'acide oxalique décompose le permanganate en le décolorant :



Si 630 g. d'acide oxalique décomposent 316 g. de permanganate potassique, 0,63 g. de cet acide décomposent 0,316 g. de permanganate. Pour obtenir la solution de permanganate, on dissout un excès de ce sel, 0,4 g. par exemple, dans un litre d'eau distillée, très pure, on laisse déposer et l'on décante. On chauffe ensuite dans un ballon 20 c.c. de la solution d'acide oxalique et quelques c.c. d'acide sulfurique dilué, puis on verse, de 5 en 5 minutes, d'une burette graduée, de petites quantités de la solution de permanganate, jusqu'à coloration rose persistante. Si la liqueur au permanganate renfermait exactement 0,316 g. du sel par litre, elle serait décolorée à volume égal par la solution oxalique, et, dans le cas particulier que nous envisageons, les 20 c.c. de liqueur oxalique décoloreraient 20 c.c. de solution de permanganate; mais comme nous avons employé à la préparation de cette dernière solution 0,4 g. de permanganate potassique, elle sera probablement un peu trop concentrée. Admettons qu'il ait suffi d'en ajouter 18 c.c. pour obtenir la coloration rose pâle du mélange; il nous reste 982 c.c. de solution de permanganate, qui devront être dilués suivant la proportion :

$$18 : 20 = 982 : 1091$$

Les 982 c.c. devront être dilués jusqu'au volume de 1091 c.c.

Le titrage réclame encore :

3° Une solution de 1 p. d'hydrate sodique très pur dans 2 p. d'eau distillée;

4° Une solution d'acide sulfurique dans 3 p. d'eau.

Voici comment s'accomplit le dosage :

On prélève 100 c.c. d'eau au moyen d'une pipette graduée, on les place dans un matras, puis on y ajoute $\frac{1}{2}$ c.c. de solution d'hydrate sodique et 10 c.c. de la solution de permanganate. On fait bouillir pendant environ 10 minutes. La solution est colorée en rouge foncé. Lorsqu'elle est refroidie à 70° ou 80°, on y verse 5 c.c. de la solution sulfurique, puis 10 c.c. de la solution d'acide oxalique; le mélange ne tarde pas à devenir incolore et limpide. On y fait arriver, goutte à

goutte, d'une burette graduée, une quantité de solution de caméléon suffisante pour lui donner une coloration rose persistante, bien apparente lorsque le vase est placé sur une feuille de papier blanc. Le nombre de c.c. de la solution de permanganate que l'on a dû ajouter, représente exactement celui qui a dû être employé à l'oxydation des matières organiques contenues dans l'eau suspecte.

En effet, en admettant que les matières organiques aient décomposé 3 c.c. de solution de caméléon, comme nous avons ajouté 10 c.c. de cette solution, il en reste un excès de 7 c.c. Ulérieurement, nous faisons arriver 10 c.c. de solution oxalique; 7 c.c. de cette dernière liqueur décomposent l'excès de permanganate, avec excès de 3 c.c. de liqueur oxalique, répondant à 3 c.c. de solution de caméléon.

On admet généralement, d'après Kubel, que 1 p. de permanganate potassique correspond à 5 p. de matières organiques. Pour obtenir, en poids, la quantité de ces matières, on détermine d'abord, par la proportion suivante, la quantité de permanganate décomposée par l'eau soumise à l'essai :

1000 : 0,316 = la quantité employée de solution de caméléon : x

En multipliant x par 5, nous trouvons la quantité de matières organiques contenues dans les 100 c.c. d'eau soumis à l'analyse.

Pour obtenir, par ce procédé, un dosage approximatif convenable, il est indispensable d'employer à l'oxydation des matières organiques une quantité de liqueur de caméléon 3 fois plus considérable que celle qui est indiquée par la formule ci-dessus; c'est pour cette raison que nous ajoutons en une fois 10 c.c. de solution. Si un essai préliminaire réclamait plus de 4 c.c. pour l'oxydation, on devrait répéter le titrage en employant 20 c.c. de solution de caméléon.

Combinaisons ammoniacales. Les eaux qui renferment des combinaisons ammoniacales devant être rejetées, l'analyse qualitative de ces combinaisons suffit d'habitude. On l'accomplit au moyen des réactifs de Nessler et de Bohlig (voy. p. 11). On peut obtenir un dosage approximatif par la méthode colorimétrique suivante :

On prépare une solution contenant par litre 0,157 g. de chlorure ammonique. Chaque c.c. de la liqueur renferme 0,05 millig. d'ammoniaque : N H^3 . En effet :

$$\text{N H}^4 \text{ Cl} : \text{N H}^3 = 0,157 : 0,05$$

53,5 17

Le litre de solution renferme 0,05 g., et 1 c.c. renferme 0,00005 g. (ou 0,05 millig.) d'ammoniaque.

On traite 300 c.c. d'eau par 2 c.c. de solution saturée de carbonate sodique et 1 c.c. de solution d'hydrate sodique. On laisse la liqueur se clarifier par déposition, puis on en prélève 100 c.c. que l'on place dans une éprouvette cylindrique, de 3 à 5 centimètres de large, avec 1 c.c. de réactif de Nessler. On introduit dans quelques éprouvettes semblables 100 c.c. d'une eau entièrement exempte d'ammoniaque et l'on additionne : la première portion, de 0,2 c.c. de la solution de chlorure ammonique; la deuxième, de 0,5 c.c.; la troisième, de 1 c.c. et la quatrième, de 2 c.c. de la même solution; ces quantités répondent, respectivement, à 0,01 millig., 0,025 millig., 0,05 millig. et 0,1 millig. d'ammoniaque : $\text{H}^3 \text{ N}$. On ajoute enfin, dans chacune des éprouvettes, 1 c.c. de réactif de Nessler, et l'on compare les différentes teintes jaunes obtenues, avec la coloration donnée par l'eau examinée. Cet essai ne peut s'appliquer qu'à des eaux contenant au plus 0,1 millig. d'ammoniaque; lorsqu'elles en renferment davantage, on doit les diluer de $\frac{1}{2}$ à 3 vol. d'eau distillée exempte d'ammoniaque.

Acide nitrique. Il suffit d'ordinaire de le déceler qualitativement. On le dose au moyen de deux liqueurs : on obtient la première en dissolvant de l'indigo pulvérisé dans 2 ou 3 fois son poids d'acide sulfurique fumant, en diluant ensuite fortement la liqueur et en la filtrant après déposition; on prépare la seconde en

dissolvant dans un litre d'eau, 1,870 g. de nitrate potassique pur et sec. Chaque c.c. de cette dernière liqueur contient 0,001 g. d'anhydride nitrique : $N^2 O^3$.

$$\begin{array}{r} 2 \text{ K N O}^3 : \text{N}^2 \text{ O}^3 = 1,870 : 1,000 \\ 202 \qquad 108 \end{array}$$

Un litre de la liqueur répondant à 1 g. de $N^2 O^3$, 1 c.c. répondra à 0,001 g. de cet anhydride.

On détermine ensuite la relation existant entre les deux liqueurs. A cet effet, on prélève 1 c.c. de la solution de nitrate, on l'introduit dans un vase de Berlin et on le dilue de 49 c.c. d'eau distillée. On y ajoute ensuite, en une fois, 100 c.c. d'acide sulfurique pur, puis, sans laisser refroidir le mélange, on y verse de la solution d'indigo jusqu'à ce que le contenu du vase de Berlin ait pris une teinte bleu verdâtre, faible, mais bien apparente lorsque le vase est placé sur une feuille de papier blanc. On dilue alors la solution d'indigo, de façon que 4 à 5 c.c. en soient décolorés par 1 c.c. de la solution de nitrate ou par 0,001 g. de $N^2 O^3$.

Il est important d'ajouter la solution d'indigo rapidement et en une fois, au mélange d'acide sulfurique et de nitrate potassique, si l'on veut obtenir des résultats concordants. A cet effet, on accomplit quelques dosages préliminaires. Le premier dosage sert d'orientation; dans le second et le troisième, on fait arriver en une seule fois la quantité de solution d'indigo indiquée par le premier essai, de façon qu'il ne reste plus que quelques gouttes à ajouter pour obtenir la coloration vert bleuâtre persistante. Le nombre de c.c. employés de la solution d'indigo est exactement noté sur le vase de conserve, qui doit être soigneusement préservé du contact de la lumière.

Pour examiner une eau suspecte, on en traite 50 c.c. par 100 c.c. d'acide sulfurique concentré, puis on laisse arriver, dans le mélange encore chaud, une quantité de solution d'indigo suffisante pour provoquer l'apparition de la nuance bleu verdâtre. On accomplit alors un second essai définitif, en ajoutant, d'un seul coup, le nombre de c.c. de solution d'indigo indiqués par le premier dosage.

Si les 50 c.c. d'eau indiquaient un contenu de $N^2 O^3$ supérieur à 5 ou 6 millig., on recommencerait le dosage, en employant 25 c.c. de la même eau, que l'on diluerait de 25 c.c. d'eau distillée. Les nombres obtenus comme résultats devront naturellement être doublés.

Admettons que l'on ait ajouté 5 c.c. de solution d'indigo aux 50 c.c. d'eau soumis à l'essai, et que 4,5 c.c. de la solution d'indigo répondent à 1 c.c. de solution de nitrate potassique, c'est-à-dire à 0,001 g. de $N^2 O^3$, nous posons :

$$4,5 : 0,001 = 5 : x$$

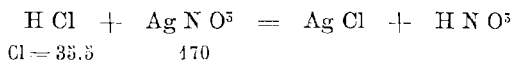
x donnera la quantité de $N^2 O^3$ contenue dans 50 c.c. d'eau.

Le procédé indiqué ci-dessus donne des résultats peu précis, quand l'eau renferme de notables quantités de substances organiques facilement oxydables; toutefois, on peut, jusqu'à un certain point, débarrasser l'eau de ces substances par le permanganate potassique.

Chlore. On dose le chlore en le précipitant à l'état de chlorure d'argent, par la solution nitrique de nitrate d'argent. On laisse déposer la liqueur, on la filtre sur un filtre dont le contenu en cendres est connu, on lave le précipité à l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage ne deviennent plus opalescentes par l'acide chlorhydrique, puis on dessèche le filtre avec son contenu. On détache alors le chlorure d'argent, on l'introduit dans un creuset de porcelaine taré, on y ajoute les cendres du filtre que l'on a brûlé dans la spirale de platine, on mouille le contenu du creuset de 5 à 6 gouttes d'un mélange d'acides chlorhydrique et nitrique, pour transformer en chlorure un peu d'argent réduit par la lumière, on volatilise avec précaution les acides, et l'on chauffe jusqu'à ce que le chlorure d'argent soit entré en fusion tranquille; on laisse refroidir le creuset dans l'exsiccateur, puis on le pèse :

$$\begin{array}{r} \text{Ag Cl} : \text{Cl} = \text{la quantité trouvée de Ag Cl} : x \\ 143,5 \quad 35,5 \end{array}$$

On peut doser volumétriquement le chlore au moyen d'une solution renfermant 17 g. de nitrate d'argent par litre. Chaque c.c. de cette liqueur précipite à l'état de chlorure d'argent 0,00355 g. de chlore :

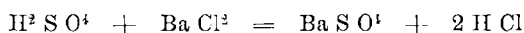


Comme 170 g. de nitrate d'argent répondent à 35,5 g. de chlore, 17 g. de nitrate d'argent, ou 1 litre de réactif, répondent à 3,55 g. de chlore, et 1 c.c. de réactif répond à 0,00355 g. de chlore.

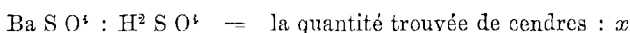
On place dans un vase de Berlin, 200 c.c. de l'eau à examiner; on y ajoute quelques gouttes d'une solution (1 : 100) de chromate potassique de façon à colorer le liquide en jaune très pâle; on fait ensuite arriver d'une burette graduée la solution de nitrate argentique, jusqu'à ce que la liqueur prenne une teinte rosée persistante. En multipliant le nombre de c.c. employé de la solution argentique par 0,00355, on trouve la quantité de chlore contenue dans les 200 c.c. d'eau soumis à l'essai.

Le chromate potassique sert ici d'indicateur; aussi longtemps que la liqueur renferme du chlore, il se forme du chlorure d'argent, blanc, qui se précipite; aussitôt que la totalité du chlore est précipitée, la solution argentique donne, avec le chromate potassique, du chromate argentique, rouge, qui colore la solution en rose pâle.

Acide sulfurique. On peut le doser : a) Par pesée, en précipitant par le chlorure barytique en excès $\frac{1}{2}$ —1 litre d'eau, fortement acidulée par l'acide chlorhydrique et chauffée à l'ébullition :



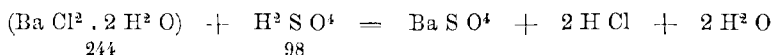
Après déposition du précipité, on jette le liquide surnageant sur un filtre de papier dont le contenu en cendres est connu, en ayant soin de ne pas agiter le dépôt; on lave celui-ci deux ou trois fois à l'eau bouillante, puis on le jette également sur le filtre et on continue à le laver jusqu'à ce que les eaux de lavage cessent de devenir opalescentes par la solution de nitrate d'argent. On dessèche le sulfate barytique ainsi obtenu, on l'introduit dans un creuset taré, on y ajoute les cendres du filtre, on incinère le tout et l'on pèse après refroidissement :



x représente la quantité d'acide sulfurique contenue dans le nombre de c.c. soumis à l'essai.

b) Volumétriquement. Les deux liqueurs suivantes sont nécessaires :

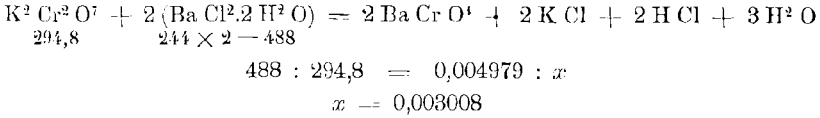
1° Une solution de 4,979 g. de chlorure barytique, pur et sec, dans 1 litre d'eau; chaque c.c. précipite 2 millig. d'acide sulfurique :



$$98 : 244 = 0,002 : 0,0049796$$

Chaque c.c. de la solution de chlorure barytique renferme 0,004979 g. de ce sel, puisqu'un litre en contient 4,979 g.

2° Une solution de 1,504 g. de dichromate potassique dans un litre d'eau distillée; on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque pour rendre la solution alcaline et empêcher qu'il se précipite du chromate acide de baryum. 2 c.c. de cette solution précipitent tout le baryum contenu dans 1 c.c. de la liqueur précédente :



Tout le baryum contenu dans 1 c.c. de notre solution de chlorure barytique est précipité par 1 c.c. d'une solution renfermant 0,003008 g. de dichromate potassique, ou par 2 c.c. d'une solution renfermant la moitié de cette quantité, soit 0,001504 g. Cette dernière solution contient par litre 1,504 g. de dichromate; c'est notre solution titrée.

Essai. — L'eau, pour être soumise à l'essai, ne doit pas renfermer de carbonates alcalins, qui précipiteraient le chlorure barytique; il est donc convenable de la faire bouillir avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique, puis de la sursaturer légèrement par l'ammoniaque pure. On prend 100 c.c. de l'eau ainsi traitée, on les porte à l'ébullition, puis on y fait couler, d'une burette graduée, la solution de chlorure barytique, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité; grâce à la chaleur du mélange, le précipité se dépose assez rapidement. Quand le liquide surnageant s'est éclairci, on ajoute de nouveau une petite quantité de la même solution, afin de s'assurer que l'acide sulfurique est entièrement précipité. Il reste maintenant à doser l'excès de chlorure barytique ajouté; c'est à cet usage que sert la solution de dichromate. On la fait arriver goutte à goutte dans le mélange; il se forme, aux dépens de l'excès de chlorure barytique, du chromate barytique qui se dépose très rapidement; on arrête l'addition de la solution de dichromate, quand le liquide surnageant se montre distinctement jaunâtre; alors, tout le baryum a été précipité et il y a, dans la solution, un léger excès de chromate. Supposons que, dans l'essai, l'on ait employé 2,5 c.c. de solution de chlorure barytique et 3,2 c.c. de solution de dichromate; en l'absence d'acide sulfurique, 2,5 c.c. de solution de chlorure barytique auraient exigé 5 c.c. de solution chromique pour être saturés; en réalité, on a employé en moins $5 - 3,2 = 1,8$ c.c. de cette solution, qui répondent à 0,9 c.c. de solution de chlorure barytique.

Comme 1 c.c. de solution barytique précipite 2 milligr. d'acide sulfurique, 0,9 c.c. précipiteront 1,8 milligr. (0,0018 g.) de cet acide :

$$1 : 0,002 = 0,9 : 0,0018$$

Les 100 c.c. employés à l'essai contiennent donc 0,0018 g. d'acide sulfurique et 1 litre d'eau en renferme 0,018 g.

Chaux et Magnésie. Dureté. La détermination de la dureté d'une eau est basée sur la propriété que possèdent la chaux et la magnésie de donner avec les savons alcalins, des savons insolubles qui se précipitent; or, les savons alcalins ou solubles étant seuls susceptibles de mousser, une solution de savon ne provoquera l'apparition de la mousse dans une eau calcaire ou magnésienne, que lorsque tous les sels de chaux et de magnésie en auront été précipités et que l'eau renfermera un léger excès de savon alcalin.

Les solutions suivantes sont nécessaires :

1^o Solution de chlorure calcique. On dissout 0,214 g. de carbonate calcique pur et sec dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique dilué, puis on évapore la liqueur à siccité au bain-marie; on reprend le résidu par l'eau distillée et l'on dilue de façon à obtenir un litre de solution. La quantité de carbonate calcique employée (0,214 g.), transformée en chlorure, répond à 0,120 g. d'oxyde calcique :

$$\begin{array}{r} 100 : 56 \qquad 0,2144 : 0,120 \\ \text{CaCO}_3 \quad \text{CaO} \end{array}$$

1 litre de liqueur renfermant 0,120 g. d'oxyde calcique, 100 c.c. renfermeront 0,012 g. (12 milligr.) de cet oxyde, et comme on nomme degré de dureté la

quantité de sels alcalino-terreux qui se comporte vis-à-vis de la solution de savon comme 1 millig. d'oxyde calcique dissous dans 100 c.c. d'eau, notre solution à 12 millig. d'oxyde calcique possédera 12° de dureté.

Le degré de dureté dont nous venons de parler et que nous adoptons, est le degré allemand de dureté; il répond à 1 g. d'oxyde calcique : Ca O, pour 100.000 g. d'eau, ou à 0,001 g. pour 100 g. d'eau.

Le degré français de dureté répond à 1 g. de carbonate calcique : Ca C O³ pour 100.000 g. d'eau, ou bien à 0,00056 g. d'oxyde calcique : Ca O, pour 100 g. d'eau. 0,56 du degré allemand correspondent à 1° français.

2° Solution de savon. On fait digérer pendant longtemps 10 g. du meilleur savon médicinal (savon à la soude) avec 1 litre d'alcool à 56 % (pes. spéc. 0,9213). On filtre et l'on donne à cette solution une concentration telle que 45 c.c. ajoutés à 100 c.c. de la première liqueur (renfermant 12 millig. d'oxyde calcique) donnent, après agitation, une mousse de l'épaisseur de 1 centimètre, persistant pendant plusieurs minutes.

A cet effet, on place dans un matras 100 c.c. de liqueur calcique, puis on fait arriver la solution de savon, d'une burette graduée, et l'on agit de temps en temps. S'il fallait 45 c.c. de cette dernière pour amener, par agitation, la mousse persistante, la solution de savon serait exactement au titre exigé; mais, comme nous l'avons indiqué ci-dessus, elle est d'ordinaire un peu trop concentrée. Supposons que, grâce à cet excès de concentration, il n'ait fallu employer que 42 c.c. au lieu de 45; le litre de solution de savon est réduit par ce premier essai à 1000 - 42 = 958 c.c., qu'il nous faut diluer dans la proportion suivante :

$$42 : 45 - 958 : 1026,4$$

c'est-à-dire qu'il faudra ajouter aux 958 c.c. de solution de savon 68,4 d'alcool à 56 %.

Le tableau suivant indique la quantité de solution de savon qui répond aux différents degrés de dureté :

Chaux en millig. ou degrés de dureté.	Nombre nécessaire de c.c. de solution de savon.	Chaux en millig. ou degrés de dureté.	Nombre nécessaire de c.c. de solution de savon.
0.0	1.4	6.5	26.2
0.5	3.4	7.0	28.0
1.0	5.4	7.5	29.8
1.5	7.4	8.0	31.6
2.0	9.4	8.5	33.3
2.5	11.3	9.0	35.0
3.0	13.2	9.5	36.7
3.5	15.1	10.0	38.4
4.0	17.0	10.5	40.1
4.5	18.9	11.0	41.8
5.0	20.8	11.5	43.4
5.5	22.6	12.0	45.0
6.0	24.4		

Comme on le voit, les quantités de solution de savon ne sont pas régulièrement proportionnelles aux nombres de millig. d'oxyde calcique; enfin, en dehors des limites de la table ci-jointe, les solutions ne donnent plus de résultat précis; aussi, lorsqu'une eau accuse plus de 12° de dureté, est-il nécessaire de la diluer au moyen d'eau distillée. On a soin de tenir compte du degré de dilution, dans le calcul final.

Le tableau ci-dessous, établi d'après les données du précédent, indique les degrés de dureté allemands et français, correspondant aux c. c. de liqueur de savon (de Koninck).

NOMBRE DE C. C.	DEGRÉS	DIFFÉRENCES.	DEGRÉS	DIFFÉRENCES.
	ALLEMANDS.		FRANÇAIS.	
1,4	0	—	0	—
2	0,15		0,27	0,44
3	0,40	0,25	0,71	0,45
4	0,65	0,25	1,16	0,45
5	0,90	0,25	1,61	0,45
6	1,15	0,25	2,06	0,45
7	1,40	0,25	2,51	0,45
8	1,65	0,25	2,96	0,45
9	1,90	0,26	3,41	0,46
10	2,16	0,26	3,87	0,46
11	2,42	0,26	4,33	0,46
12	2,68	0,26	4,79	0,46
13	2,94	0,26	5,25	0,46
14	3,20	0,26	5,71	0,47
15	3,46	0,26	6,18	0,47
16	3,72	0,26	6,65	0,47
17	3,98	0,27	7,12	0,47
18	4,25	0,27	7,59	0,48
19	4,52	0,27	8,07	0,48
20	4,79	0,27	8,55	0,48
21	5,06	0,27	9,03	0,48
22	5,33	0,27	9,51	0,49
23	5,60	0,27	10,00	0,49
24	5,87	0,28	10,49	0,49
25	6,15	0,28	10,98	0,49
26	6,43	0,28	11,47	0,50
27	6,71	0,28	11,97	0,50
28	6,99	0,28	12,47	0,50
29	7,27	0,28	12,97	0,50
30	7,55	0,28	13,47	0,51
31	7,83	0,29	13,98	0,51
32	8,12	0,29	14,49	0,51
33	8,41	0,29	15,00	0,52
34	8,70	0,29	15,52	0,52
35	8,99	0,29	16,04	0,52
36	9,28	0,29	16,56	0,53
37	9,57	0,30	17,09	0,53
38	9,87	0,30	17,62	0,53
39	10,17	0,30	18,15	0,54
40	10,47	0,30	18,69	0,54
41	10,77	0,30	19,23	0,54
42	11,07	0,31	19,77	0,55
43	11,38	0,31	20,32	0,55
44	11,69	0,31	20,87	0,55
45	12,00	0,31	21,43	0,56

Essai au moyen des liqueurs. On place dans une éprouvette 20 c.c. de l'eau à examiner, puis on y ajoute environ 6 c.c. de solution de savon, on agite et l'on examine s'il se forme une opalisation, un trouble ou un précipité. D'après les résultats de cet essai préliminaire, on emploie pour l'essai définitif : dans le premier cas, 100 c.c. d'eau; dans le deuxième cas, 50 c.c. d'eau et une égale quantité d'eau distillée; dans le troisième cas, c'est-à-dire si l'eau est très dure, 20 c.c. d'eau que l'on dilue de 80 c.c. d'eau distillée. L'opération doit se faire dans un flacon susceptible d'être bouché. On fait arriver, d'une burette graduée, de petites quantités de solution de savon, en agitant fortement après chaque addition. L'opération est terminée lorsqu'une dernière portion de liqueur de savon provoque l'apparition de la mousse caractéristique. Ainsi que nous l'avons dit ci-dessus, s'il fallait employer plus de 45 c.c. de solution de savon, c'est-à-dire si l'eau possédait plus de 12° de dureté, on ajouterait une certaine quantité d'eau distillée avant de procéder à un second dosage.

Lorsqu'on a dilué, au moyen d'eau distillée, l'eau soumise à l'essai, on obtient son degré réel de dureté en multipliant le nombre de degrés trouvé par le quotient de 100 divisé par le nombre de c.c. d'eau employé à l'essai.

Par exemple, si nous avons ajouté 50 c.c. d'eau distillée à 50 c.c. de l'eau essayée et si nous avons trouvé 7°,5 de dureté, nous posons :

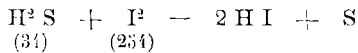
$$\frac{100}{50} \times 7,5 = 15^\circ \text{ de dureté.}$$

La dureté accusée par l'essai précédent est dite dureté totale ou absolue. La dureté permanente est celle que l'on constate dans une eau qui a été préalablement soumise à l'ébullition. D'ordinaire, la plus grande partie des combinaisons calciques et magnésiques se trouvent en solution dans l'eau de source à l'état de bicarbonates; par l'ébullition, une partie de l'acide carbonique se dégage et il se précipite des carbonates neutres de calcium et de magnésium, que l'on peut séparer par filtration. Dans une eau ainsi traitée, l'essai par la liqueur de savon n'indiquera plus que les sels calciques et magnésiques formés par des acides autres que l'acide carbonique. La dureté permanente est donc constituée par les sels calciques et magnésiques que renferme une eau, les bicarbonates exceptés.

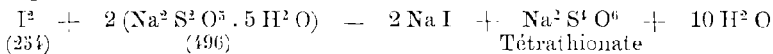
La différence entre les deux duretés, c'est-à-dire la quantité de sels précipités par l'ébullition, est nommée dureté temporaire.

On détermine d'abord la dureté totale de l'eau, puis on fait bouillir une nouvelle quantité de cette eau pour la débarrasser de la dureté temporaire. En remplaçant l'eau évaporée par de l'eau distillée, on peut déterminer, au moyen de la solution de savon, la dureté permanente.

Sulfide hydrique. Pour doser ce gaz, on utilise la propriété qu'il possède de transformer l'iode en acide iodhydrique, en précipitant du soufre :



L'excès d'iode ajouté est titré au moyen de la solution d'hyposulfite sodique :

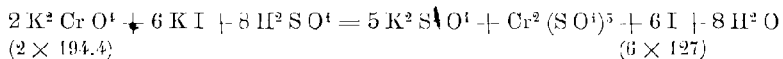


Les liqueurs suivantes sont nécessaires :

1° Une solution de 1,27 g. d'iode (*) dans 5 g. d'iodure potassique et 10 g. d'eau distillée, que l'on dilue jusqu'au volume de 1 litre. L'iode employé doit être bisublimé, et pour éviter toute déperdition de poids par volatilisation, on doit le peser dans un tube fermé.

(*) Voir la note p. 22.

On prépare une solution d'iode très exactement titrée, en introduisant dans un matras jaugé à 300 c.c., 20 c.c. d'une solution (1 : 4) d'iode potassique, 20 c.c. d'acide sulfurique dilué (1 : 4) et enfin 100 c.c. de solution normale-centième de chromate potassique. On étend d'eau distillée jusqu'à 300 c.c. (Crismer) :



L'acide sulfurique décompose le chromate et l'iode en donnant des acides chromique et iodhydrique. En réagissant l'un sur l'autre, ces deux acides mettent en liberté une quantité d'iode proportionnelle à la quantité d'acide chromique contenue dans la liqueur.

D'après la formule qui précède, 1 molécule ou 194,4 p. de chromate potassique met en liberté 3 atomes ou 381 p. d'iode; la solution normale-centième de chromate renfermant, par litre, 1,944 g. de ce sel, 1 c.c. en renfermera 0,001944 g., qui répondront à 0,00381 g. d'iode et 100 c.c. de solution renfermeront 0,1944 g. de chromate répondant à 0,381 g. d'iode. Nos 300 c.c. de liqueur titrée renferment donc la quantité d'iode dégagée par 100 c.c. de solution normale-centième de chromate ou 0,381 g. d'iode et 1 litre de la même liqueur contiendra 1,27 g. d'iode. Notre solution représente donc bien la solution normale-centième d'iode :

$$300 : 0,381 = 100 : 1,27$$

Ce mode de préparation est avantageux; la solution normale de chromate potassique se conservant très bien, on peut, au moyen de cette liqueur, obtenir rapidement une solution titrée d'iode.

2° Une solution d'environ 2,60 g. d'hyposulfite sodique pur, pulvérisé et pressé entre des feuilles de papier à filtrer.

Cette solution doit être étendue de façon que 1 c.c. réponde exactement à 1 c.c. de la solution d'iode. A cet effet, on en prélève 10 c.c. que l'on verse dans un petit matras, on ajoute un peu d'empois d'amidon fraîchement préparé, puis, avec une burette graduée en dixièmes de c.c., on verse de la solution d'iode jusqu'à ce que la coloration bleue caractéristique apparaisse. Le cas le plus favorable serait celui où il faudrait juste 10 c.c. de solution d'iode; la liqueur d'hyposulfite renfermerait alors, par litre, exactement 2,48 g. d'hyposulfite pur à 5 mol. d'eau; mais avec les quantités que nous avons prises de ce sel, la solution sera probablement un peu trop concentrée, et nous devons employer plus de 10 c.c. de liqueur d'iode pour provoquer l'apparition de la coloration bleue. Admettons qu'il ait fallu prendre 10,2 c.c. de solution d'iode; les 990 c.c. restants de liqueur d'hyposulfite devront être étendus suivant la proportion :

$$10 : 10,2 = 990 : 1009,8$$

C'est-à-dire que nous devons ajouter aux 990 c.c. de solution d'hyposulfite, 19,8 c.c. d'eau distillée (1009,8 — 990), pour la ramener au titre exigé.

Si nous revenons maintenant aux formules que nous avons données à la page précédente, nous voyons que 496 g. d'hyposulfite sodique, ou 2 (Na² S² O⁵. 5H² O), répondent à 254 g. d'iode : 2 I et à 34 g. de sulfide hydrique : H² S.

248 g. d'hyposulfite répondront à 127 g. d'iode et à 17 g. de sulfide hydrique, et 2,48 g. d'hyposulfite répondront à 1,27 g. d'iode et à 0,17 g. de sulfide hydrique.

(*) Dans la préparation des liqueurs titrées, pour diminuer autant que possible les erreurs de pesées, il est préférable d'opérer sur de plus fortes quantités et de prendre, dans le cas présent, par exemple, 12,7 g. d'iode que l'on convertit en 1 litre de liqueur. On obtient la liqueur normale-centième en prélevant 100 c.c. de la solution ainsi préparée et en les étendant de 900 c.c. d'eau distillée.

Le litre de solution titrée d'hyposulfite renfermant 2,48 g. de ce sel, répond à 1,27 g. d'iode et à 0,17 g. de sulfide hydrique. Par conséquent, 1 c.c. de cette solution répondra à 0,00127 g. d'iode et à 0,00017 g. de sulfide hydrique.

Voici comment on procède à l'essai : on traite 100 — 500 c.c. de l'eau suspecte par 10 c.c. de solution d'iode, ou bien par une quantité de cette solution suffisante pour produire une coloration jaune accentuée; on laisse ensuite arriver la solution d'hyposulfite d'une burette graduée en dixièmes de c.c. Quand la coloration jaune commence à s'affaiblir, on ajoute un peu d'empois d'amidon; le mélange se colore instantanément en bleu foncé; on continue alors l'addition de la solution d'hyposulfite, goutte à goutte, jusqu'à disparition de la coloration bleue.

En soustrayant le nombre de c.c. employé de la solution d'hyposulfite, du nombre de c.c. de solution d'iode ajouté primitivement, on obtient le nombre de c.c. de cette dernière solution qui a servi à décomposer le sulfide hydrique. En multipliant ce nombre par 0,00017, on obtient la quantité de sulfide hydrique contenue dans les c.c. d'eau soumis à l'essai.

Anhydride carbonique. On peut doser l'anhydride carbonique libre et l'anhydride demi-combiné, c'est-à-dire celui qui entre pour moitié dans la constitution des bicarbonates, au moyen d'une solution d'hydrate barytique qui les précipite à l'état de carbonates. L'acide carbonique à l'état de carbonate neutre ne se dose pas par ce procédé. On peut le déterminer par pesée, au moyen d'une partie du résidu total de l'évaporation.

Deux solutions sont ici nécessaires : l'une d'hydrate barytique, que l'on emploie à la précipitation; l'autre, d'acide oxalique, dont le rapport avec la solution barytique est connu, et qui sert à doser l'excès de cette dernière.

1^o On dissout environ 26 g. d'hydrate barytique cristallisé, pur, dans 1 litre d'eau distillée et l'on filtre directement dans le flacon de conserve; celui-ci est fermé par un bouchon de caoutchouc percé de deux ouvertures dont l'une donne passage à un tube recourbé, plongeant jusqu'au fond du flacon et assez allongé, extérieurement, pour former siphon (fig. 1). L'extrémité du tube est garnie d'un bout de tube en caoutchouc que l'on peut fermer au moyen d'une pince. La seconde ouverture du bouchon est occupée par un tube courbé, relié, dans sa portion extérieure, avec un tube en U contenant de l'hydrate sodique solide, destiné à retenir l'anhydride carbonique de l'air qui rentre dans le flacon à mesure que le liquide s'en écoule.

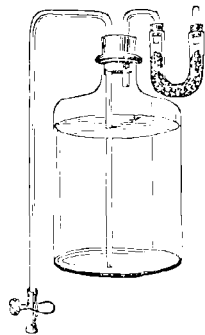
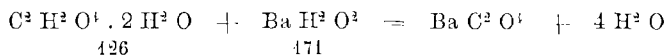


Fig. 1.

2^o La liqueur acide se compose d'une quantité exactement pesée (8—9 g.) d'acide oxalique cristallisé, pur, en solution dans 1 litre d'eau. On détermine son titre par rapport à la liqueur de baryte. A cet effet, on remplit une burette de cette dernière solution, en adaptant le tube en caoutchouc qui termine le siphon du flacon d'eau de baryte, à l'extrémité inférieure de la burette. De même que le vase de conserve, la burette est munie à sa partie supérieure d'un tube à hydrate sodique. On place dans une capsule en porcelaine 10 c.c. de liqueur oxalique, on y ajoute 3—4 gouttes de solution alcoolique (1 : 100) d'acide rosolique, puis on laisse arriver rapidement et en agitant, l'eau de baryte, jusqu'à ce que la solution prenne une teinte rose pâle, c'est-à-dire jusqu'à saturation complète de l'acide oxalique :



On note le nombre de c.c. employés de la solution barytique.

Admettons que ce nombre soit 11 et que la solution oxalique ait été préparée au moyen de 9 g. d'acide; ces 10 c.c. sur lesquels a porté l'essai contiennent 0,09 d'acide; ils neutraliseront la quantité d'hydrate barytique donnée par la proportion suivante, qui découle de la formule ci-dessus :

$$126 : 171 = 0,09 : 0,12214$$

Puisque 11 c.c. de liqueur barytique (saturés par 10 c.c. de liqueur oxalique) renferment 0,12214 g. d'hydrate barytique, 1 c.c. de cette liqueur contiendra $0,12214 : 11 = 0,011104$ g. du même hydrate.

Essai au moyen des liqueurs. On introduit dans un vase fermant à l'émeri 100 c.c. de l'eau à examiner, on y ajoute 8 c.c. de solution saturée de chlorure barytique, afin de transformer en chlorures les sulfates que l'eau pourrait contenir, et 2 c.c. de solution saturée de chlorure ammonique, pour maintenir les sels magnésiques en solution; enfin, on fait arriver en une fois 40 c.c. de la liqueur barytique. Le mélange comporte maintenant 150 c.c.; on l'abandonne au repos après avoir bouché le flacon, et lorsque le précipité qui s'est formé est entièrement déposé, on prélève avec précaution 50 c.c. du liquide limpide, on les place dans un matras, on les additionne de quelques gouttes d'acide rosolique et on fait arriver la solution oxalique jusqu'à ce que la coloration rose donnée par l'acide rosolique avec la baryte vire au jaune pâle. On calculera facilement l'excès de baryte employé, en observant que le nombre trouvé doit être multiplié par 3, puisque les 50 c.c. prélevés ne constituaient que le tiers de la liqueur. Ainsi, en admettant que nous ayons employé 10 c.c. de solution oxalique, nous trouvons, en reprenant les chiffres hypothétiques ci-dessus, qu'ils répondent à $10 \times 0,012214 = 0,12214$ g. Cette quantité multipliée par 3 nous donne un excès de baryte de : $0,12214 \times 3 = 0,36642$ g. En retranchant ce nombre de la quantité de baryte ajoutée tout d'abord, nous trouverons la quantité de cette base qui s'est unie à l'anhydride carbonique. Chaque c.c. de liqueur de baryte renfermant 0,011104 g. de baryte, 40 c.c. en contiendront $0,011104 \times 40$, ou 0,44416 g.; en soustrayant de ce dernier chiffre l'excès de baryte accusé par la solution oxalique, nous obtenons :

$$0,44416 - 0,36642 = 0,07774$$

C'est-à-dire que 0,07774 g. de baryte se sont unis à l'anhydride carbonique libre ou demi-combiné, contenu dans la quantité d'eau soumise à l'essai. Le poids de l'anhydride carbonique est donné par la proportion suivante :

$$171 : 44 - 0,07774 : 0,02$$

$$\text{Ba (OH)}^2 \quad \text{CO}^2$$

100 c.c. d'eau renfermant 0,02 g. d'anhydride carbonique, un litre de cette eau en renfermera 0,2 g.

Eaux minérales.

On donne ce nom à des eaux de source qui renferment des substances fixes ou gazeuses en quantité assez considérable pour réagir sur l'organisme humain. Elles possèdent une saveur marquée, souvent caractéristique. Parfois elles sont chaudes; elles se nomment alors eaux thermales. Les substances renfermées dans les eaux minérales naturelles sont tellement variables qu'il est impossible de donner d'indication générale sur la composition de ces eaux. On les distingue souvent en eaux minérales acides, alcalines, salines, alcalino-terreuses, chlorurées, ferrugineuses, amères, sulfureuses etc.

L'eau de mer peut être considérée, jusqu'à un certain point, comme une eau minérale. Elle possède une pes. spéc. de 1,02484 et renferme environ 3,4 ‰ de substances fixes, dont 2,7 ‰ de chlorure sodique. Le reste se compose de bromures et d'iodures alcalins et alcalino-terreux.

Bioxyde d'hydrogène, $\text{H}^2 \text{O}^2 = 34$.

Hydrogenium hyperoxydatum,

État naturel. — Le bioxyde d'hydrogène, découvert par Thénard, en 1818, existe dans l'atmosphère, dans les gouttes de pluie et dans la grêle; plus les gouttes de pluie sont grosses, plus leur contenu en bioxyde d'hydrogène est considérable.

La neige n'en renferme que peu ou point. L'air en contient moins en hiver qu'en été. Le maximum et le minimum correspondent respectivement aux mois de Juillet et de Janvier.

Préparation. — Différentes oxydations qui se produisent à basse température, en présence de l'eau, telles que celle du phosphore et celle du zinc finement divisé, donnent lieu à la formation de petites quantités de bioxyde d'hydrogène. On obtient également ce composé en faisant réagir l'ozone sur l'iodure potassique. On le prépare aisément en décomposant un bioxyde alcalin ou alcalino-terreux par l'anhydride carbonique ou l'acide sulfurique dilué; on emploie d'ordinaire le bioxyde barytique :



Propriétés. — On ne connaît pas encore le bioxyde d'hydrogène pur, anhydre. En évaporant dans le vide la solution préparée par le procédé indiqué ci-dessus, on obtient une liqueur sirupeuse, incolore, inodore, d'une pes. spéc. de 1,453, qui reste liquide à -30° , possède une saveur âcre, amère et tache la peau en blanc. Cette liqueur est très instable et se décompose graduellement en eau et en oxygène. La décomposition se produit avec explosion lorsqu'on chauffe rapidement à 100° la solution de bioxyde d'hydrogène, ou bien encore lorsqu'on y introduit différents métaux finement pulvérisés (étain, or, platine etc.). Le bioxyde d'hydrogène agit à la fois comme oxydant et comme réducteur puissant. Comme oxydant, il décolore les matières végétales, transforme l'acide chromique en acide perchromique; comme réducteur, il décompose différents oxydes (oxyde d'argent, oxyde mercurique), en réduisant le métal. Il décolore aussi la solution de permanganate potassique.

On décèle le bioxyde d'hydrogène par les réactions suivantes :

1° On ajoute à la solution une petite quantité d'acide sulfurique dilué, quelques gouttes de solution de chromate potassique et un peu d'éther, puis on agite; il se forme de l'acide perchromique qui, par le repos, se rassemble dans la couche étherée en la colorant en bleu foncé.

2° On traite la solution de bioxyde d'hydrogène par une petite quantité de solution de sulfate ferreux, puis on y ajoute quelques gouttes d'une solution d'iodure potassique ou d'iodure de zinc renfermant de l'empois d'amidon; l'iodure est mis en liberté et colore immédiatement l'empois d'amidon en bleu. Cette réaction permet de constater 0,0012 g. de bioxyde d'hydrogène dans un litre d'eau. Elle ne se produit que plus lentement, lorsqu'on néglige l'adjonction du sulfate ferreux; enfin, elle conserve toute sa rigueur même lorsque des traces de bioxyde d'hydrogène se trouvent dans une solution fortement acide, à condition qu'avant d'ajouter la solution de sulfate ferreux, on additionne la liqueur d'une trace de sulfate cuivrique.

La droguerie allemande fournit, sous le nom d'*hydrogenium hyperoxydatum*, une solution aqueuse renfermant 2,5 — 3,0 % de bioxyde d'hydrogène. Cette solution est entièrement incolore et possède une pes. spéc. de 1,01 — 1,011. Elle renferme d'ordinaire un peu d'acide chlorhydrique ou d'acide phosphorique qui aide à sa conservation.

Essai. — 1 goutte de la liqueur, chauffée à l'ébullition sur une lame d'argent, y laisse une tache d'un gris noirâtre. Lorsqu'on en traite quelques c.c. par la solution de permanganate potassique, il se manifeste une effervescence et le permanganate est décoloré.

Le résidu de l'incinération ne doit pas dépasser 5 %; il se compose de baryte, de traces de chaux et d'oxyde de fer.

Pour reconnaître le degré de concentration d'une solution de bioxyde d'hydrogène, il suffit d'en introduire une petite quantité, exactement mesurée, dans une éprouvette graduée, remplie de mercure. On fait ensuite passer dans l'éprouvette un peu d'eau et de peroxyde de manganèse; le bioxyde d'hydrogène se décompose immédiatement en eau et en oxygène. Le volume occupé par le gaz indiquera le degré de concentration de la liqueur.

Le bioxyde d'hydrogène doit être conservé dans des flacons fermant à l'émeri et placé à l'abri de la lumière, dans un endroit dont la température ne dépasse pas 10°.

Usages. — On a employé le bioxyde d'hydrogène dans différentes maladies des organes respiratoires, dans le diabète etc., et à l'extérieur, comme antiseptique. Dans les arts, il sert au blanchissage des anciens tableaux et des gravures.

Chlore, Cl = 35,5.

Chlorum.

Historique. — Ce fut Scheele (1771) qui prépara pour la première fois le chlore, en traitant le peroxyde de manganèse par l'acide chlorhydrique; il le désigna, d'après la théorie du phlogistique alors dominante, sous le nom d'acide chlorhydrique déphlogistiqué. Berthollet (1785) considéra le chlore comme une combinaison d'oxy-

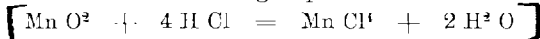
gène et d'acide chlorhydrique et, pour cette raison, le nomma acide chlorhydrique oxydé. En 1809 et 1810, les recherches de Gay-Lussac, de Thénard et de Davy firent reconnaître ce gaz comme un corps simple. Davy lui donna le nom de chlore à cause de sa couleur (de $\chi\lambda\omega\rho\acute{o}\varsigma$, jaune verdâtre).

État naturel. — Le chlore est très répandu dans la nature à l'état de combinaison avec différents métaux.

On le rencontre en grande quantité sous forme de chlorure sodique, sel gemme ou sel marin : Na Cl ; de chlorure potassique ou sylvine : K Cl ; de carnallite : $\text{K Cl} + \text{Mg Cl}^2 + 6 \text{H}^2 \text{O}$ et de tachhydrite : $\text{Ca Cl}^2 + 2 \text{Mg Cl}^2 + 12 \text{H}^2 \text{O}$. Les eaux de la mer renferment des chlorures sodique et magnésique; enfin, on rencontre aussi le chlore en combinaison avec l'argent, le plomb, le mercure, le cuivre et le fer.

Préparation. — 1° On introduit dans un ballon muni d'un tube de sûreté et d'un tube abducteur, 100 g. de peroxyde de manganèse et 400 g. d'acide chlorhydrique. Le dégagement de chlore se manifeste déjà à la température ordinaire; lorsqu'il se ralentit, on chauffe le ballon jusqu'à la température de $50^\circ - 70^\circ$. On reçoit le gaz dans des éprouvettes, après l'avoir fait passer à travers un flacon laveur contenant de l'eau; cette dernière retient l'acide chlorhydrique que le chlore aurait pu entraîner avec lui.

Il se forme d'abord du chlorure manganique suivant la formule :

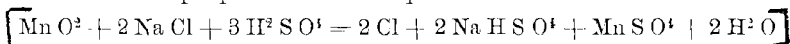


Ce chlorure manganique, très instable, se décompose immédiatement en chlorure manganoux et en chlore :

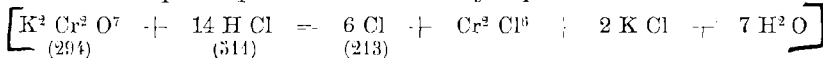


100 g. de peroxyde de manganèse fournissent environ 25 litres de chlore.

2° On peut encore préparer le chlore en traitant le peroxyde de manganèse et le chlorure sodique par l'acide sulfurique :



3° Dans les laboratoires, on prépare avantagensement le chlore au moyen du dichromate potassique et de l'acide chlorhydrique :



4° Ou bien encore en traitant le chlorure de chaux du commerce par un acide.

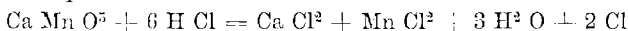
5° Enfin, au moyen de l'acide chlorhydrique et du chlorate potassique; mais dans ce dernier cas, le chlore dégagé n'est pas pur; il renferme environ $\frac{2}{3}$ de son volume de produits d'oxydation, parmi lesquels domine l'acide hypochloreux. La formule théorique de la réaction est la suivante :



6° Procédé Weldon. Industriellement, on prépare le chlore en traitant le chlorure manganoux obtenu par une première attaque de l'acide chlorhydrique sur le peroxyde de manganèse naturel, par le carbonate calcique, employé non en excès, c'est-à-dire en quantité telle qu'il ne précipite que les sels de fer. Avec l'oxyde de fer, sont précipitées la silice et l'alumine. On additionne ensuite le chlorure manganoux d'une quantité de lait de chaux suffisante pour donner un mélange légèrement alcalin, dans lequel on fait arriver un courant d'air

comprimé et chauffé à 55° environ. Il se forme un précipité noir qui, suivant Weldon, est du manganite calcique : Ca Mn O^2 ou $\text{Mn O}^2\text{Ca O}$, correspondant à de l'oxyde : $\text{Mn}^2 \text{O}^2$, dans lequel Mn O serait remplacé par Ca O.

On fait arriver de l'acide chlorhydrique sur le manganite calcique, qui se décompose très rapidement en donnant du chlore :



Le chlorure manganoux, obtenu comme résidu, est traité par le carbonate de calcium et employé à une nouvelle opération.

Propriétés. — A la température ordinaire et sous la pression normale, le chlore est un gaz jaune verdâtre, d'une odeur étouffante, et qui, même à l'état très dilué, attaque avec violence les muqueuses des organes respiratoires. Il est monoatomique.

Par refroidissement à -40° sous la pression normale, ou à -15° sous une pression de 4 atmosphères, il se condense en un liquide jaune verdâtre qui ne se mélange pas à l'eau, qui possède une pes. spéc. de 1,33 par rapport à l'eau et entre en ébullition à $-33,6^\circ$. On n'a pas encore obtenu le chlore à l'état solide. La pes. spéc. du gaz chlore est de 2,45 par rapport à l'air et de 35,5 par rapport à l'hydrogène.

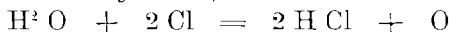
A 0° et sous une pression de 760 mm., un litre de chlore pèse 3,1808 g. Le chlore n'est pas combustible. Il se dissout dans l'eau, en plus ou moins grande quantité, suivant la température; ainsi :

à 10°	l'eau dissout	2,585	volumes de chlore
" 15°	"	2,368	" "
" 20°	"	2,156	" "
" 25°	"	1,950	" "
" 30°	"	1,750	" "

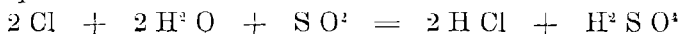
Le chlore est doué d'une affinité très énergique pour les autres corps, avec lesquels il contracte des combinaisons, même à la température ordinaire, et parfois en produisant un dégagement violent de lumière et de chaleur. Mélangé à l'hydrogène, il s'y combine, lentement à la lumière diffuse, instantanément et avec explosion aux rayons directs du soleil, en formant de l'acide chlorhydrique. Le chlore peut même enlever l'hydrogène aux composés qui le renferment :



Le chlore peut produire des oxydations indirectes en enlevant aux corps leur hydrogène et en mettant, par suite, de l'oxygène en liberté. Ainsi, sous l'action des rayons solaires ou sous l'influence d'une température élevée, ou bien encore en présence de substances organiques facilement oxydables, il met en liberté l'oxygène de l'eau :

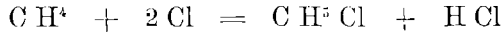


En présence de l'eau, il transforme l'anhydride sulfureux en acide sulfurique :



Le chlore n'est donc pas seulement un chlorurant, il est aussi un oxydant énergique. Son emploi comme décolorant et comme désinfectant est basé sur ses propriétés oxydantes.

En présence de différents composés organiques, le chlore donne des produits de substitution, en enlevant un certain nombre d'atomes d'hydrogène à l'état d'acide chlorhydrique et en introduisant dans le composé un nombre correspondant d'atomes de chlore :



Des composés de substitution analogues peuvent se produire dans le blanchissage des tissus. Lorsque le chlore n'est pas suffisamment dilué, il se substitue à une certaine quantité d'hydrogène des tissus en question, et ne peut plus être enlevé par de simples lavages. A la longue, il se produit une destruction du tissu avec formation d'acide chlorhydrique.

A l'état combiné, le chlore présente les caractères des chlorures; à l'état libre, il se reconnaît à la propriété qu'il possède de décolorer les couleurs d'origine organique. On peut déceler de petites quantités de chlore en plongeant dans le gaz ou dans le liquide à examiner un papier à l'iodeure potassique, imbibé d'empois d'amidon; l'iode est mis en liberté et colore en bleu le papier amidonné, qu'un excès de chlore décolore ensuite. Le brome, l'acide nitreux, l'ozone etc., donnent lieu à la même réaction.

Eau de chlore.

Aqua chlori, liquor chlori.

Préparation. - Le gaz chlore, obtenu par l'un des procédés indiqués plus haut, est reçu dans de l'eau distillée, par l'intermédiaire d'un appareil de Woulf. Comme il est peu soluble, on fait plonger les tubes adducteurs assez profondément dans le liquide et l'on remplit les flacons utiles aux $\frac{3}{4}$ de leur hauteur. Le tube de dégagement du dernier flacon se rend dans un vase de Berlin contenant une solution de soude ou un lait de chaux dilué; on évite de cette façon que l'excès de chlore se répande dans l'atmosphère.

On peut aussi recevoir le gaz chlore, alternativement dans deux flacons bouchant à l'émeri à moitié remplis d'eau. Lorsque l'espace vide qui surmonte le liquide du premier flacon se remplit de vapeurs verdâtres, on retire ce flacon et on le remplace rapidement par l'autre, puis on bouche le premier et on le secoue fortement; le gaz se dissout dans l'eau et, lorsqu'on enlève le bouchon, l'air rentre avec violence. Aussitôt que le second flacon se remplit à son tour de vapeurs verdâtres, on le retire, on le remplace par le premier, on le ferme et on l'agite. On continue de la sorte jusqu'à ce que les vapeurs verdâtres ne disparaissent plus par agitation.

On peut préparer l'eau de chlore au moyen de l'appareil suivant (fig. 2) qui présente l'avantage

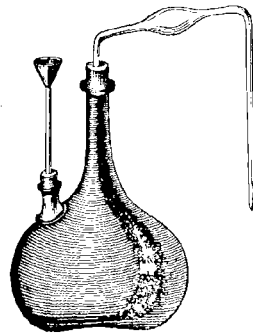


Fig. 2.

d'être peu fragile. C'est un matras en grès pourvu de fermetures de même nature ou de bouchons en talc, dont la panse est munie d'une tubulure qui fournit passage à un entonnoir à douille allongée, descendant jusqu'au fond du matras. Cet entonnoir sert à l'introduction de l'acide chlorhydrique et remplit en même temps les fonctions de tube de sûreté.

A sa sortie du col, le tube de dégagement du gaz est incliné vers le matras; sur son trajet se trouve une boule soufflée, destinée à retenir les particules qui seraient entraînées par un dégagement violent, ainsi que les vapeurs aqueuses qui s'y condensent et retombent dans le matras à la faveur de l'inclinaison du tube.

Le matras est à demi rempli de fragments, gros comme des noix, de peroxyde de manganèse. Lorsqu'on veut préparer du chlore, on introduit par l'entonnoir une quantité d'acide chlorhydrique correspondant à la quantité de gaz que l'on veut obtenir, puis on chauffe le matras au bain-marie. Quand l'opération est terminée, on débouche l'appareil au grand air, on lave soigneusement les fragments de peroxyde de manganèse, en remplissant d'eau le matras à plusieurs reprises; l'appareil est alors prêt à servir à une seconde opération.

Propriétés. — L'eau de chlore possède l'odeur, la couleur et les propriétés du chlore libre. A la suite d'une conservation prolongée, ou sous l'influence de la lumière, elle se décompose en formant de l'acide chlorhydrique et en dégagant de l'oxygène. Quand on refroidit, à une température voisine de 0°, une solution saturée d'eau de chlore ou bien lorsqu'on fait arriver du chlore dans de l'eau maintenue à cette température, il se forme des cristaux d'hydrate de chlore : $2 \text{Cl} \cdot 10 \text{H}^2 \text{O}$ qui, à la température ordinaire, se décomposent facilement en chlore et en eau. Conservés dans des tubes scellés, ces cristaux n'entrent en fusion qu'à 38°.

La concentration de l'eau de chlore varie suivant les pharmacopées. Le codex français réclame une solution saturée à 8°, c'est-à-dire une liqueur contenant environ $2 \frac{1}{2}$ vol. de chlore (8 g. par litre). La pharmacopée germanique exige, par litre de solution, un minimum de 4 g. de gaz, répondant à $1 \frac{1}{4}$ vol. environ. Enfin, l'eau de chlore de la pharmacopée belge doit renfermer 1 vol. de gaz, soit, par litre, environ 3,11 g. de chlore pesé à la température moyenne ou 3,18 g. de chlore à la température de 0°.

Essai. — Quelques gouttes d'eau de chlore versées sur un verre de montre doivent se volatiliser entièrement. Un résidu indiquerait que l'on a employé à sa préparation de l'eau de source, ou bien que l'opération a été mal conduite; que l'on a négligé l'interposition du flacon laveur, etc.

Acide chlorhydrique. On agite 10 g. d'eau de chlore avec quelques globules de mercure, jusqu'à ce que toute odeur de chlore ait disparu, puis on filtre. Le chlore est transformé en chlorure mercurieux; par conséquent le filtrat ne doit ni rongir le papier bleu de tournesol, ni donner de trouble intense lorsqu'on le traite par la solution nitrique de nitrate d'argent. Une faible réaction acide ne doit pas faire rejeter le produit, attendu qu'à la longue il se forme toujours un peu d'acide chlorhydrique dans l'eau de chlore.

Concentration. L'essai le plus important de l'eau de chlore a pour objet la détermination de sa teneur en chlore. Un procédé simple de chlorométrie est basé sur la propriété que possède le chlore de décomposer l'iodure potassique en mettant en liberté de l'iode, qu'un excès de chlore transforme en pentachlo-

rure incolore $I Cl_2$. La liqueur prend d'abord une teinte jaune qu'elle perd graduellement, à mesure que se forme le pentachlorure d'iode. En dissolvant 2,483 g. d'iode potassique dans 1 litre d'eau distillée, on obtient une liqueur d'une concentration telle que si on y fait arriver 1 vol. de chlore, elle se colore en jaune puis se décolore entièrement.

Pour procéder au titrage, on prélève, au moyen d'une pipette graduée, une quantité déterminée de la liqueur chlorométrique, 10 c.c. par exemple, que l'on introduit dans un vase de Berlin. On agite et l'on fait arriver d'une burette graduée, l'eau de chlore dont on veut déterminer le titre, jusqu'à ce que la coloration jaune qui s'est d'abord manifestée ait entièrement disparu. En divisant le nombre de c.c. employé de liqueur iodurée par le nombre de c.c. d'eau de chlore, on obtient en volume la quantité de chlore contenue dans la solution. Si 10 c.c. de solution iodurée sont décolorés par 20 c.c. d'eau chlorée, cette dernière renferme $\frac{10}{20} = \frac{1}{2}$ vol. de chlore :

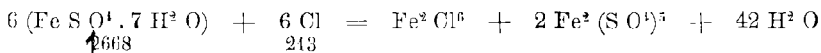


Le poids de 1 litre de chlore (à 0°) étant de 3,1808 g. la quantité d'iode potassique que doit contenir un litre de liqueur chlorométrique est donnée par la proportion suivante :

$$213 : 166 = 3,1808 : 2,4835$$

Ce procédé manque de rigueur; la fin de la réaction n'est pas facilement saisie et l'eau de chlore perd de son titre pendant les différentes opérations auxquelles elle est soumise (introduction dans la burette, titrage etc.).

Un deuxième procédé de dosage du chlore est fondé sur la propriété que possède ce gaz, de transformer, en présence des acides, les sels ferreux en sels ferriques :



Puisque 213 g. de chlore transforment 1668 g. de sulfate ferreux en sulfate et en chlorure ferriques, 1 litre d'eau de chlore, au titre de la pharmacopée belge, c'est-à-dire renfermant son volume, ou en poids 3,18 g. de gaz, transformera 15,51 g. de sel ferreux, suivant la proportion :

$$213 : 1668 = 3,18 : 15,51$$

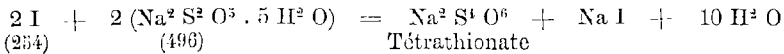
Et 1 c.c. de la solution chlorée transformera 0,01551 g. de sel ferreux en sels ferriques.

On procède à l'essai en plaçant 20 c.c. d'eau de chlore dans un flacon à étroite ouverture. D'autre part, on a dissous 0,31 g. ($0,01551 \times 20$) de sulfate ferreux précipité par l'alcool dans quelques c.c. d'eau fortement acidulée par l'acide sulfurique; on verse cette dernière solution dans l'eau de chlore, on bouche le flacon et on l'agite fortement. Après quelques instants, on enlève 2-4 gouttes de la liqueur et on les laisse tomber dans une solution aqueuse, diluée, de permanganate potassique. Si l'eau de chlore renferme moins de 1 vol. de gaz, il reste du sel ferreux non transformé et la solution de permanganate se décolore.

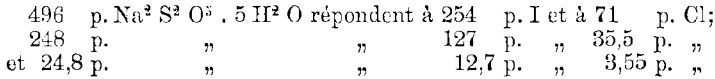
Au lieu de permanganate, on peut employer le ferricyanure potassique, qui donne un précipité d'un bleu intense, lorsque la liqueur renferme du sel ferreux.

Ce titrage nous fait connaître si une solution renferme ou non la quantité de chlore exigée, sans nous renseigner sur l'importance de l'excès ou du manque que nous avons pu constater. Pour déterminer exactement le contenu en chlore d'un liquide, on doit recourir à l'une des méthodes suivantes :

On fait arriver la liqueur chlorée dans un excès d'iode potassique en solution, et l'on dose l'iode déplacé, au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite sodique, qui transforme l'iode en iodure et en tétrathionate sodique :



On prépare la solution titrée d'hyposulfite, qui est ici une solution normale-dixième, en dissolvant dans un peu d'eau 24,8 g. d'hyposulfite sodique chimiquement pur, finement pulvérisé et pressé entre des feuilles de papier à filtrer. On étend la solution d'eau jusqu'à ce que son volume atteigne 1 litre. D'après les formules ci-dessus :

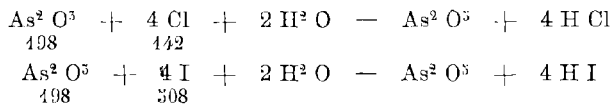


Par conséquent, 1000 c.c. de solution normale-dixième d'hyposulfite sodique contenant 24,8 g. de ce sel, répondent à 3,55 g. de chlore et 1 c.c. de la même solution répond à 0,00355 g. du même gaz.

Voici comment on procède au titrage :

On introduit 25 c.c. de l'eau de chlore à examiner dans un matras contenant 4—5 g. d'iodure potassique en solution dans un peu d'eau; l'iode mis en liberté colore la liqueur en brun plus ou moins foncé. On fait alors arriver la solution titrée d'hyposulfite, d'une burette graduée en agitant continuellement. Le mélange se décolore peu à peu et finit par prendre une teinte jaunâtre pâle; à ce moment, on l'additionne de quelques gouttes d'une solution étendue d'empois d'amidon qui le colore en bleu intense, puis on laisse couler de nouveau, goutte à goutte, la solution d'hyposulfite jusqu'à disparition de la coloration bleue. En multipliant le nombre de c.c. employé de la solution d'hyposulfite par 0,00355, on obtiendra, en poids, la quantité de chlore contenue dans les 25 c.c. de liqueur soumis à l'essai.

Un dernier procédé chlorométrique est basé sur la propriété que possède le chlore, de transformer l'acide arsénieux en acide arsénique. On ajoute à l'eau de chlore un excès d'acide arsénieux que l'on dose ensuite au moyen d'une solution titrée d'iode :



Les liqueurs suivantes sont nécessaires :

1^o Une solution dans 100 g. d'eau de 4,95 g. d'acide arsénieux pur, cristallisé de l'acide chlorhydrique. On favorise la dissolution de l'acide arsénieux en ajoutant 25 g. de bicarbonate sodique, et en chauffant. Après refroidissement, on étend d'eau de façon à obtenir 1 litre de liqueur.

2^o Une solution dans 100 g. d'eau contenant 40 g. d'iodure potassique, de 12,7 g. d'iode bisublimé, très pur, desséché sur de la baryte préalablement chauffée au rouge.

D'après les formules ci-dessus, 198 p. d'anhydride arsénieux répondent à 142 p. de chlore et à 508 p. d'iode, ou bien encore (en divisant par 40), 4,95 p. de As² O³ répondent à 3,55 p. de Cl et à 12,7 p. d'iode. Donc, 1 litre de liqueur renfermant 4,95 g. d'acide arsénieux répond à 3,55 g. de chlore et à 1 litre de solution d'iode, et 1 c.c. de liqueur arsénieuse répondra à 0,00355 g. de chlore et à 1 c.c. de solution d'iode.

Essai au moyen des liqueurs. On introduit 25 c.c. d'eau de chlore dans un matras contenant déjà 1—2 g. de bicarbonate sodique en solution aqueuse, puis on fait arriver la solution d'acide arsénieux, d'une burette graduée, jusqu'à ce qu'une goutte de liquide, enlevée du matras au moyen d'un agitateur, ne

donne plus de coloration bleue lorsqu'on la fait tomber dans de l'empois d'amidon additionné d'iodure potassique. On ajoute alors au contenu du matras un peu d'empois d'amidon, puis on laisse couler la solution d'iode d'une burette graduée, jusqu'à ce qu'une dernière goutte de liqueur amène la coloration bleue caractéristique de l'iodure d'amidon. La liqueur d'iode répondant à la solution d'acide arsénieux, volume à volume, le nombre de c.c. employé de la première liqueur indique exactement le nombre de c.c. ajouté en excès de la seconde. On soustrait ce nombre de celui des c.c. employés de solution arsénieuse; le reste multiplié par 0,00355 donne, en poids, la quantité de chlore contenue dans l'eau soumise à l'examen.

Si, par exemple, nous avons employé 28 c.c. de solution arsénieuse, puis 1,5 c.c. de solution d'iode, le nombre de c.c. de solution arsénieuse qui a servi à fixer le chlore est de $28 - 1,5 = 26,5$, et la quantité de chlore contenue dans les 25 c.c. d'eau de chlore soumis à l'essai, sera de $26,5 \times 0,00355$ g. ou 0,094075 g.

Usages. — L'eau de chlore, fortement diluée, est donnée à l'intérieur dans certaines maladies inflammatoires : scarlatine, typhus, etc.

On l'emploie extérieurement contre les piqûres des insectes et contre les morsures des animaux vénimeux ou atteints de la rage. Elle sert surtout comme désinfectant et pour le blanchissage.

Détermination qualitative du chlore et de ses combinaisons. Le chlore libre se reconnaît à sa couleur, à son odeur, à son pouvoir décolorant ainsi qu'à la propriété qu'il possède de colorer en bleu l'empois d'amidon tenant en solution un peu d'iodure potassique. Les composés du chlore présentent les caractères suivants :

Traités par l'acide nitrique et le nitrate d'argent, les chlorures solubles et l'acide chlorhydrique donnent un précipité blanc, caséux, de chlorure d'argent insoluble dans l'acide nitrique, soluble dans l'ammoniaque et le cyanure potassique et qui, lorsqu'il est complètement débarrassé par des lavages de tout acide libre, se dissout également dans l'hyposulfite sodique.

Traités par le nitrate mercurieux, ils donnent un précipité blanc de chlorure mercurieux : Hg^2Cl^2 , insoluble dans les acides dilués, soluble dans l'eau régale.

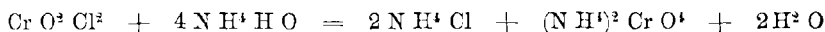
Traités par un sel soluble de plomb, ils donnent un précipité de chlorure de plomb : Pb Cl^2 , peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante.

Les chlorures insolubles dans l'eau et dans l'acide nitrique sont transformés en chlorures solubles, lorsqu'on les fait bouillir avec une solution de carbonate sodique ou qu'on les fond avec 4 p. de carbonate sodique anhydre.

Les chlorures, mélangés de leur poids de dichromate potassique et soumis à la distillation avec 3 p. d'acide sulfurique concentré, donnent des vapeurs brun rougeâtre d'acide chloro-chromique (chlorure de chromyle) $(\text{CrO}^2\text{Cl}^2)$. Le brome et l'iode passent à la distillation sans former de composé correspondant au chlorure de chromyle.



Lorsqu'on reçoit le chlorure de chromyle dans un peu d'eau, il se décompose en acide chlorhydrique et en acide chromique; si l'on sursature ensuite le distillat par l'ammoniaque, il se forme du chromate ammonique qui colore la liqueur en jaune :



Lorsqu'on ajoute de l'acide acétique jusqu'à réaction acide, la coloration devient plus apparente encore, par suite de la formation de dichromate ammonique.

La plupart des chlorures, chauffés avec de l'acide sulfurique, donnent un sulfate et de l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on ajoute à une perle de sel de phosphore un peu d'oxyde de cuivre, puis un chlorure métallique et que l'on chauffe, le bord de la flamme se colore en bleu vert par suite de la volatilisation du chlorure de cuivre. Les bromures et les iodures donnent la même réaction.

Détermination quantitative. On peut doser le chlore combiné: par pesée, en précipitant la combinaison chlorée par la solution nitrique de nitrate d'argent; ou bien encore, volumétriquement, au moyen d'une solution titrée de nitrate d'argent (voyez p. 16-17).

Pour éviter la volatilisation de petites quantités d'acide dans le dosage de l'acide chlorhydrique combiné, il faut avoir soin d'ajouter un excès de nitrate d'argent avant de chauffer la liqueur acidifiée par l'acide nitrique qui contient le chlorure. Les mêmes précautions doivent être observées lorsqu'on dissout un chlorure insoluble dans l'acide nitrique.

Avant d'être soumis à ce dosage, les chlorures mercurieux et plombique doivent être transformés en chlorures solubles par digestion avec la solution de carbonate sodique. Le chlorure d'argent doit être fondu avec 4 p. du même sel.

Acide chlorhydrique, $\text{HCl} = 36,5$.

Acide muriatique. Esprit de sel.

Acidum chlorhydricum, acidum hydrochloricum, acidum muriaticum.

Spiritus salis fumans.

Historique. — Les chimistes arabes connurent probablement l'acide chlorhydrique à l'état de mélange avec l'acide nitrique. Toutefois, c'est Basilius Valentinus (xv^e siècle) qui paraît avoir isolé pour la première fois cet acide, en distillant du sel de cuisine avec du sulfate ferreux; il lui donna le nom de *agua caustica*, puis de *spiritus salis acidus*. En 1662, Glauber prépara l'acide chlorhydrique au moyen du chlorure sodique et de l'acide sulfurique (d'où le nom de *spiritus fumans Glauberi*). En 1772, Priestley l'obtint à l'état gazeux. Lavoisier le nomma *acidum muriaticum*; ce chimiste le considérait comme oxygéné. Gay-Lussac et Thénard reconnurent qu'il ne renfermait pas d'oxygène; enfin, Davy détermina sa composition.

État naturel. — L'acide chlorhydrique existe dans les vapeurs de quelques volcans et dans les eaux de plusieurs fleuves qui prennent leur source dans des terrains volcaniques (le Rio-Vinagre dans l'Amérique du Sud, et le Sungi-Paït dans le Java oriental).

Préparation. — On obtient l'acide chlorhydrique en traitant un chlorure par l'acide sulfurique concentré. La préparation de ce gaz est donnée dans tous ses détails à l'article suivant.

Propriétés. — L'acide chlorhydrique est un gaz incolore, incombustible, à odeur piquante, qui exerce une action suffocante sur les organes respiratoires. Sa pes. spéc. est de 1,26 par rapport à l'air, et de 18,25 par rapport à l'hydrogène. Au contact de l'air, il répand d'abondantes fumées dues, suivant les uns, à sa combinaison avec la

vapeur d'eau contenue dans l'air; d'après les autres, à sa combinaison avec l'ammoniaque, dont l'atmosphère renferme toujours de petites quantités. D'après Hager, l'acide chlorhydrique ne donne pas de vapeurs blanches sous une cloche dont l'atmosphère a été privée d'ammoniaque par l'acide sulfurique très dilué.

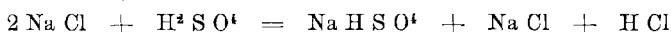
A 10° et sous une pression de 40 atmosphères, l'acide chlorhydrique se condense en un liquide incolore. A 0° et sous une pression de 760 mm., un litre d'acide chlorhydrique pèse 1,63 g. A 0°, l'eau dissout 520 vol. de cet acide; à 15°, elle en dissout 450 vol. en formant la solution connue sous le nom d'acide chlorhydrique liquide, ou simplement d'acide chlorhydrique; c'est cette dernière solution qui est surtout employée en chimie et en pharmacie. Les autres propriétés de l'acide chlorhydrique, communes au gaz et à la solution, sont décrites ci-dessous.

Acide chlorhydrique du commerce, $\text{H Cl} + \text{Aqua}$.

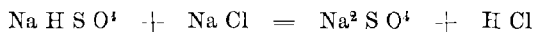
Acidum chlorhydricum crudum, acidum muriaticum crudum.

Préparation. — La fabrication des sodés fournit, comme produit accessoire, de grandes quantités d'acide chlorhydrique. On prépare les sodés en faisant réagir le sulfate sodique sur le carbonate calcaïque. Pour obtenir le sulfate sodique nécessaire, on traite le chlorure de sodium par l'acide sulfurique dans de grands fours en maçonnerie, nommés bastringues. La réaction s'accomplit en deux phases, dont l'une commence à la température ordinaire et n'exige pour se terminer qu'une chaleur modérée; tandis que la seconde ne s'accomplit qu'au rouge sombre.

Dans la première phase, il se forme du sulfate acide de sodium et la moitié de l'acide chlorhydrique se dégage :



Dans la seconde phase, le sulfate acide de sodium réagit sur le chlorure non décomposé, en formant du sulfate neutre de sodium et une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique :



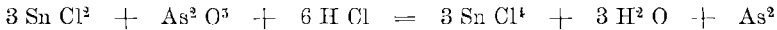
La première partie de l'opération s'accomplit dans une cuvette de plomb ou de fonte; la dernière, dans un four particulier à moufle ou à réverbère, la calcine.

Autrefois, l'acide chlorhydrique était jeté dans l'atmosphère par des cheminées très élevées; aujourd'hui, les lois exigent qu'il soit condensé, et les fabricants de soude en produisent de telles quantités que, jusque dans ces derniers temps, la valeur de l'acide chlorhydrique a été presque nulle. Toutefois, depuis que le procédé Solvay pour la fabrication des sodés tend à se généraliser, le prix de l'acide chlorhydrique a notablement renchéri.

Propriétés. — L'acide chlorhydrique du commerce est un liquide fumant à l'air, d'une pes. spéc. de 1,16—1,17, qui renferme 30—33 % d'acide : H Cl . Les vases de fer employés à sa préparation lui cèdent de petites quantités de métal qui lui communiquent une coloration jaune

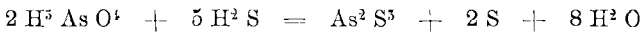
plus ou moins accentuée. L'acide chlorhydrique renferme aussi d'ordinaire de l'anhydride sulfureux, de l'acide sulfurique, du chlore, de l'alumine, de l'arsenic et des matières organiques.

Essai. — L'acide chlorhydrique du commerce doit être exempt d'arsenic. Pour reconnaître ce corps, on traite 10 g. d'acide par 2 g. de chlorure stanneux cristallisé, et l'on chauffe le mélange pendant une heure au bain-marie; en présence d'arsenic, il se produit une coloration rougeâtre ou brunâtre, ou bien un précipité brun d'arsenic métallique renfermant quelques pour cent d'étain (Bettendorf) :



Pour obtenir la réaction de Bettendorf, il est indispensable que l'on ait affaire à l'acide chlorhydrique concentré; un acide dilué doit être au préalable additionné de plusieurs volumes d'acide sulfurique concentré. Il faut, en outre, que l'acide chlorhydrique soit exempt d'anhydride sulfureux; on se débarrasserait de ce dernier par la solution d'iode, de la façon indiquée ci-dessous.

On peut aussi déceler l'arsenic en chauffant 10 g. d'acide avec un petit fragment de chlorate potassique, ceci afin d'oxyder un peu d'anhydride sulfureux que l'acide chlorhydrique pourrait renfermer; on ajoute ensuite 10 p. d'eau, on sature la liqueur par le sulfide hydrique et on l'abandonne au repos, pendant 24 heures, dans un endroit modérément chauffé. La présence de l'arsenic est indiquée par la formation de flocons jaunes de sulfure d'arsenic :



On peut déceler certains métaux (arsenic, antimoine, cuivre, etc.) en laissant tomber sur une épaisse feuille d'étain, quelques gouttes de l'acide dilué de 2 vol. d'eau; une tache grise ou noire qui apparaîtrait dans l'espace de 1—2 heures, indiquerait la présence d'un métal.

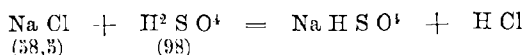
Acide chlorhydrique pur, $\text{H Cl} + \text{aqua}$.

Acidum hydrochloricum purum, acidum muriaticum purum.

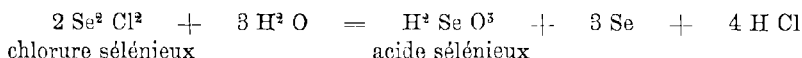
Préparation. — 1° On introduit dans un ballon de verre 100 p. de chlorure sodique desséché, puis on fait arriver graduellement, par le tube de sûreté, un mélange refroidi de 180 p. d'acide sulfurique concentré, pur, et de 40 p. d'eau. Le gaz qui se dégage est dirigé à travers un flacon laveur renfermant très peu d'eau distillée et que l'on a soin de ne pas refroidir; il se rend ensuite dans des flacons de Woulf, contenant plus ou moins d'eau distillée, selon la concentration que l'on veut donner à l'acide; en aucun cas, ces flacons ne doivent être remplis au delà des $\frac{2}{3}$ de leur hauteur. Avec les quantités de chlorure et d'acide sulfurique que nous avons employées, 100—120 p. d'eau fourniront un acide concentré.

Les flacons utiles doivent être refroidis, sinon leur contenu s'échaufferait fortement, par suite de l'abondante absorption du gaz, et l'acide chlorhydrique les traverserait sans s'y dissoudre. Quant aux tubes adducteurs, ils doivent affleurer à la surface de l'eau; en effet, à mesure que cette dernière se sature de gaz, son volume augmente et les tubes finissent par plonger profondément dans le liquide. Les couches saturées d'acide possédant une densité plus considérable, descendent au fond du flacon, en ramenant à la partie supérieure les couches les moins chargées et, par conséquent, les plus propres à absorber le gaz.

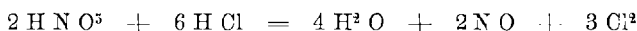
La réaction s'opère d'abord à froid; lorsqu'elle se ralentit, on chauffe le ballon au bain de sable. L'opération est terminée lorsqu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique froid, mais qu'il passe des vapeurs d'acide chlorhydrique aqueux, qui échauffent fortement les tubes de dégagement et se condensent dans le flacon laveur dont le contenu augmente rapidement de volume :



Si l'acide sulfurique employé à la préparation renfermait de l'arsenic et du sélénium, ils passeraient l'un et l'autre à la distillation à l'état de chlorures, surtout si l'on n'avait pas suffisamment dilué l'acide; toutefois, au contact de l'eau du flacon laveur, les chlorures d'arsenic et de sélénium se décomposent en acide chlorhydrique qui se dégage et en acides arsénieux et sélénieux, peu volatils :



L'acide sulfurique doit être exempt de fer, lequel formerait du chlorure ferrique volatil dans les vapeurs d'acide chlorhydrique; enfin, il ne doit pas renfermer de produits nitrés (acides nitreux et nitrique), qui donneraient du chlore à la distillation :



Assez souvent, l'acide sulfurique contient des traces de ces derniers composés; on peut l'en débarrasser en le chauffant jusqu'à la température de 160° environ, après l'avoir additionné de 1,5 % de chlorure sodique sec: l'acide chlorhydrique mis en liberté, réagit sur les acides nitreux et nitrique, et il se forme un peu de chlore qui se dégage en même temps que les produits de la décomposition des acides azotés.

Le chlorure sodique doit être, autant que possible, exempt de matières organiques, qui décomposeraient l'acide sulfurique en dégageant de l'anhydride sulfurique : S O^2 ; enfin, pas plus que l'acide sulfurique, il ne doit renfermer de fer.

2° On peut encore préparer l'acide chlorhydrique médicinal en distillant l'acide du commerce à une température un peu inférieure à 100°. Toutefois, cette opération n'est avantageuse que lorsqu'on possède un acide du commerce de bonne qualité. Si l'acide est arsénical, on le dilue jusqu'à pes. spéc. de 1,128—1,130 et on le place en digestion pendant un jour, à la température de 35°, avec quelques lames de cuivre. Après ce laps de temps, les lames de cuivre sont recouvertes d'un enduit d'arsenic métallique; on les retire avec précaution, on les é cure avec du sable, puis on les replace dans l'acide et on les y laisse de nouveau pendant 24 heures. De cette façon, on enlève non seulement l'arsenic, mais encore le chlore libre que l'acide pourrait renfermer; de plus, le chlorure ferrique que contient toujours l'acide du commerce est ramené à l'état de chlorure ferreux, peu volatil.

Si l'acide chlorhydrique du commerce était altéré par de l'anhydride sulfurique, on devrait transformer celui-ci en acide sulfurique au moyen de quelques grains de peroxyde de manganèse ou d'un peu de chlore. Comme nous l'avons vu, l'excès de chlore est enlevé par les lames de cuivre.

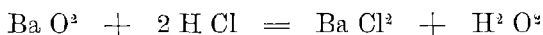
On peut débarrasser l'acide du commerce de son arsenic, en le saturant de sulfide hydrique ou en y introduisant quelques fragments de sulfure de fer; mais alors on est obligé, pour éloigner l'excès de sulfide hydrique, d'abandonner pendant longtemps l'acide au contact de l'air.

Il faut éviter d'ajouter à l'acide chlorhydrique du dichromate potassique, dans le but de transformer l'acide arsénieux en acide arsénique beaucoup plus fixe, parce qu'il se forme de grandes quantités de chlore dont on se débarrasse difficilement, et qu'un acide chlorhydrique concentré, renfermant de l'acide arsénique, laisse encore passer à la distillation des traces de chlorure arsénieux.

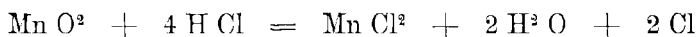
L'acide du commerce, purifié de l'une ou de l'autre façon, est introduit au moyen d'un entonnoir à longue douille, dans une cornue sans tubulure; on ajoute quelques rognures de cuivre, afin de maintenir le fer à l'état de sel ferreux, puis on adapte une allonge au col de la cornue, et l'on procède à la distillation. On reçoit les vapeurs dans un ballon fortement refroidi, contenant un peu d'acide

chlorhydrique pur et froid, ou une très petite quantité d'eau froide; on distille jusqu'à résidu de $\frac{1}{4}$ ou de $\frac{1}{5}$. Le résidu se compose d'acide à 20 %, propre à servir à la préparation du chlore.

Propriétés. — L'acide chlorhydrique pur est un liquide incolore, qui répand d'épaisses fumées à l'air et possède une saveur et une réaction fortement acides. Lorsqu'on le refroidit à -22° et qu'on lui fait absorber de l'acide gazeux, on obtient un hydrate cristallin de la formule $\text{H Cl} \cdot 2 \text{H}^2 \text{O}$. Lorsqu'on chauffe une solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique, il se dégage de l'acide gazeux, jusqu'à ce que la solution soit ramenée à un contenu de 20,17 % en acide. A partir de ce moment, la solution distille à la température de 110° , en donnant un distillat d'un contenu uniforme en acide, qui possède une pes. spéc. de 1,104 et répond à la formule : $\text{H Cl} \cdot 8 \text{H}^2 \text{O}$. Si l'acide soumis à la distillation est très dilué, il se dégage d'abord de l'eau, jusqu'à ce que la solution ait atteint la pes. spéc. de 1,104, puis la liqueur passe à la distillation, tout d'une pièce, comme la précédente. L'acide chlorhydrique attaque tous les métaux, à l'exception des métaux nobles, en dégageant de l'hydrogène et en formant des chlorures; il décompose les sulfures en dégageant du sulfide hydrique; avec les peroxydes alcalins et alcalino-terreux, il donne de l'eau oxygénée :



Avec les peroxydes métalliques, il produit un dégagement de chlore :



Ces réactions caractérisent l'acide chlorhydrique libre.

La concentration de l'acide chlorhydrique officinal varie avec les pharmacopées; elle est de 34,4 % (pes. spéc. 1,171) pour le codex français, de 25 % (pes. spéc. 1,124) pour la pharmacopée germanique et de 36,25 % (pes. spéc. 1,180) pour la pharmacopée belge. Les deux dernières pharmacopées possèdent, en outre, un acide chlorhydrique dilué; celui de la pharmacopée germanique est un mélange, par parties égales, d'eau et d'acide à 25 %; il marque 1,061 au densimètre; l'acide dilué de la pharmacopée belge possède une pes. spéc. de 1,040 et renferme 8 % d'acide HCl. On l'obtient en mélangeant 2 p. d'acide chlorhydrique à 1,180 pes. spéc., avec 6 p. d'eau distillée.

Le rapport entre la pes. spéc. de l'acide chlorhydrique liquide et la quantité de gaz HCl qu'il renferme, est indiqué par le tableau que nous donnons ci-après.

Pour ramener l'acide chlorhydrique à une concentration déterminée, on se sert de la formule suivante : admettons que nous voulions transformer 1200 g. d'acide à 33 % en acide à 25 %, nous posons :

$$25 : 33 = 1200 : 1584$$

En d'autres termes, nous multiplions la quantité d'acide à transformer par le titre de cet acide, et nous divisons le produit par le titre de l'acide que nous voulons obtenir; le quotient, ici 1584, indique la quantité d'acide à 25 % que nous donneront les 1200 g. d'acide à 33 %. Il est donc nécessaire que nous ajoutions $1584 - 1200 = 384$ g. d'eau distillée à notre acide pour le ramener au titre de 25 % (*).

Essai. — L'acide chlorhydrique doit être incolore, entièrement volatil et posséder la pes. spéc. exigée. On le soumet aux essais suivants :

On évapore quelques gouttes d'acide dans un verre de montre, en chauffant très modérément au-dessus d'une petite flamme d'alcool; on ne doit pas obtenir de résidu. Un dépôt jaunâtre serait indice de fer.

Chlore. On traite l'acide, dilué de 2 p. d'eau, par quelques gouttes d'empois d'amidon, contenant en solution une petite quantité d'iodeure potassique. En présence du chlore, l'iode est mis en liberté et la solution bleuit immédiatement.

On plonge pendant quelques minutes une feuille d'or dans l'acide chlorhydrique. En présence de chlore libre, un peu de métal est dissous, et lorsqu'on sursature ensuite la liqueur par le sulfure hydrique, il se manifeste une coloration brune ou noirâtre, due à la formation du sulfure d'or.

Acide sulfurique. Dilué de 5 p. d'eau et additionné de quelques gouttes de solution de chlorure barytique, l'acide chlorhydrique ne doit pas donner de trouble ni de précipité, même après repos.

Fer. L'acide dilué (1 : 5) ne doit pas être coloré en rouge par l'addition de sulfo-cyanate potassique :



On volatilise 2 gouttes d'acide dans une petite capsule en porcelaine, puis on ajoute au résidu $\frac{1}{2}$ goutte de solution de ferro-cyanure potassique; la présence du fer est indiquée par un trouble bleu qui se manifeste dans la gouttelette.

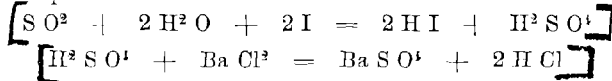
La pharmacopée germanique décèle le fer en ajoutant à l'acide chlorhydrique de l'acide tartrique, puis un excès d'ammoniaque, enfin, un peu de sulfhydrate ammoniac. La liqueur ne doit prendre qu'une faible teinte verdâtre. Cette teinte est due à des traces de sulfure ferreux restées en solution à la faveur de l'alcali.

Métaux. L'acide dilué (1 : 5) est saturé de sulfure hydrique et abandonné au repos; il ne doit se produire ni trouble, ni précipité, même après quelques heures. Si l'acide chlorhydrique renfermait de l'anhydride sulfureux, il se formerait un précipité blanchâtre de soufre, qui pourrait donner lieu à confusion; aussi, doit-on d'abord s'assurer de l'absence de cet anhydride par l'un des procédés indiqués ci-dessous; au besoin, on le transformerait en acide sulfurique par un peu de chlore ou d'iode, dont on chasserait l'excès par la chaleur.

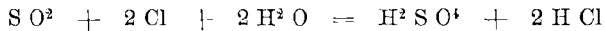
Anhydride sulfureux. On peut déceler l'anhydride sulfureux en ajoutant à l'acide chlorhydrique, dilué de 5 p. d'eau, une petite quantité de solution de chlorure barytique, puis une solution d'iode dans l'iodeure potassique; on cesse l'addition de cette dernière liqueur, lorsque le mélange prend une teinte jaunâtre; il ne doit pas se produire de précipité dans l'espace de 5 minutes.

(*) La même formule peut nous servir à ramener à un titre déterminé, différentes solutions telles que : ammoniacque, acide nitrique, acide acétique, etc., etc.

L'iode transforme l'anhydride sulfureux en acide sulfurique, qui, en présence du chlorure barytique, donne un précipité de sulfate barytique. On peut faire cet essai sur la portion du liquide dont on s'est servi pour déceler l'acide sulfurique, en ayant soin de filtrer pour séparer le précipité qui se serait formé; on ajouterait la liqueur iodée au filtrat :



On peut encore constater l'anhydride sulfureux, en diluant l'acide de 5—7 p. d'eau, suivant sa concentration, puis en l'additionnant de 4—5 gouttes d'une solution à 0,5 % de permanganate potassique; les traces les plus faibles d'anhydride sulfureux décolorent immédiatement la liqueur, tandis qu'un acide pur, d'une concentration de 4—5 %, reste coloré pendant 4—5 minutes; l'acide concentré décolore le permanganate instantanément. Cet essai peut, comme le précédent, se combiner avec la recherche de l'acide sulfurique: après avoir ajouté le chlorure barytique à l'acide chlorhydrique dilué, on abandonne au repos pendant 5 minutes, puis on ajoute la solution de permanganate; en présence d'anhydride sulfureux, il se produit immédiatement une décoloration, et, après quelque temps, il se forme un précipité. Il est à remarquer que le chlore et l'anhydride sulfureux, se décomposant mutuellement, sont exclusifs l'un de l'autre; aussi la présence constatée de l'une de ces altérations dispense-t-elle de rechercher l'autre :



Arsenic. Il peut se constater par les différents procédés suivants :

1° Par le procédé de Bettendorf, dont nous avons parlé. On place dans un large tube à réaction 2,5 c.c. d'acide sulfurique pur, concentré, puis 5—6 c.c. d'acide chlorhydrique, enfin 0,5 g. à 1 g. de chlorure stanneux solide; on porte un instant le mélange à l'ébullition, ou bien on le chauffe pendant longtemps au bain-marie, puis on bouche mollement le tube et on l'abandonne au repos. En présence de $\frac{1}{250}$ d'acide arsénieux, il se forme immédiatement une coloration rouge brunâtre ou des flocons bruns. La réaction ne se produit qu'après deux heures, lorsque le contenu en acide arsénieux est de $\frac{1}{500}$; après 12—15 heures, quand il est de $\frac{1}{10\,000}$; après 40 heures, lorsqu'il est de $\frac{1}{20\,000}$. La limite de la réaction s'arrête au $\frac{1}{25\,000}$. Ainsi que nous l'avons dit plus haut, si l'acide chlorhydrique renfermait de l'anhydride sulfureux, on devrait transformer celui-ci en acide sulfurique, avant de procéder à l'essai de Bettendorf.

2° L'essai par l'étain en feuilles donne des résultats plus rapides et plus précis; on peut l'exécuter en plaçant dans un tube à réaction 4—5 c.c. d'acide chlorhydrique, puis une languette d'étain en feuille. On chauffe à l'ébullition; en l'absence d'arsenic, l'acide reste incolore; il brunit, lorsqu'il renferme $\frac{1}{100\,000}$ de ce métalloïde.

3° Essai de Hager. Il peut servir à constater en même temps l'arsenic et l'anhydride sulfureux. Quelques fragments de zinc pur sont placés dans un tube à réaction, avec une petite quantité d'acide chlorhydrique étendu de 2 vol. d'eau; on ferme mollement le tube au moyen d'un bouchon dont la face intérieure est percée de deux fentes parallèles, dans lesquelles sont introduites deux languettes de papier buvard, imprégnées, l'une, d'une solution d'acétate de plomb; l'autre, d'une solution diluée de nitrate d'argent. Si le bouchon fermait trop hermétiquement, on y pratiquerait une incision longitudinale vis-à-vis de chacune des languettes. L'hydrogène naissant transforme l'arsenic en arsénamine, et comme celle-ci décompose le nitrate d'argent en réduisant le métal, le papier imbibé de nitrate d'argent ne tarde pas à noircir. Lorsque l'acide chlorhy-

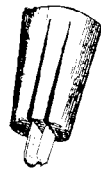


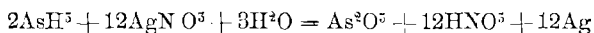
Fig. 3.

drique renferme de l'anhydride sulfureux, l'hydrogène naissant donne du sulfure hydrique qui noircit les deux papiers en formant du sulfure de plomb et du sulfure d'argent. Dans ce cas, on constate la présence de l'anhydride sulfureux, mais celle de l'arsenic est encore douteuse. On institue alors une seconde expérience sur une nouvelle portion d'acide chlorhydrique, après s'être débarrassé de l'anhydride sulfureux de la façon suivante : on ajoute à l'acide chlorhydrique, dilué de 2 fois son vol. d'eau, quelques gouttes d'une solution d'iode dans l'iode potassique, de façon à le colorer en jaune très pâle. Lorsque ce degré de coloration est atteint, l'acide sulfureux est entièrement transformé en acide sulfurique; on ajoute alors le zinc et on laisse le dégagement s'opérer à l'air libre jusqu'à ce que la liqueur tende à se décolorer; alors seulement on place le bouchon de Hager. Si le papier au nitrate d'argent noircit dans ces conditions, l'acide est altéré par l'arsenic. Le papier à l'acétate de plomb sert de contrôle.

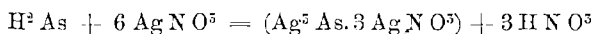
Lorsqu'au lieu d'iode, on emploie le chlore pour oxyder l'anhydride sulfureux, il est difficile de ne pas ajouter un excès notable de ce réactif; en l'absence de coloration, on est obligé de s'en rapporter à l'odorat; et lorsque la liqueur dégage l'odeur du chlore, elle renferme déjà un excès trop considérable de ce gaz. Pour la même raison, on doit éviter de recourir au permanganate potassique qui décompose même l'acide chlorhydrique pur, en mettant du chlore en liberté. Suivant Biltz, l'excès de chlore pourrait se porter sur le nitrate d'argent, qu'il transformerait en chlorure, et l'action de l'arsénamine serait ainsi contrariée. Au contraire, un léger excès d'iode est décelé par la coloration jaune de la liqueur et la disparition de cette coloration indique le moment favorable à l'adaptation du bouchon.

La pharmacopée germanique a modifié l'essai de Hager de la façon suivante : 2 c.c. d'acide chlorhydrique à 36 % (ou 3 c.c. d'acide à 25 %) sont introduits dans un large tube à réaction, dilués de 6 c.c. d'eau et additionnés d'une quantité de solution d'iode suffisante pour colorer la liqueur en jaune pâle; on laisse tomber dans le mélange quelques fragments de zinc pur, puis, afin d'éviter les projections, on introduit un petit tampon d'ouate dans la partie supérieure du tube, et l'on recouvre enfin celui-ci d'une capsule de papier à filtrer, dont la partie centrale a été mouillée d'une petite goutte de solution concentrée (à 50 %) de nitrate d'argent. Fig. 4. Dans l'espace d'une demi-heure, la partie mouillée ne doit pas se transformer en une tache jaune, passant graduellement au brun ou au noir, de la périphérie vers le centre. La couleur noire apparaît immédiatement lorsqu'on fait arriver vers la tache jaune une gouttelette d'eau distillée.

Dans le premier essai (de Hager), le papier imbibé de la solution diluée de nitrate d'argent noircit rapidement, lorsque l'acide renferme de l'arsenic :



En présence d'une solution concentrée de nitrate d'argent, on obtient d'abord un sel double de couleur jaune : $\text{Ag}^3\text{As} \cdot 3\text{AgNO}_3$, qui communique au papier la même coloration :



Par addition d'eau, le sel double se décompose en donnant lieu à réduction d'argent métallique :

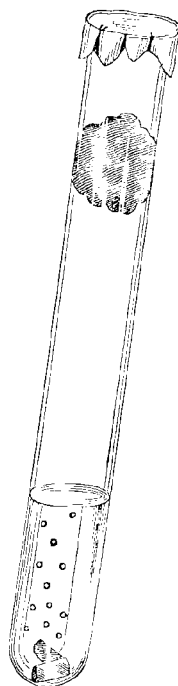


Fig. 4.



Suivant Beckurts, cet essai est beaucoup plus sensible que l'essai par l'appareil de Marsh.

Le zinc employé doit être exempt, non seulement d'arsenic, mais encore de phosphore, de soufre et d'antimoine, et, d'après ce que nous venons de dire de la sensibilité de l'essai, il ne suffit pas que ce zinc ne donne pas la réaction de l'arsenic dans l'appareil de Marsh; il doit aussi donner un résultat négatif à une épreuve accomplie dans les mêmes conditions que l'essai définitif, c'est-à-dire dans le tube recouvert du papier imbibé de solution concentrée de nitrate d'argent.

Le papier à filtrer qui recouvre le tube, doit avoir été soumis à un essai préalable; il ne doit pas se colorer lorsqu'on le mouille de la solution concentrée de nitrate d'argent. Certains papiers à filtrer du commerce, qui n'ont pas été lavés à l'acide chlorhydrique, jaunissent rapidement au seul contact de la solution argentique. La phosphamine, le sulfide hydrique et la stibamine colorent également le papier imbibé de solution de nitrate d'argent, mais les taches jaunes, dues au sulfide hydrique, ne noircissent pas immédiatement lorsqu'on les traite par une goutte d'eau. Quant aux taches produites par la stibamine, elles possèdent une lisière brune ou noirâtre, renfermant un miroir gris qui se colore en brun rouge par un peu d'eau; il faut ajouter une plus grande quantité de ce liquide pour amener la coloration noire. Seules, les taches produites par la phosphamine présentent des caractères identiques à ceux des taches arsénicales; aussi doit-on ajouter à l'acide chlorhydrique un peu de solution d'iode, pour transformer le phosphore et les acides hypophosphoreux et phosphoreux, en acide phosphorique.

Chlorure de thallium. On introduit dans un petit matras, 25 c.c. d'acide chlorhydrique et on y ajoute, de temps en temps, 2—3 g. de zinc pur; à un moment donné, le zinc oppose une certaine résistance à l'action dissolvante de l'acide, dont la plus grande partie est alors saturée, et il se forme dans le liquide une masse métallique grise, spongieuse. On décante la liqueur limpide, que l'on rejette, et l'on ajoute au résidu 5 c.c. d'acide chlorhydrique pur. On chauffe modérément pour favoriser la dissolution et, au besoin, on ajoute encore 1 ou 2 c.c. d'acide. Lorsque la solution est accomplie, on refroidit la liqueur sous un courant d'eau froide, puis on l'additionne de 3 vol. d'alcool concentré. Après un repos de quelques heures, il s'est formé un dépôt blanc cristallin de chlorure de thallium.

Si le zinc contenait du plomb, il pourrait se former un précipité de chlorure de plomb qu'on doit éviter de confondre avec le chlorure de thallium.

Usages. — A l'intérieur, l'acide chlorhydrique favorise la sécrétion du suc gastrique; il est antiseptique et usité comme tel dans la fièvre typhoïde, la scarlatine, les maladies du foie et des reins. A l'extérieur, il est employé en bains; enfin, son usage est fréquent en chimie et dans l'industrie.

Antidote de l'acide chlorhydrique : la magnésie délayée dans l'eau.

Tableau indiquant le contenu en acide chlorhydrique : H Cl, d'un acide liquide, d'une pes. spéc. déterminée. Température : 15° (Hager).

H Cl %	Pes. spéc.	H Cl %	Pes. spéc.	H Cl %	Pes. spéc.	H Cl %	Pes. spéc.
41	1.2013	31,25	1.1551	21,5	1.1056	11,75	1.0573
40,75	1.2002	31	1.1539	21,25	1.1044	11,5	1.0561
40,5	1.1991	30,75	1.1526	21	1.1031	11,25	1.0549
40,25	1.1980	30,5	1.1513	20,75	1.1019	11	1.0537
40	1.1969	30,25	1.1501	20,5	1.1007	10,75	1.0524
39,75	1.1958	30	1.1488	20,25	1.0994	10,5	1.0512
39,5	1.1947	29,75	1.1475	20	1.0982	10,25	1.0500
39,25	1.1936	29,5	1.1462	19,75	1.0969	10	1.0488
39	1.1925	29,25	1.1450	19,5	1.0957	9,75	1.0475
38,75	1.1913	29	1.1437	19,25	1.0945	9,5	1.0463
38,5	1.1902	28,75	1.1424	19	1.0932	9,25	1.0451
38,25	1.1890	28,5	1.1412	18,75	1.0920	9	1.0439
38	1.1878	28,25	1.1399	18,5	1.0907	8,75	1.0427
37,75	1.1867	28	1.1386	18,25	1.0895	8,5	1.0414
37,5	1.1855	27,75	1.1373	18	1.0883	8,25	1.0402
37,25	1.1844	27,5	1.1361	17,75	1.0870	8	1.0390
37	1.1833	27,25	1.1348	17,5	1.0858	7,75	1.0378
36,75	1.1821	27	1.1335	17,25	1.0845	7,5	1.0366
36,5	1.1810	26,75	1.1323	17	1.0833	7,25	1.0353
36,25	1.1798	26,5	1.1310	16,75	1.0821	7	1.0341
36	1.1787	26,25	1.1297	16,5	1.0807	6,75	1.0329
35,75	1.1775	26	1.1284	16,25	1.0795	6,5	1.0317
35,5	1.1763	25,75	1.1272	16	1.0783	6,25	1.0305
35,25	1.1752	25,5	1.1260	15,75	1.0770	6	1.0292
35	1.1739	25,25	1.1248	15,5	1.0758	5,75	1.0280
34,75	1.1727	25	1.1236	15,25	1.0746	5,5	1.0268
34,5	1.1714	24,75	1.1223	15	1.0733	5,25	1.0256
34,25	1.1702	24,5	1.1210	14,75	1.0721	5	1.0244
34	1.1689	24,25	1.1197	14,5	1.0709	4,75	1.0231
33,75	1.1677	24	1.1184	14,25	1.0696	4,5	1.0219
33,5	1.1664	23,75	1.1171	14	1.0684	4,25	1.0207
33,25	1.1652	23,5	1.1158	13,75	1.0672	4	1.0195
33	1.1639	23,25	1.1145	13,5	1.0659	3,5	1.0170
32,75	1.1627	23	2.1132	13,25	1.0647	3	1.0146
32,5	1.1614	22,75	1.1119	13	1.0635	2,5	1.0122
32,25	1.1602	22,5	1.1107	12,75	1.0622	2	1.0097
32	1.1589	22,25	1.1094	12,5	1.0610	1,5	1.0073
31,75	1.1577	22	1.1081	12,25	1.0598	1	1.0048
31,5	1.1564	21,75	1.1069	12	1.0585	0,5	1.0024

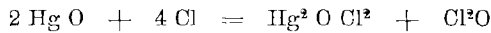
Pour chaque degré de température au delà ou en deçà de 15° C., la pes. spéc. de l'acide chlorhydrique diminue ou augmente dans la proportion suivante :

pour l'acide de 28—35 % _v ,	d'environ 0.0005
„ 20—27 % _v ,	„ 0.0004
„ 13—19 % _v ,	„ 0.0003

COMBINAISONS OXYGÉNÉES DU CHLORE.

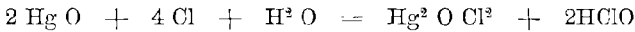
Anhydride hypochloreux	$\text{Cl}^2 \text{O}$,
Acide hypochloreux	H Cl O ,
Anhydride hypochlorique	Cl O^2 ,
Anhydride chloreux	$\text{Cl}^2 \text{O}^2$,
Acide chloreux	H Cl O^2 ,
Acide chlorique	H Cl O^3 ,
Acide perchlorique	H Cl O^4 .

Anhydride hypochloreux : $\text{Cl}^2 \text{O}$. Il se produit lorsqu'on fait réagir le chlore sur un excès d'oxyde mercurique précipité, sec :



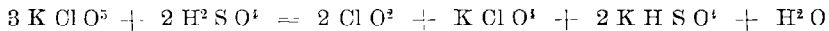
Solution rouge brun entrant en ébullition à 21° .

Acide hypochloreux : H Cl O . Il n'est connu qu'en solution et en combinaison. On peut l'obtenir en traitant par le chlore un excès d'oxyde mercurique en suspension dans l'eau :

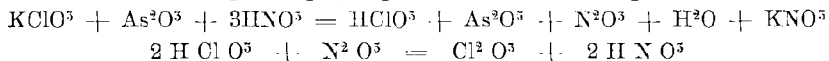


Solution blanche lorsqu'elle est diluée, jaune lorsqu'elle est concentrée, très instable et qui se décompose rapidement, même à 0° , en acide chlorique, chlore, oxygène et eau.

Anhydride hypochlorique : Cl O^2 . Gaz jaune, condensable en une solution rouge foncé. On l'obtient en chauffant avec précaution un mélange de chlorate potassique et d'acide sulfurique concentré :

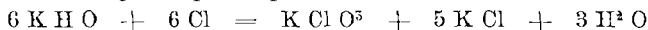


Anhydride chloreux : $\text{Cl}^2 \text{O}^2$. Gaz jaune verdâtre, condensable en un liquide rouge brun, très instable. On l'obtient en faisant réagir l'anhydride arsénieux sur le chlorate potassique, en présence de l'acide nitrique et de l'eau :



Lorsqu'on reçoit l'anhydride chloreux dans l'eau, on obtient un liquide jaune, instable, qui renferme probablement de l'acide chloreux : H Cl O^2 .

Acide chlorique : H Cl O^3 . Il n'est connu qu'en solution et à l'état de combinaison. On le prépare en traitant le chlorate barytique par l'acide sulfurique. On l'obtient en combinaison, en faisant arriver du gaz chlore dans une solution chaude d'hydrate potassique :



Acide perchlorique : H Cl O^4 . Il constitue un liquide incolore, caustique, fumant à l'air, d'une pes. spéc. de 1,782 que l'on obtient en distillant le perchlorate potassique avec 4 p. d'acide sulfurique :



Brome, Br = 80.

Bromum.

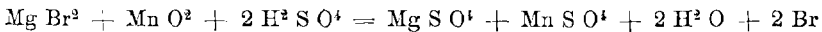
Historique. — Le brome (de βρωμος, fétidité) fut découvert, en 1826, dans les eaux-mères des salines de la Méditerranée, par Balard, pharmacien à Montpellier.

État naturel.—Le brome existe à l'état de sels potassique, sodique, magnésique dans l'eau de la mer, surtout dans celle de la Mer Morte; dans certaines eaux minérales (Kreuznach : 4 g. par 100 litres); dans les plantes marines (Fucus, Laminaires) et dans les animaux marins (Spongiaires, Méduses, etc.). On le rencontre, mais très rarement, à l'état de bromure d'argent. Sous forme de bromure magnésique, il accompagne le chlorure potassique dans le sel de Stassfurt.

Autrefois, on a retiré le brome, ainsi que l'iode, des eaux-mères des soudes de varechs; depuis un certain nombre d'années, toutefois, ce mode d'extraction avait été abandonné et le brome européen était fourni, presque en totalité, par les salines de Stassfurt. Aujourd'hui, l'exploitation de brome de cette ville est à son tour compromise par la découverte récente de grandes quantités de bromure, dans les eaux-mères des salines de l'Ohio et de la Pensylvanie. Les sources de l'Ohio et de Konawha sont deux fois plus riches en brome que celles de toutes les salines connues actuellement et l'on comptait déjà, en 1880, dans ces contrées, plus de huit usines ayant 500 fourneaux qui produisaient chacun 50 kilog. de brome par jour.

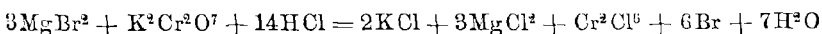
Préparation. — A Stassfurt, on évapore les eaux-mères provenant de la préparation du chlorure potassique, et on les fait cristalliser à différentes reprises, pour les débarrasser, autant que possible, des chlorures qu'elles renferment. On introduit les solutions concentrées dans des vases cubiques monolithes, on les additionne de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique, puis on ferme les vases au moyen d'une plaque de pierre pesante. Le brome qui se dégage est dirigé à travers un serpentín de grès refroidi, suivi d'une allonge en verre, dans de grands flacons de Woulf, où il se condense en majeure partie. Les vapeurs qui s'échappent des derniers flacons sont conduites dans une solution d'hydrate potassique et transformées ultérieurement en bromure de potassium. Au commencement de l'opération, il se dégage du brome pur; vers la fin, il passe du chlorure de brome, puis du chlore seul. On interrompt l'opération lorsque la couleur plus claire des vapeurs indique le passage du chlorure de brome à travers l'allonge de verre qui réunit le serpentín aux flacons de Woulf.

Le brome ainsi obtenu contient, à côté de combinaisons organiques bromées, telles que le bromoforme, des quantités variables de chlorure de brome; on doit le soumettre à une distillation fractionnée; le chlorure de brome distille le premier; le bromoforme se trouve dans le résidu. Les dernières traces de chlore ne peuvent être enlevées que par une rectification sur du bromure potassique :



Parfois, on reçoit le brome dans une solution de soude caustique; il y forme un mélange de bromure et de bromate de sodium que l'on chauffe avec du charbon afin de transformer le bromate en bromure. La masse saline ainsi obtenue est soumise à la distillation, après avoir été additionnée d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse; on recueille le brome dans des vases refroidis.

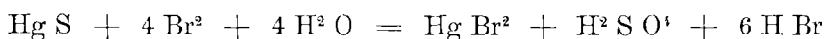
Enfin, on peut aussi traiter les solutions-mères par le dichromate potassique et l'acide chlorhydrique, et conduire les vapeurs de brome à travers des allonges remplies de tournures de fer. Il se forme du bromure ferreux que l'on emploie à la préparation des bromures, ou bien dont on extrait le brome par une nouvelle distillation avec le dichromate potassique et l'acide chlorhydrique :



En Amérique, on traite par le chlore les eaux-mères des salines fortement concentrées; le brome est mis en liberté et conduit dans une solution de bromure potassique. On expédie aussi le brome sous forme de bromure ferreux; ce sel renferme 65 % de brome.

Propriétés. — Le brome est un liquide rouge brun foncé, d'une pes. spéc. de 3,1872 à 0° et de 2,97—2,99 à 15°. Par rapport à l'hydrogène, sa densité est de 80; elle est de 5,54 par rapport à l'air. Le brome est monoatomique. Bien qu'il n'entre en ébullition qu'à 63°, il se volatilise aisément à la température ordinaire, en donnant des vapeurs rouge orangé, d'une odeur irritante, qui attaquent fortement les muqueuses des voies respiratoires. A — 24°, il se solidifie en une masse lamelleuse, cristalline, métallique, gris de plomb, ressemblant à l'iode, et qui se maintient encore solide à la température de — 12°. Le brome est soluble en toute proportion dans le chloroforme, dans l'éther et dans le sulfure de carbone. Son maximum de solubilité dans l'eau correspond à la température de 5°. A cette température, 100 p. d'eau dissolvent 3,6 p. de brome; à 15°, l'eau en dissout 3,226 p., en donnant un liquide rouge orangé, l'eau de brome, qui, par refroidissement à 0°, fournit, comme l'eau de chlore, un hydrate cristallin : $\text{Br} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, se maintenant à l'état solide jusqu'à la température de 20°.

Le brome possède des propriétés analogues à celles du chlore et, comme lui, détruit les couleurs organiques; toutefois, ses affinités sont plus faibles, et il est déplacé de ses combinaisons par ce dernier métalloïde; sa solution dans l'eau ou dans l'acide chlorhydrique dissout les sulfures inattaquables par les acides, en donnant un bromure et de l'acide sulfurique :

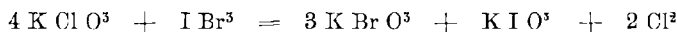


Essai. — Iode. On fait tomber 10 gouttes de brome dans un tube à réaction à demi rempli d'eau distillée, puis on refroidit le tube sous un courant d'eau et on y introduit, avec précaution, de l'ammoniaque, goutte à goutte, jusqu'à ce que la liqueur soit décolorée. On sursature cette dernière par l'acide chlorhydrique, puis on en prélève 1—2 c.c. que l'on étend de 1 vol. d'eau et que l'on additionne d'une solution concentrée de nitrite potassique. On laisse réagir pendant quelque temps, ensuite on remplit presque entièrement le tube d'eau distillée, on ajoute encore 1 c.c. de chloroforme et l'on agite modérément, pendant assez longtemps; lorsque le brome renferme de l'iode, le chloroforme se colore en violet améthyste.

On chauffe à l'ébullition, dans une capsule en porcelaine, 1—2 c.c. de brome avec 50 c.c. de solution de chlorate potassique saturée à froid. Lorsque le contenu de la capsule est entièrement décoloré, on arrête l'ébullition, on verse le liquide dans un tube à réaction et on l'additionne de quelques gouttes d'une dissolution de morphine dans un excès d'acide sulfurique concentré. On agite à plusieurs reprises avec un peu de chloroforme; en présence de l'iode, le chloroforme se colore en violet améthyste. Ce procédé permet de constater 0,0001 d'iode dans 2 c.c. de brome (Jorissen).

L'iode se trouve dans le brome à l'état de tribromure : I Br^3 . En réagissant à

chaud sur le chlorate potassique, le bromure d'iode déplace le chlore en formant du bromate et de l'iodate potassique :



Enfin, la solution sulfurique de morphine réduit l'acide iodique en mettant l'iode en liberté.

Chlore et chlorure de brome. On agite dans un flacon 5 c.c. de brome avec 15 c.c. d'eau distillée, on laisse déposer, puis on enlève 5 c.c. du liquide surnageant et on les agite fortement, dans un tube à réaction, avec 1 vol. d'éther. On abandonne au repos et lorsque le liquide aqueux s'est entièrement séparé de l'éther, on le recueille au moyen d'un entonnoir à décantation, et on le lave une seconde fois avec $\frac{1}{2}$ vol. d'éther, que l'on sépare ensuite de la même façon. On chauffe très modérément la liqueur à une flamme d'esprit de vin, jusqu'à ce que toute odeur d'éther ait disparu, puis on examine la réaction du liquide; si elle est acide, la présence du chlore est déjà probable. On traite 3 c.c. de la liqueur par 5 gouttes de solution de nitrate d'argent, puis on agite fortement le mélange avec 8 c.c. de solution de sesquicarbonate ammonique (*) et on le laisse en macération pendant une dizaine de minutes, en agitant de temps en temps. On filtre et l'on sursature le filtrat par de l'acide nitrique ajouté goutte à goutte. Lorsque le brome renferme du chlore, il se forme un trouble intense ou un précipité (Hager).

L'eau avec laquelle on agite le brome s'empare du chlorure de brome, qui est assez soluble. Les lavages à l'éther enlèvent à ce composé la plus grande partie de son brome, en laissant le chlore à l'état d'acide chlorhydrique dans le liquide aqueux. Le nitrate d'argent précipite tout le chlore et le brome à l'état de sels d'argent; la solution de sesquicarbonate ammonique dissout le chlorure d'argent seul et l'abandonne lorsqu'on la sursature par l'acide nitrique.

On peut aussi constater la présence de chlore dans le brome, en traitant 1—2 g. du produit par un excès d'ammoniaque, en évaporant la solution à siccité et en soumettant le résidu à la distillation avec le dichromate potassique et l'acide sulfurique (voyez p. 33).

Bromoforme. On fait tomber un certain nombre de gouttes de brome dans un excès d'ammoniaque. Le bromoforme se manifeste sous forme de gouttelettes d'apparence oléagineuse, suspendues dans le liquide, et qui ne tardent pas à s'assembler au fond du tube.

Bromure de plomb. On l'obtient comme résidu lorsqu'on évapore une petite quantité de brome dans une capsule en porcelaine.

Usages. — Le brome, en solution très aqueuse, est parfois employé à la destruction des fausses membranes ou des végétations parasitaires, dans les angines, le croup, etc.; en injection, dans les fistules; en badigeonnage, dans les plaies gangreneuses. Il sert à préparer les bromures, notamment le bromure potassique. Enfin, dans les laboratoires, il remplace souvent l'eau de chlore, soit sous forme d'eau de brome (2 p. de brome dans 100 p. d'eau), soit sous forme d'acide chlorhydrique bromé (brome 10 p., acide chlorhydrique à 1,123 pes. spéc. 100 p.).

Détermination qualitative du brome et de ses combinaisons. Le brome libre se caractérise par son odeur suffocante, sa couleur rouge brun

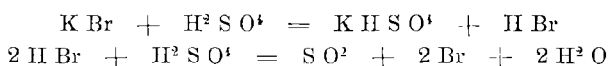
(*) Cette solution renferme 45—47 % de sesquicarbonate ammonique. On doit, autant que possible, la préparer au moyen de sesquicarbonate effleuré, ou bien au moyen de bicarbonate ammonique.

foncé et les propriétés décolorantes de ses vapeurs. En petite quantité, il colore en bleu le papier à l'empois d'amidon ioduré. Il colore l'amidon humide en jaune orangé.

Les bromures, traités par la solution nitrique de nitrate d'argent, donnent un précipité caséux de bromure d'argent : Ag Br , insoluble dans l'acide nitrique, moins soluble que le chlorure dans l'ammoniaque, soluble dans le cyanure potassique et l'hyposulfite sodique.

Le nitrate mercurieux produit, dans la solution des bromures, un précipité blanc jaunâtre de bromure mercurieux : $\text{Hg}^2 \text{Br}^2$, insoluble dans les acides dilués, soluble dans l'eau de chlore et dans l'eau de brome.

Chauffés avec l'acide nitrique concentré ou avec un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique, les bromures dégagent des vapeurs de brome. Lorsqu'on chauffe un bromure avec de l'acide sulfurique concentré, il se dégage de l'anhydride sulfureux et le brome est mis en liberté :

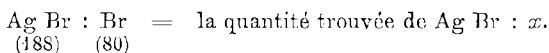


Lorsqu'on fait arriver du chlore, goutte à goutte, dans une solution de bromure, le brome est mis en liberté et, si l'on ajoute un peu d'éther, de chloroforme ou de sulfure de carbone, ces dissolvants enlèvent le brome en se colorant en jaune orangé plus ou moins foncé.

Les bromures, distillés avec du dichromate potassique et de l'acide sulfurique, donnent du brome, sans former de composé correspondant au chlorure de chromyle.

Détermination quantitative. On détermine quantitativement le brome libre en transportant une quantité pesée de brome dans un excès d'iodure potassique en solution. L'iode mis en liberté est titré au moyen de la liqueur d'hyposulfite sodique (voyez p. 21), dont chaque c.c. répond à 0,008 g. de brome. Pour peser le brome, on étire en une pointe effilée un tube ou une boule de verre soufflée; on dessèche soigneusement la boule, on la pèse, on l'introduit dans le brome par son extrémité effilée, puis on la chauffe modérément afin d'en expulser l'air. Lorsqu'on l'abandonne ensuite au refroidissement, elle se remplit partiellement de brome. On ferme à la lampe l'extrémité effilée et l'on pèse de nouveau; par différence, on obtient la quantité de brome prélevée. On plonge alors la boule dans la solution d'iodure potassique et on la brise.

La détermination quantitative du brome dans les bromures a lieu, comme celle du chlore dans les chlorures, par précipitation du brome au moyen de la solution nitrique de nitrate d'argent. Le bromure d'argent est traité exactement comme le chlorure; seulement, avant de le dessécher et de le peser, on le mouille d'acide bromhydrique et d'acide nitrique ou bien d'acide nitrique et d'un peu d'eau de brome :



Pour doser le brome en présence du chlore, on précipite les deux métalloïdes à l'état de sels d'argent. On rassemble le précipité sur un filtre pesé, on le lave soigneusement et on le dessèche à 100° jusqu'à pesanté constante. A cet effet, après lui avoir fait subir une dessiccation préalable dans l'entonnoir, on enlève le filtre avec son contenu et on l'introduit dans un creuset taré, que l'on chauffe pendant 2 heures à la température de 100°. On laisse refroidir le creuset et son contenu dans l'exsiccateur, puis on le pèse, on le chauffe de nouveau pendant longtemps à 100° et l'on répète les pesées et les dessiccations jusqu'à ce que deux pesées successives donnent un poids constant. Pour éviter l'action réductrice de la lumière, on accomplit, autant que possible, ces différentes opérations à l'obscurité. On soustrait alors du poids total le poids du creuset et celui du filtre, que l'on détermine, en desséchant et en pesant un filtre de même dimension, de la façon indiquée ci-dessus, jusqu'à pesanté constante.

Le mélange de chlorure et de bromure est ensuite chauffé jusqu'à fusion dans un creuset en porcelaine taré que l'on ferme au moyen d'un couvercle muni d'une ouverture centrale. Cette ouverture livre passage à un tube effilé par lequel on fait arriver un courant continu de chlore sec, à la surface du mélange en fusion. Après avoir chauffé de cette façon pendant $\frac{1}{2}$ heure, on abandonne le creuset au refroidissement dans l'exsiccateur, on le pèse, puis on le chauffe de nouveau pendant 10 minutes sous un courant de chlore, on le pèse après refroidissement et l'on continue jusqu'à ce que l'on obtienne un poids invariable.

Les calculs s'établissent de la manière suivante : Supposons que le poids du chlorure et du bromure réunis comporte 1,2 g. et que la perte de poids, après transformation totale en chlorure, ait été de 0,05 g. Cette perte n'est rien autre que la différence de poids entre le bromure d'argent du mélange et le chlorure d'argent qui le remplace. Or, la différence entre le poids moléculaire du bromure d'argent (188) et celui du chlorure d'argent (143,5) est de 44,5; nous obtenons donc la proportion :

$$44,5 : 188 = 0,05 : x \quad x = 0,2112.$$

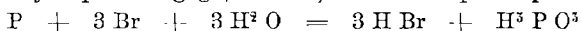
Ainsi, 1,2 g. du mélange renfermait 0,2112 g. de bromure d'argent, et $1,2 - 0,2112 = 0,9888$ g. de chlorure d'argent.

Ce procédé ne donne de bons résultats que lorsque la quantité de bromure que renferme le chlorure n'est pas absolument trop minime. Le procédé de Hager indiqué plus haut (traitement par le sesquicarbonate ammonique), peut aussi servir à séparer le chlorure d'argent du bromure.

Acide bromhydrique, H Br = 81.

Acidum hydrobromicum.

Préparation. — On obtient l'acide bromhydrique en introduisant dans un ballon en verre, un mélange de 1 p. de phosphore amorphe et de 2 p. d'eau. On ferme le ballon au moyen d'un bouchon de liège percé de deux ouvertures, dont l'une donne passage à la douille d'un entonnoir à décantation et la seconde, à un tube de dégagement sur le trajet duquel on interpose un tube en U contenant des fragments de verre humide recouverts de phosphore amorphe. L'entonnoir renferme 10 p. de brome qu'on fait arriver, goutte à goutte, dans le ballon. L'acide bromhydrique se dégage; on le reçoit dans une petite quantité d'eau :



On peut encore obtenir l'acide bromhydrique de la façon suivante : Dans un ballon muni d'un tube de dégagement, on introduit 100 g. de bromure potassique pulvérisé et 280 g. d'acide phosphorique à 1,304 pes. spéc. On chauffe; le sel se dissout d'abord, puis, la température augmentant, il se précipite partiellement et finit par se liquéfier une seconde fois. Le contenu du ballon se compose alors de métaphosphate potassique. Au commencement de la distillation, il passe de l'eau, puis un acide aqueux renfermant du chlore, lorsque le bromure potassique contient du chlorure, ce qui est généralement le cas; enfin, l'acide bromhydrique distille pur; on peut le recevoir dans de l'eau.

Le codex français prépare l'acide bromhydrique gazeux en chauffant au bain de sable 300 g. de paraffine; lorsque le produit en fusion a atteint la température de 180°, on fait arriver, goutte à goutte, 100 g. de brome environ. Il se produit un dégagement continu et très régulier d'acide bromhydrique. On fait passer le gaz à travers un peu d'eau, puis à travers un tube en U, contenant des fragments de verre mouillé recouverts de phosphore rouge. Il se forme des produits de substitution bromés que la chaleur décompose (Champion et Pellet).

Le procédé de préparation suivant de l'acide bromhydrique est très commode; il donne un rendement considérable et qui répond, pour ainsi dire, à celui qu'indique la théorie.

On pèse, dans la paraffine liquide (point d'ébullition, 360° environ) 10 g. de phosphore ordinaire; on les introduit dans un petit matras et on les recouvre d'une couche de paraffine liquide, de 2 centimètres d'épaisseur. Le matras est fermé au moyen d'un bouchon percé de deux ouvertures, dont l'une fournit passage à un long tube vertical, servant de réfrigérant ascendant et dont l'autre est occupée par la douille d'un entonnoir à décantation, qui renferme 77 g. de brome. On refroidit le matras, puis on y fait arriver le brome, goutte à goutte. Ce brome est transformé en tribromure de phosphore. On introduit alors 18 g. d'eau dans l'entonnoir à décantation et on les laisse tomber, goutte à goutte, dans le tribromure de phosphore; il se produit un dégagement régulier d'acide bromhydrique. On purifie le gaz en le faisant passer à travers un tube en U, contenant un peu de phosphore amorphe. Si l'on veut obtenir l'acide bromhydrique entièrement anhydre, on place, en outre, dans le tube en U, un peu d'anhydride phosphorique. Vers la fin de l'opération, on chauffe le matras au bain de sable, pour dégager les dernières traces d'acide bromhydrique (Crismer).

On prépare, *ex tempore*, un acide à 12,5 %, très suffisant pour l'usage médical, en dissolvant dans 25 p. d'eau bouillante, 15,5 p. de bromure potassique; on ajoute ensuite 38 p. d'acide sulfurique à 1,115 pes. spéc., puis on place le ballon dans l'eau froide, et lorsqu'il est un peu refroidi, on y introduit encore 40 p. d'alcool à 90 %. On laisse reposer pendant 2 heures dans un endroit froid, puis on filtre à travers le verre filé et on lave le résidu sur le filtre, avec 15 p. d'alcool à 80 %. On distille le filtrat au bain-marie, à la température de 60°–80°, jusqu'à ce que le résidu soit réduit à 80 p. Il ne se volatilise avec l'alcool que de très faibles traces d'acide bromhydrique. Pour obtenir un acide à 10 %, on ajoute 20 p. d'eau aux 80 p. obtenues ci-dessus.

Propriétés. — L'acide bromhydrique est un gaz incolore, analogue à l'acide chlorhydrique, d'une pes. spéc. de 2,8 par rapport à l'air et de 40,5 par rapport à l'hydrogène. Sous une pression considérable et à très basse température, il peut se liquéfier et même se solidifier. Il est très soluble dans l'eau. L'acide bromhydrique de la pharmacie est une solution plus ou moins étendue de gaz dans l'eau distillée; cette solution possède des propriétés très semblables à celles de l'acide chlorhydrique liquide. Comme ce dernier, elle répand d'abondantes vapeurs, au contact de l'ammoniaque. Assez souvent, l'acide officinal possède une couleur jaunâtre faible qu'il doit à des traces de brome ou d'iode libre.

Le tableau suivant indique la teneur en acide bromhydrique : HBr, d'une solution bromhydrique aqueuse, d'une pes. spéc. déterminée (Wright) :

H Br %	PES. SPÉC.	H Br %	PES. SPÉC.	H Br %	PES. SPÉC.
5	1,038	25	1,201	45	1,435
10	1,077	30	1,252	50	1,515
15	1,117	35	1,305		
20	1,159	40	1,365		

Essai. — L'acide bromhydrique ne doit pas laisser de résidu lorsqu'on l'évapore au bain-marie, dans un verre de montre. Il ne doit précipiter, ni par le sulfide hydrique, ni par le sulfhydrate ammoniac.

Iode. Acide iodhydrique. Agité avec du chloroforme, l'acide bromhydrique ne doit pas colorer ce dissolvant en violet. Un résultat positif serait indice d'iode libre et devrait faire rejeter le produit.

On ajoute 5 gouttes d'acide à un mélange de 5 c.c. d'ammoniaque et de 5 c.c. d'eau, puis on laisse tomber dans la liqueur 1 goutte de solution de nitrate d'argent et l'on agite. La liqueur doit rester limpide, tout au moins ne montrer qu'une très légère opalescence.

Acide chlorhydrique. 2 gouttes d'acide bromhydrique concentré ou 4 gouttes d'acide dilué, sont additionnées de 4—5 c.c. d'eau et d'environ 10 gouttes (un excès) de solution de nitrate d'argent. On sépare le chlorure d'argent du bromure au moyen de la solution de carbonate ammonique, de la façon indiquée ci-dessus (p. 47).

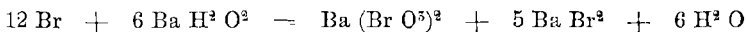
Usages. — A l'intérieur, l'acide bromhydrique paraît remplacer avantageusement le bromure potassique. A l'extérieur, on l'ordonne, dilué de 5 p. d'eau, au lieu de l'acide chlorhydrique, dans le croup et la diphtérie.

L'acide à 25 % est prescrit à la dose de 1—2—3 gouttes (0,05—; 0,1—; 0,15 g.), d'heure en heure, ou de 2 en 2 heures, dilué de 100 ou de 150 p. d'eau. La dose maxima est de 0,5 g. L'acide dilué se donne à dose double.

Les combinaisons oxygénées du brome sont analogues aux combinaisons correspondantes du chlore. On connaît les suivantes :

Acide hypobromeux . . .	H Br O
Acide bromique . . .	H Br O ³
Acide perbromique . . .	H Br O ⁴

L'acide bromique : HBrO³ n'est connu qu'en solution aqueuse. On l'obtient en faisant réagir le brome sur l'hydrate barytique; il se forme un mélange de bromure et de bromate :



Le bromate étant moins soluble que le bromure, s'isole et se purifie par cristallisation. Pour en préparer l'acide bromique, on le traite par l'acide sulfurique dilué, employé en quantité exactement équivalente à la quantité de bromate; il se précipite du sulfure barytique; on filtre au verre filé et l'on évapore le filtrat à une douce chaleur. On peut, de cette façon, l'amener sans décomposition, à consistance sirupeuse.

L'acide bromique n'est pas employé en pharmacie. La pharmacopée germanique possède une solution titrée de bromate potassique qui sert, conjointement avec une solution titrée de bromure potassique, au dosage du phénol.

Iode, I = 127.

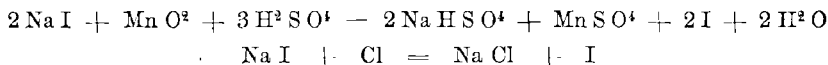
Iodum.

Historique. — L'iode fut découvert, en 1811, par Courtois, dans les eaux-mères d'une soude préparée au moyen de cendres de plantes marines. Davy et Gay-Lussac l'étudièrent; ce dernier lui donna le nom d'iode, à cause de la couleur violette de sa vapeur (ιώδης, violet).

État naturel. — L'iode est très répandu dans la nature, surtout à l'état de combinaison alcaline, mais on ne le rencontre jamais qu'en petites quantités; il existe dans l'eau de la mer et dans beaucoup d'eaux minérales; les Algues marines (*Fucus*, *Ulva*, *Laminaria*, etc.) en renferment des quantités relativement considérables. L'iode se rencontre aussi dans les animaux marins, dans l'huile de foie de morue; enfin, on a constaté sa présence dans la houille et dans certaines mines de sel gemme.

Depuis quelque temps, le Pérou et le Chili retirent d'énormes quantités d'iode des eaux-mères du nitrate sodique. Si l'on extrayait des mines de nitre tout l'iode qu'il est possible d'en retirer, on arriverait à une production dix fois supérieure à la consommation actuelle. Afin d'éviter la dépréciation de l'iode, les fabricants français et anglais se sont entendus avec la plus grande partie des producteurs péruviens et ont formé, pour quelques années, une association dans laquelle le Pérou fournit, pour sa part, 500,000 kil.; l'Angleterre, 50,000 kil., et la France, 25,000 kil. d'iode, quantités représentant à peu près la consommation actuelle.

Préparation. — En France, on prépare l'iode au moyen des cendres de varechs, et actuellement on attache une grande importance au choix des matières premières. Les *Fucus vesiculosus*, *nodosus*, *serratus*, *Halydris siliquosa*, *Himantalia lorea*, sont pauvres en iode; les Laminaires sont riches en ce métalloïde. Les fours à incinération sont les appareils les plus importants de la fabrication. Tandis que précédemment on incinérât rapidement les plantes marines, de façon à obtenir une masse plus ou moins compacte, aujourd'hui, on se contente de les carboniser; on lessive le résidu de la carbonisation, qui se compose surtout de chlorures sodique et potassique, de sulfate potassique, de carbonate sodique, de bromures et iodures potassique et sodique, ainsi que de combinaisons sulfurées de ces deux bases. Les lessives sont évaporées plusieurs fois et débarrassées, par refroidissement, de la plus grande partie des sels cristallisables, difficilement solubles, qu'elles renferment; les bromures et les iodures, très solubles, restent dans les eaux-mères; celles-ci sont ensuite traitées par l'acide sulfurique, qui décompose les carbonates et les sulfures en formant du sulfate sodique que l'on fait cristalliser par évaporation. Les dernières eaux-mères sont enfin distillées avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, ou bien traitées par un courant de chlore; l'iode est mis en liberté :



La désulfuration par les acides cause une perte d'iode (à l'état d'iodure de cyanogène) que l'on a estimée à 15 %. Pour l'éviter, Pellieux et Mazé-Lauray lessivent méthodiquement les cendres, évaporent les eaux-mères et grillent le résidu; ils traitent ensuite par une petite quantité d'eau, qui dissout surtout les bromures et les iodures, puis ils évaporent de nouveau et calcinent encore le résidu pendant 24 heures. Après ce temps, les sulfures et sulfites sont transformés en sulfates.

Au Pérou, l'iode se trouve dans le nitrate sodique à l'état d'iodate. On le retire en concentrant les eaux-mères, en les faisant cristalliser, puis en les distillant avec une quantité de bi-sulfite sodique, répondant à leur teneur en iode; l'iodate

sodique est réduit à l'état d'iodure; on décompose ce dernier sel au moyen d'un courant de chlore.

On peut aussi traiter les eaux-mères par un courant de bioxyde d'azote obtenu par la déflagration d'un mélange de nitre et de charbon; le bioxyde d'azote réduit d'abord l'iodate en se transformant en composés azotés plus oxygénés, qui réagissent sur l'iodure en mettant de l'iode en liberté (Thiercelin).

Enfin, on précipite encore l'iode à l'état d'iodure cuivreux, au moyen du sulfate cuivrique et du sulfite sodique; on décompose l'iodure cuivreux en le distillant avec le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique. L'iode obtenu par les procédés indiqués ci-dessus, doit être purifié par des sublimations successives.

Propriétés. — L'iode est un métalloïde monoatomique, solide, qui cristallise en lamelles ou en tables rhombiques, d'un gris noirâtre, à éclat métallique, graphitoïde. Sa saveur est styptique, âcre; son odeur est analogue à celle du chlore très dilué. Sa pes. spéc. est de 4,948 (eau = 1), de 127 (H = 1) et de 8,795 (air = 1). L'iode fond à 114°; il se volatilise à la température ordinaire, mais il n'entre en ébullition qu'au delà de 200°, en donnant des vapeurs d'un beau violet foncé, qui deviennent bleues à une température plus élevée. L'iode est soluble dans 5,524 p. d'eau — eau iodée —, dans 10 p. d'alcool concentré — teinture d'iode —, dans la solution d'iodure potassique et dans l'acide iodhydrique; enfin, il est très soluble dans l'éther, dans le chloroforme et dans le sulfide carbonique; il colore le premier de ces dissolvants en jaune brun, plus ou moins foncé, et les deux derniers en un magnifique violet pourpre. Ces différents dissolvants enlèvent l'iode à ses solutions aqueuses. L'iode donne avec l'amidon ou l'empois d'amidon une coloration bleu foncé, qui disparaît par la chaleur et réparaît par le refroidissement; cette réaction est l'une des plus caractéristiques de l'iode. En général, les affinités chimiques de l'iode sont analogues à celles du chlore et à celles du brome, mais elles se montrent notablement atténuées; ainsi, les deux derniers métalloïdes déplacent l'iode de ses combinaisons avec l'hydrogène. Il est à remarquer, toutefois, que les combinaisons oxygénées du chlore et du brome sont décomposées par l'iode; ainsi, en présence de l'iode, les bromates et les chlorates donnent de l'iodate.

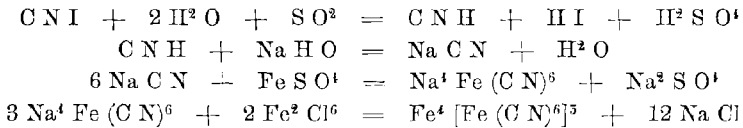
Essai. — Quelques lamelles d'iode, chauffées au bain-marie, dans un verre de montre, doivent se volatiliser sans laisser de résidu.

L'iode doit se dissoudre entièrement dans 10—15 p. d'alcool concentré et dans une solution d'hyposulfite sodique. Un résidu serait indice de charbon, de graphite, de peroxyde de manganèse, etc.

Iodure de cyanogène: ICN. On le rencontre surtout dans l'iode qui n'a pas été résublimé. Lorsqu'on chauffe l'iode dans un tube à réaction, l'iodure de cyanogène se sublime le premier et se dépose à la partie supérieure du tube en petits cristaux aciculaires blancs; on enlève quelques-uns de ces cristaux, on les additionne d'un peu de sulfhydrate ammoniac et l'on évapore avec précaution; il se forme du sulfo-cyanure ammoniac, qu'une goutte de chlorure ferrique colore en rouge vif.

On reconnaît encore l'iodure de cyanogène en agitant, avec de l'eau distillée,

quelques grammes de l'iode suspect; on filtre, on ajoute de la solution d'acide sulfureux jusqu'à décoloration, puis un peu de sulfate ferreux et de chlorure ferrique, et ensuite de la soude jusqu'à réaction alcaline; on chauffe légèrement le mélange, puis on le sursature par l'acide chlorhydrique. En présence d'iodure de cyanogène, il se forme du cyanure ferroso-ferrique bleu vert, qui donne, à la longue, un précipité bleu foncé.



Chlore ou chlorure d'iode. On agite une certaine quantité d'iode pulvérisé avec un peu d'eau; le chlorure d'iode se dissout; on décante la liqueur, on y ajoute un excès d'ammoniaque, puis de la solution de nitrate d'argent jusqu'à cessation de précipité; on filtre et l'on sursature le filtrat par l'acide nitrique; un trouble ou un précipité indiquerait la présence du chlore. On peut faire cet essai en dissolvant directement l'iode dans l'ammoniaque en excès, et en traitant comme il est dit plus haut.

Eau. On dissout un peu d'iode dans le sulfure de carbone, il ne doit pas se séparer de gouttelettes aqueuses.

On peut déterminer la quantité d'iode contenue dans un produit commercial en dissolvant 0,2 g. exactement pesés, dans une petite quantité de solution d'iodure potassique; on ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon et l'on dose l'iode au moyen de la liqueur titrée d'hyposulfite sodique (voyez p. 21 et suiv.).

Usages. — L'iode est rarement employé à l'intérieur. Une forte dose ou une longue ingestion d'iode produit une intoxication, l'iodisme, qui se manifeste par l'affaiblissement des sens, des défaillances, la stupeur et l'inflammation de la muqueuse buccale, etc. A l'extérieur, on le prescrit en injection, en friction, en inhalation, en badigeonnage et comme caustique. On doit éviter de l'associer aux sels ammoniacaux ou aux substances contenant de l'ammoniaque. La teinture d'iode des différentes pharmacopées est une solution concentrée d'iode dans l'alcool à 90 % (codex français, 1 p. d'iode pour 12 p. d'alcool; pharmacopée germanique, 1 p. d'iode pour 10 p. d'alcool).

Teinture d'iode décolorée, *Tinctura iodi decolorata*. La première édition de la pharmacopée germanique désignait sous ce nom impropre une liqueur obtenue de la façon suivante :

10 p. d'iode, 10 p. d'hyposulfite sodique et 10 p. d'eau sont mises en digestion, à une chaleur modérée; on agite de temps à autre le mélange, jusqu'à ce que la dissolution soit complète et que la liqueur ait pris une coloration brune; on ajoute alors 16 p. d'ammoniaque alcoolique (alcool chargé de 10 % d'ammoniaque); on agite pendant quelques minutes, on additionne encore le mélange de 75 p. d'alcool à 90 % et on le filtre après l'avoir laissé reposer pendant 3 jours, dans un endroit frais. Lorsqu'on procède de la façon indiquée ci-dessus, la moitié de l'iode forme, avec l'hyposulfite sodique, de l'iodure et du tétrathionate sodiques (voyez p. 21); l'excès d'iode reste en solution et, lorsqu'on ajoute l'ammoniaque alcoolique, il donne de l'iodure et de l'iodate ammoniacaux. Lorsqu'on additionne enfin d'alcool concentré, l'iodate et le tétrathionate ammoniacaux sont presque entièrement précipités. La teinture d'iode décolorée ne renferme plus alors que de l'iodure sodique, de l'iodure ammoniacal et des traces de tétrathio-

nate sodique qui se décompose, à la longue, en précipitant du soufre. Elle contient aussi de petites quantités de produits de substitution iodés de l'alcool éthylique : iodure d'éthyle : $C^2 H^5 I$; iodure de triéthylammonium : $(C^2 H^5)^3 NI$.

La teinture d'iode décolorée est usitée principalement à l'extérieur contre les engelures. La deuxième édition de la pharmacopée germanique a supprimé cette préparation superflue.

Détermination qualitative de l'iode et de ses combinaisons. L'iode libre se reconnaît à la couleur violette de ses vapeurs et de sa solution dans le chloroforme et le sulfure de carbone, ainsi qu'à la coloration bleue qu'il donne avec l'empois d'amidon.

Les iodures, traités par la solution nitrique de nitrate d'argent, donnent un précipité jaune, caséeux, d'iodure d'argent : $Ag I$, insoluble dans l'acide nitrique, également insoluble dans l'ammoniaque, qui lui enlève toutefois sa coloration jaune, soluble dans le cyanure potassique et l'hyposulfite sodique.

Le chlorure mercurique donne, avec les iodures solubles, un précipité rouge d'iodure mercurique : $Hg I^2$, insoluble dans l'acide nitrique, soluble dans un excès de chlorure mercurique et dans les iodures alcalins.

Le nitrate mercurieux produit, dans la solution des iodures, un précipité jaune verdâtre d'iodure mercurieux : $Hg^2 I^2$, insoluble dans l'acide nitrique.

Le chlorure et le nitrate palladeux précipitent de l'iodure palladeux : $Pd I^2$, insoluble dans les acides dilués, soluble dans l'ammoniaque.

Le sulfate cuivrique, en présence de réducteurs tels que l'anhydride sulfureux ou le sulfate ferreux, précipite de l'iodure cuivreux blanchâtre : $Cu^2 I^2$, insoluble dans les acides dilués.

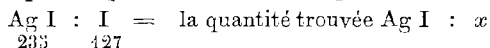
Le chlore, le brome, l'acide nitrique, surtout l'acide nitrique fumant, le chlorure ferrique, l'acide sulfurique et le peroxyde de manganèse, l'acide sulfurique et le dichromate potassique, et même l'acide sulfurique concentré seul, décomposent les iodures en mettant en liberté de l'iode, reconnaissable à son action sur l'empois d'amidon et à la couleur de sa solution dans le chloroforme.

Lorsqu'on cherche à déplacer l'iode par le chlore ou le brome, on doit éviter un excès de ces réactifs qui produirait du chlorure ou du bromure d'iode; ces composés ne possèdent pas les réactions caractéristiques du métalloïde.

On transforme les iodures insolubles en iodure sodique soluble, en les fondant avec du carbonate sodique.

Pour déceler l'iode dans un liquide qui n'en renferme que des traces (dans l'urine par exemple), on évapore à siccité une grande quantité de ce liquide, on fait digérer le résidu avec de l'alcool, on filtre, on évapore de nouveau à siccité et l'on soumet aux essais ce dernier résidu; s'il provient d'un liquide renfermant des matières organiques, on peut l'additionner d'hydrate potassique et le soumettre à une légère incinération; on le débarrasse ainsi de la plus grande partie des substances organiques enlevées par l'alcool.

Détermination quantitative. Le dosage de l'iode libre s'opère au moyen de la solution titrée d'hyposulfite sodique. Le dosage de l'iode combiné s'accomplit comme celui des chlorures et des bromures, au moyen de la solution de nitrate argentique. Toutefois, pour qu'il ne se dégage pas d'iode, il faut avoir soin d'ajouter en premier lieu la solution de nitrate argentique et en second lieu seulement, l'acide nitrique. Avant d'être fondu dans le creuset, l'iodure d'argent doit être additionné d'un peu d'acide nitrique et d'acide iodhydrique ou d'eau d'iode. De plus, il ne faut pas chauffer à une température trop élevée afin de ne pas volatiliser de petites quantités d'iodure d'argent :



Le dosage de l'iode dans les iodures insolubles a lieu comme celui du chlore dans les chlorures insolubles; toutefois, il y a exception pour les combinaisons

iodurées du mercure, plus difficilement décomposables. On réduit d'habitude ces derniers par le zinc métallique, en délayant l'iodure dans un peu d'eau et en ajoutant un peu de zinc. Après quelque temps, la réduction est accomplie à froid; on filtre l'iodure de zinc, on lave le filtre et on dose l'iode par la solution de nitrate d'argent.

Détermination quantitative de l'iode en présence des autres corps halogènes. On dose l'iode, en présence du chlore, en transformant les deux métalloïdes en sels d'argent; on traite ensuite le mélange fondu de chlorure et d'iodure d'argent, par un courant de chlore, comme il a été dit plus haut (voyez p. 48) à propos du brome. Les calculs s'établissent d'après les formules suivantes; nous admettons que nous avons traité 1,25 g. du mélange d'iodure et de chlorure d'argent par le courant de chlore et que la perte de poids a été de 0,13 g. :

$$\begin{array}{r} \text{Ag I} \quad - \quad \text{Ag Cl} : \text{Ag I} \quad = \quad 0,13 : x \\ 235 \quad - \quad 143,5 \end{array}$$

$$(91,5) : 235 = 0,13 : x ; \quad x = 0,3339$$

Le mélange de 1,25 g. renferme 0,3339 g. d'iodure d'argent et 1,25 g. — 0,3339 g. = 0,9161 g. de chlorure.

Quand le contenu en iode est peu important, on détermine d'abord sur une prise d'essai, la somme du chlore et de l'iode à l'état de chlorure et d'iodure d'argent. Sur une seconde prise d'essai, on dose l'iode à l'état d'iodure palladeux. A cet effet, la solution neutre ou faiblement acide est traitée par une quantité suffisante de nitrate de palladium et abandonnée 24 heures au repos. On rassemble sur un filtre taré le précipité noir d'iodure palladeux qui s'est formé, on le lave à l'eau bouillante, on le sèche à 100° et on le pèse. On obtient encore un résultat plus exact en incinérant l'iodure palladeux dans un courant d'hydrogène sec; le palladium est entièrement réduit à l'état métallique; on le pèse et l'on détermine le poids de l'iodure palladeux ($\text{Pd I}^2 = 360,6$) auquel il correspond. La quantité d'iodure palladeux étant connue, on en déduit facilement la quantité d'iode renfermée dans la portion essayée, ainsi que la quantité d'iodure d'argent qu'elle fournirait. Si l'on a employé la même quantité de substance dans les deux essais, il suffira de soustraire le poids d'iodure d'argent donné par le second essai, du poids total de chlorure et d'iodure d'argent fourni par le premier.

Pour doser l'iode en présence du brome, on opère exactement comme ci-dessus en précipitant une première prise d'essai par le nitrate d'argent, et une seconde par le nitrate de palladium.

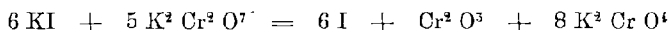
Pour doser le chlore, le brome et l'iode réunis, on divise la solution à examiner en 2 parties égales : la première partie est entièrement précipitée par le nitrate d'argent et sert à déterminer le poids réuni des trois sels d'argent.

La seconde moitié est traitée par le nitrate palladeux; on déduit la quantité d'iode qu'elle renferme, du précipité d'iodure palladeux ou du palladium réduit. On filtre, on précipite l'excès de palladium par le sulfide hydrique, on chasse le sulfide hydrique d'abord par un courant d'anhydride carbonique, puis enfin par quelques gouttes de sulfate cuivrique en solution; on filtre et l'on précipite le chlorure et le bromure par le nitrate d'argent. Le mélange de chlorure et de bromure d'argent est transformé en chlorure par le courant de chlore, de la façon indiquée ci-dessus.

Le nitrate palladeux ne peut être employé que lorsque le mélange renferme beaucoup de chlore et peu de brome et d'iode. S'il en était autrement, on précipiterait l'iode par le chlorure palladeux, en très léger excès; on traiterait ensuite le filtrat par le nitrate d'argent et l'on doserait le brome en fondant le mélange de chlorure et de bromure d'argent dans un courant de chlore. Le brome et l'iode étant ainsi connus, on obtiendrait le chlore par différence.

On peut encore doser l'iode, en présence du chlore et du brome, en chauffant

à fusion, dans un creuset de porcelaine, la substance mélangée de dichromate potassique. La totalité de l'iode se dégage suivant la formule :



On dose l'iode par différence ou bien en pesant l'oxyde chromique formé, après avoir enlevé les sels solubles par des lavages répétés à l'eau distillée (Krutwig).

Acide iodhydrique, HI = 128.

Acidum hydroiodicum.

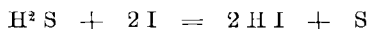
Propriétés. — A la température ordinaire, l'acide iodhydrique est un gaz incolore, d'une odeur forte et irritante, qui donne d'épaisses fumées à l'air. Il est extrêmement soluble dans l'eau; sous l'influence de la pression et du refroidissement, il se condense en un liquide jaune, qui se solidifie à -55° . Sa pes. spéc. est de 4,443 par rapport à l'air.

Préparation. — On obtient l'acide iodhydrique à l'état gazeux en traitant 1 p. de phosphore amorphe délayé dans 15 p. d'eau, par 20 p. d'iode, de la façon indiquée ci-dessus (v. acide bromhydrique). Il se forme théoriquement de l'iodeure de phosphore que l'eau décompose en acide phosphoreux et en acide iodhydrique :



L'acide iodhydrique ne peut pas être recueilli sur l'eau, qui le dissout abondamment, ni sur le mercure, qui le décompose; on le reçoit dans des éprouvettes remplies d'air; sa densité considérable lui fait gagner le fond du vase.

On prépare aisément une solution aqueuse d'acide iodhydrique en dégageant du sulfide hydrique dans de l'eau tenant de l'iode en suspension :



Ou bien, en dissolvant 25 g. d'iode dans 30 g. de sulfide carbonique, en ajoutant 100 g. d'eau et en faisant arriver un courant de sulfide hydrique dans la couche de sulfide carbonique, jusqu'à ce qu'elle ait perdu sa coloration violette. Le soufre se dissout dans le sulfide carbonique, et l'acide iodhydrique, dans la couche aqueuse; on sépare cette dernière, on la chauffe au bain-marie pour chasser l'excès de sulfide hydrique, puis on la soumet à la distillation. Si la solution aqueuse renferme moins de 57 % d'acide iodhydrique, il se dégage de l'eau, jusqu'à ce que le point d'ébullition se soit élevé à 127° ; le liquide qui distille à cette température possède une pes. spéc. de 1,67 et renferme 57,5 % environ d'acide iodhydrique; sa composition est représentée par la formule : $2 \text{HI} . 11 \text{H}^2 \text{O}$. Si, au contraire, la solution soumise à la distillation renferme plus de 57 % d'acide, il passe d'abord de l'acide gazeux, jusqu'à ce que le contenu de la liqueur, en acide, soit ramené à 57 %.

On peut encore obtenir l'acide iodhydrique en faisant arriver de l'iode sur du phosphore blanc plongé dans une couche de paraffine liquide. On opère de la même façon que pour préparer l'acide bromhydrique. Le rendement en acide iodhydrique est considérable (Crismer).

Bruylants prépare l'acide iodhydrique et l'acide bromhydrique en faisant réagir l'iode et le brome sur l'huile essentielle de copahu.

Enfin on obtient, *ex tempore*, une solution d'acide iodhydrique impure, mais suffisante pour servir aux inhalations, en dissolvant 17 g. d'iodeure potassique dans 59 g. d'eau et en ajoutant à cette liqueur une solution de 15 g. d'acide tartrique dans 59 g. d'eau. On agite, on place pendant quelques heures dans un en-

droit frais et on filtre le mélange à travers le verre filé. Cette solution, connue sous le nom d'acide iodhydrique de Buchanan, contient 10 % d'acide.

Usages. — La solution à 10 % d'acide iodhydrique se prescrit au lieu d'iode, à la dose de 20—40—60 gouttes, en dilution dans l'eau. On l'emploie parfois aussi en inhalation.

Le tableau suivant indique la pes. spéc. des solutions aqueuses d'acide iodhydrique, de différentes concentrations, à la température de 12°—14° (Topsöë).

PES. SPÉC.	HI %	PES. SPÉC.	HI %
1.708	57,74	1.274	30,20
1.572	50,75	1.225	25,86
1.486	45,71	1.164	19,97
1.413	40,45	1.120	15,73
1.347	36,07	1.077	10,15

L'iode forme avec l'oxygène les combinaisons suivantes dont plusieurs sont encore imparfaitement connues :

Anhydride hypoïdeux	$I^2 O$
Acide hypoïdeux	$HI O$
Oxyde d'iode	$I^2 O^2$
Anhydride iodeux	$I^2 O^3$
Acide iodeux	$HI O^3$
Peroxyde d'iode	$I^2 O^4$
Anhydride iodique	$I^2 O^5$
Acide iodique	$HI O^5$
Oxyde	$I^2 O^6$
Anhydride periodique	$I^2 O^7$
Acide periodique	$HI O^4$

Acide iodique : $HI O^5$. Il est solide, cristallin, blanc, facilement soluble dans l'eau. On le prépare en faisant réagir 5 p. d'acide nitrique fumant sur 1 p. d'iode. On l'obtient encore en traitant par l'iode une solution concentrée de chlorate potassique; on précipite l'acide iodique formé, à l'état d'iodate barytique; ce dernier sel, parfaitement lavé, est décomposé par l'acide sulfurique dilué; on filtre, on évapore et l'on fait cristalliser.

En présence des réducteurs (sels ferreux, morphine, etc.), l'acide iodique met de l'iode en liberté. Cette propriété motive l'emploi, comme réactifs, des iodates en solution chlorhydrique.

Acide periodique : $HI O^4 \cdot 2 H^2 O$. Il est solide, cristallisé, incolore. On l'obtient en faisant réagir l'iode sur l'acide perchlorique. Le periodate potassique étant peu soluble, on a parfois employé l'acide periodique comme réactif des sels potassiques.

Fluor, Fl = 19.

Le fluor, autrefois nommé phthore (de *φθορος*, destruction), n'a pas encore pu être isolé, ses affinités sont tellement énergiques, qu'il se combine directement avec tous les métaux, même avec l'or, l'argent, le platine; il attaque violemment le verre et la porcelaine, de sorte que les obstacles que rencontre sa préparation proviennent surtout de la difficulté de trouver des vases qui lui résistent. Toutefois, les caractères des combinaisons du fluor, l'isomorphisme des fluorures et des chlorures, rapprochent entièrement le fluor du chlore.

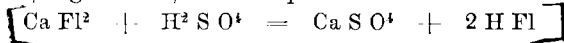
État naturel. — Le fluor existe dans la nature à l'état de fluorine : CaFl^2 , de cryolithe : $6\text{NaFl}.\text{Al}^2\text{Fl}^6$, de chiolithe : $3\text{NaFl}.\text{Al}^2\text{Fl}^6$, etc. On en rencontre des traces dans les cendres de différentes plantes et dans les os.

Acide fluorhydrique, H Fl = 20.*Acidum hydrofluoricum.*

Historique. — Dès 1670, Schwankhard, négociant à Nuremberg, sans connaître l'acide fluorhydrique, l'employa à la gravure du verre. En 1771, Scheele reconnut que le gaz qui se dégage lorsqu'on traite le fluorure calcique par l'acide sulfurique est un acide particulier, auquel il donna le nom de fluorique. La composition et l'histoire de l'acide fluorhydrique ont été données, en 1810, par Gay-Lussac et Thénard.

Préparation. — On obtient l'acide fluorhydrique le plus pur, en calcinant dans une cornue en platine du fluorhydrate de fluorure potassique : $\text{H Fl} . \text{K Fl}$. Si l'on veut préparer l'acide anhydre, on dirige les vapeurs qui se dégagent, dans un récipient de platine fortement refroidi, sinon on les reçoit dans l'eau distillée.

On prépare un acide aqueux, plus ou moins impur, en chauffant dans une cornue de plomb du fluorure de calcium ou de la cryolithe avec de l'acide sulfurique concentré; le gaz est reçu dans un peu d'eau :



Comme le spath fluor renferme généralement des sulfures métalliques, l'acide fluorhydrique, obtenu par le dernier procédé, est altéré par du soufre et exhale d'ordinaire l'odeur de sulfide hydrique; pour le rendre propre aux usages du laboratoire, on doit l'abandonner au repos pendant quelque temps, le décanter, puis le soumettre à la distillation.

Propriétés. — L'acide fluorhydrique anhydre est un liquide incolore, d'une odeur piquante, très corrosif, qui répand à l'air d'épaisses fumées. Sa pes. spéc. est de 0,988, à 15°. Il entre en ébullition à 19°.5. La solution aqueuse la plus concentrée d'acide fluorhydrique possède une densité de 1,061. Lorsqu'on la chauffe, elle dégage d'abord de l'acide gazeux; lorsque sa concentration est ramenée à 36—38 %, la solution possède une pes. spéc. de 1,15 et distille, comme telle, à la température de 120°.

L'acide fluorhydrique s'unit aux métaux pour donner des fluorures,

qui, par leurs propriétés, ressemblent beaucoup aux autres sels haloïdes. Le fluor possède une affinité puissante pour le silicium avec lequel il forme un fluorure : Si F^1 ; aussi l'acide fluorhydrique décompose-t-il énergiquement la silice et les silicates; l'action corrosive qu'il exerce sur le verre est une conséquence de cette propriété.

Détermination qualitative du fluor. Pour déceler le fluor, on introduit dans un creuset de platine ou de plomb, la substance qui est supposée en renfermer, après l'avoir divisée et additionnée d'acide sulfurique concentré. On place au-dessus du creuset une lame de verre enduite de cire, sur laquelle on a tracé quelques traits pénétrant jusqu'au verre; on chauffe très modérément, de manière à ne pas fondre la cire; dans le même but, on peut aussi verser quelques gouttes d'eau sur la face opposée de la lame de verre. Après une demi-heure, on retire la plaque et on la débarrasse de la cire par fusion; lorsque la substance renferme du fluor, les traits tracés dans la cire apparaissent gravés dans le verre. Lorsque la quantité de fluor est très faible, la gravure ne devient visible qu'après qu'on a passé l'haleine sur le verre.

L'affinité des quatre corps halogènes pour l'hydrogène diminue lorsque l'on passe du fluor au chlore, au brome, puis à l'iode; chacun de ces métalloïdes déplace celui qui le suit de sa combinaison hydrogénée. Au contraire, l'affinité pour l'oxygène va en augmentant du fluor à l'iode et ce dernier métalloïde décompose les chlorates et les bromates en mettant le chlore et le brome en liberté. Quant au fluor, son affinité pour l'oxygène est nulle; on ne lui connaît pas de combinaison oxygénée.

Soufre, S = 32.

Sulfur, sulphur.

Historique. — Le soufre était connu et employé de toute antiquité; il est mentionné dans la Genèse et dans les plus anciens livres d'histoire naturelle; le chimiste arabe Geber (viii^e siècle) obtint du soufre précipité, en traitant un sulfure potassique par un acide.

État naturel. — On rencontre le soufre natif au voisinage des volcans, notamment des volcans éteints ou solfatares de la Romagne, de la Sicile et de la Croatie. Associé à des roches tertiaires, il forme des gisements souterrains, les solfatares ou soufrières. A l'état d'anhydride sulfureux ou sulfurique ou de sulfide hydrique, le soufre fait partie des gaz dégagés par les volcans; uni aux métaux (fer, zinc, plomb, cuivre, etc.), il forme une famille nombreuse de minéraux: pyrite : Fe S^2 ; blende : Zn S ; galène : Pb S ; chalcopyrite : $\text{Fe}^2 \text{Cu}^2 \text{S}^3$, etc.; enfin, à l'état de sulfate, il constitue le gypse : $\text{Ca S O}^4 \cdot 2 \text{H}^2 \text{O}$; la barytine : Ba S O^4 ; la célestine : Sr S O^4 ; la kieserite : $\text{Mg S O}^4 \cdot \text{H}^2 \text{O}$, etc., etc. Les substances protéiques, qui entrent dans la constitution des végétaux et des animaux, contiennent également du soufre.

Préparation. — Le soufre du commerce provient en grande partie des solfatares et surtout des solfates. En Sicile, on exploite le minerai naturel dans des galeries souterraines qui atteignent parfois 150 mètres de profondeur; ce minerai est mélangé de silicate d'alumine, de sulfate calcique et d'autres matières terreuses. Lorsqu'il est riche, c'est-à-dire qu'il renferme au moins 50 % de soufre, on se borne à le faire fondre dans des chaudières en fonte; de temps à autre, on enlève la gangue terreuse qui a gagné le fond du vase, au moyen d'une grande cuiller perforée de petites ouvertures; on ajoute ensuite une nouvelle quantité de minerai et l'on poursuit les mêmes opérations, jusqu'à ce que la chaudière soit entièrement remplie; on la couvre alors, on l'abandonne au repos, puis on décante le soufre avant qu'il se soit solidifié.

Lorsque le minerai est pauvre, on le soumet à la distillation dans des pots en terre rangés dans un fourneau et qui sont en communication, chacun avec un pot semblable, placé à l'extérieur; la vapeur de soufre vient se condenser dans ces derniers vases, en un liquide qui s'écoule par une tubulure inférieure.

Autrefois, on entassait plusieurs milliers de kilogrammes de soufre brut, dans des fosses emmurées, nommées calcareilles; on y mettait le feu et, après un certain nombre d'heures, on recueillait le soufre fondu, qui s'était rassemblé dans des rigoles extérieures. Aujourd'hui, on a remplacé la calcareille par les calcaroni, appareils très analogues, mais mieux construits et mieux dirigés. Les calcaroni sont des fosses murées et cimentées, creusées sur le flanc d'une colline abritée du vent, et dont le fond est incliné, de façon à favoriser l'écoulement. On les remplit de soufre brut, en ménageant par-ci par-là, dans l'intérieur de la masse, des cheminées verticales, puis on recouvre l'amas d'un béton terreux; on allume le tas, en jetant des torches de paille enflammées dans les cheminées verticales. Lorsque la combustion est suffisamment activée, on bouche toutes les ouvertures et on abandonne le calcarone à lui-même pendant un certain nombre de jours. Lorsque les vapeurs d'anhydride sulfureux commencent à traverser l'enveloppe du calcarone, on perce la cloison de plâtre qui a été élevée en face de l'ouverture et l'on recueille le soufre qui s'écoule, dans des formes de bois humectées d'eau. Le produit ainsi obtenu représente des pyramides tronquées du poids de 50—60 kilogrammes. Ce mode de préparation cause d'importantes déperditions de soufre; cependant, il est resté le moins onéreux, en dépit des tentatives que l'on a faites pour lui substituer différents procédés de distillation.

Récemment, Latour et Dubreuil ont conseillé de chauffer le soufre brut dans une solution concentrée de chlorure calcique, qui ne commence à bouillir que vers 120°; le soufre entrant en fusion à 114°,5, on peut le liquéfier dans cette solution pour permettre aux matières terreuses de se déposer.

En Allemagne et en Suède, on prépare de petites quantités de soufre en distillant la pyrite : Fe S_2 , dans des cornues en poterie; la pyrite abandonne facilement 14 % de soufre et, en forçant la température, on peut en obtenir une quantité presque double. Dans l'immense majorité des cas, toutefois, le soufre retiré de la pyrite est directement employé à la préparation de l'acide sulfurique.

Le soufre obtenu par les différents procédés que nous venons d'indiquer, renferme encore beaucoup d'impuretés dont on le débarrasse par le raffinage, c'est-à-dire en le soumettant à la distillation, dans des cornues de fonte. Les vapeurs qui se dégagent sont conduites dans une grande chambre en maçonnerie, où elles se condensent sous forme de poudre cristalline ou de neige — fleur de soufre —. Lorsque la distillation est terminée, on laisse refroidir la chambre, on y pénètre et on enlève le produit. Pour obtenir le soufre fondu ou soufre en canons, on prolonge la distillation, de façon à permettre aux chambres à condensation de s'échauffer au delà de la température de fusion du soufre; ce dernier s'accumule à l'état liquide au fond de la chambre; on le coule dans des moules en bois refroidis.

Propriétés. — Le soufre est un métalloïde solide, de couleur jaune pâle, insipide et inodore; toutefois, lorsqu'on le frotte, il acquiert une faible odeur qui lui est particulière; il s'électrise alors négativement. Le soufre est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité; cette absence de conductibilité explique le phénomène que présente le soufre en canon, de craqueter et même de se briser lorsqu'on le tient à la main.

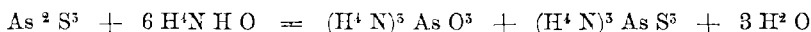
Le soufre peut être biatomique, triatomique ou tétratomique. La densité de sa vapeur est, à 860°, de 2,23 par rapport à l'air, et de 32 par rapport à l'hydrogène; à 500°, cette densité est anormale; elle est de 6,65 par rapport à l'air. Le soufre entre en fusion à 114°,5 en formant un liquide fluide, jaunâtre; à 160°, il brunit en devenant visqueux; à la température de 200°—250°, il a repris une telle consistance que l'on peut retourner le vase qui le renferme sans qu'il s'écoule; à 330°, il redevient liquide; enfin, à 448°, il se volatilise en donnant des vapeurs brun orangé. Lorsqu'on verse dans l'eau froide du soufre porté à la température de 250°, il reste pendant longtemps mou, élastique, translucide — soufre mou —; cette variété de soufre est amorphe, de même que celle que l'on obtient en traitant les polysulfures par un acide.

Le soufre existe aussi à l'état cristallin, sous deux formes allotropiques; le soufre naturel et celui qui a cristallisé du sulfure de carbone forment des rhomboctaédres translucides, d'une pes. spéc. de 2,06 environ, qui entrent en fusion à 114°,5. Lorsqu'on abandonne au refroidissement lent une forte quantité de soufre fondu, il se forme à l'intérieur de la masse des prismes clinorhombiques aciculaires, transparents, entrant en fusion à 120°, d'une pes. spéc. de 1,98 par rapport à l'eau; à la longue, ces cristaux finissent par devenir opaques, en se transformant en un conglomérat de petits rhomboctaédres.

Le soufre en canons — *sulfur in baculis* — et la fleur de soufre — *flores sulfuris*, *sulfur sublimatum* — renferment souvent des impuretés, notamment de l'acide sulfurique, du sulfure d'arsenic et parfois aussi du sélénium. On n'emploie pour les usages médicaux que le soufre lavé : *flores sulfuris loti*, *sulfur depuratum sive lotum*.

Le codex français obtient ce produit en lavant la fleur de soufre au moyen d'eau bouillante, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne rougisse plus le papier de tournesol et ne précipite plus par le chlorure barytique en solution — absence d'acide sulfurique —; il fait égoutter et sécher la masse, puis il la fait passer au tamis de soie.

D'après la pharmacopée germanique, on prépare le soufre lavé en transformant en une bouillie épaisse 10 p. de soufre sublimé, 7 p. d'eau et 1 p. d'ammoniaque à 10°/10; après une digestion d'un jour, pendant laquelle on doit souvent agiter le mélange, on lave parfaitement le produit au moyen d'eau distillée, puis on le sèche et on le pulvérise au tamis. L'ammoniaque enlève complètement l'acide sulfurique à l'état de sulfate ammonique; de plus, elle dissout le sulfure d'arsenic que renferme parfois le soufre, en le transformant en arsénite et en sulfarsénite ammonique, solubles dans l'eau :

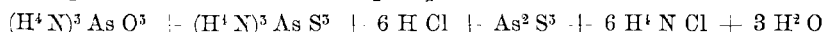


La dessiccation du soufre lavé doit être soigneusement accomplie; un produit incomplètement desséché ne tarde pas à s'oxyder et à renfermer de nouveau des traces d'acide sulfurique.

Le soufre lavé est une poudre sèche, jaune, inodore et insipide, qui grince entre les doigts et qui se volatilise presque en totalité lorsqu'on la chauffe dans un creuset de porcelaine.

Essai. — Acide sulfurique. On agite fortement quelques grammes de soufre avec 5 p. d'eau, puis on filtre rapidement; le filtrat ne doit pas rougir un papier bleu de tournesol. On peut aussi exécuter cet essai en préparant une solution de tournesol d'un bleu très pâle, en la divisant en deux parties égales, et en ajoutant à l'une d'elles le liquide filtré; il ne doit pas se manifester de différence dans la teinte des deux liqueurs.

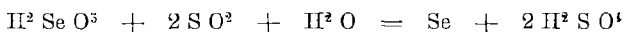
Arsenic. On agite fortement quelques grammes de soufre avec une quantité triple d'ammoniaque, on chauffe le mélange à une température modérée, puis on le filtre et l'on sursature le filtrat par l'acide chlorhydrique; il ne devra pas se former de trouble jaune de sulfure d'arsenic, ni immédiatement ni après un long repos, ni après saturation de la liqueur par le sulfide hydrique. Ainsi que nous l'avons dit, l'ammoniaque enlève le sulfure d'arsenic en le transformant en arsénite et en sulfarsénite; ces deux sels sont décomposés par l'acide chlorhydrique et le sulfure d'arsenic est précipité :



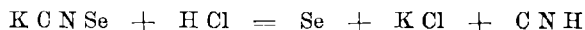
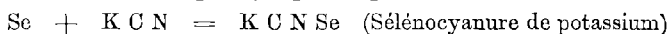
Il est bon d'ajouter du sulfide hydrique, le soufre renfermant parfois de l'arsénite, à côté du sulfure d'arsenic.

Matières terreuses. On les obtient comme résidu, lorsque l'on dissout le soufre dans une solution chaude d'hydrate potassique.

Sélénium. On agite dans un petit ballon 4 g. de soufre avec une égale quantité d'acide nitrique et 8—12 g. d'acide chlorhydrique; on chauffe la masse jusqu'à ce qu'elle devienne écumeuse, puis on la fait digérer pendant quelques minutes à une douce chaleur, en agitant de temps en temps; on dilue alors le mélange d'un peu d'eau et on le filtre; le filtrat, traité par le sulfite sodique, ou le sulfite ammonique, ne doit pas donner de précipité rouge cinabre, devenant bleu noir par la chaleur. Le mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique oxyde le sélénium, en le transformant en acide sélénieux : $\text{H}^2 \text{Se} \text{O}^3$; l'anhydride sulfureux du sulfite que l'on ajoute ensuite, réduit l'acide sélénieux et en précipite le sélénium, à l'état très divisé :



On peut encore constater le sélénium en faisant bouillir le soufre avec une solution de cyanure potassique. On filtre et on acidule le filtrat par l'acide chlorhydrique; la présence du sélénium est accusée par un trouble rouge qui se forme soit immédiatement, soit après quelque temps :



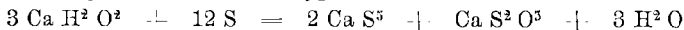
Soufre précipité, *Sulfur præcipitatum, lac sulfuris, magisterium sulfuris.* — Le soufre précipité fut connu du chimiste arabe Geber, qui l'obtint par le procédé que nous employons encore aujourd'hui pour le préparer, c'est-à-dire en traitant un polysulfure alcalin par un acide.

Préparation (Hager). — On délite 10 g. de chaux vive en les arrosant de 6 p. d'eau bouillante; si, après quelque temps, il restait des fragments non délités, on les enlèverait et on les remplacerait par des fragments de meilleure qualité, en quantité équivalente; on mêle intimement à l'hydrate calcique ainsi obtenu, 10 p. de soufre dépuré, puis on introduit le mélange dans une chaudière en fer, on l'additionne de 240 p. d'eau bouillante et on le soumet pendant une heure à l'ébullition, en l'agitant modérément et en remplaçant l'eau à mesure qu'elle s'évapore. On retire la chaudière du feu, on l'abandonne au repos pendant 10 minutes, puis on enlève, par décantation, la partie liquide du mélange; on ajoute au résidu 160 p. d'eau chaude, on fait bouillir pendant quelques instants, on laisse reposer et l'on décante. Lorsque les liqueurs réunies sont refroidies, on les filtre, on les additionne de 120 p. d'eau, puis on les traite, en agitant continuellement, par un mélange de 12,5 p. d'acide chlorhydrique à 1,180 pes. spéc., et de 40 p. d'eau; on fait arriver l'acide dilué, en un très mince filet, au moyen d'un siphon dont l'extrémité est effilée. On cesse l'addition de l'acide lorsque la réaction alcaline du mélange tend à disparaître, avant que la neutralisation soit complète; la liqueur, de brune qu'elle était, est alors devenue incolore. On laisse déposer le soufre qui s'est précipité, on le lave plusieurs fois par décantation, puis on le jette sur un filtre de molleton, et on le lave de nouveau jusqu'à ce que l'eau de lavage ne colore plus une solution d'acétate de plomb.

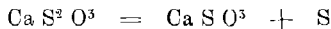
On reprend le précipité et on l'agit fortement avec 3 p. d'acide chlorhydrique dilué, puis on l'abandonne au repos pendant quelques heures. Après ce temps, on ajoute beaucoup d'eau au mélange, on laisse déposer, on décante et on filtre de la façon indiquée ci-dessus, puis on lave le produit à l'eau commune, d'abord, à l'eau distillée, ensuite, jusqu'à ce que l'eau de lavage cesse de se troubler par la solution de nitrate d'argent. On recueille le produit, on l'exprime, on le divise et on le sèche à une température qui ne doit pas dépasser 30°. L'acide chlorhydrique enlève les traces de sels calciques qui auraient pu se précipiter avec le soufre.

On doit avoir soin de verser l'acide dans la solution du polysulfure. Si l'on versait, au contraire, le polysulfure dans l'acide chlorhydrique, il se formerait du bisulfure d'hydrogène : H^2S^2 , composé de consistance oléagineuse, qui serait partiellement entraîné par le soufre, auquel il communique une odeur persistante de sulfide hydrique. Le bisulfure d'hydrogène ne peut exister qu'en solution acide.

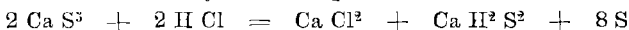
Lorsqu'on soumet à l'ébullition un mélange de soufre et d'hydrate calcique, il se forme du pentasulfite et de l'hyposulfite de calcium :



La formation de l'hyposulfite calcique doit être considérée comme théorique, ou tout au moins comme transitoire, attendu que les solutions d'hyposulfite calcique se décomposent déjà à la température de 60°, en formant du sulfite calcique et en précipitant du soufre :

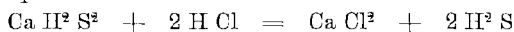


Lorsqu'il y a dans le mélange un léger excès de chaux, une partie du soufre ainsi précipité repasse à l'état de polysulfure calcique; cependant, il faut éviter d'ajouter un excès de chaux trop considérable, qui présenterait l'inconvénient d'enlever à la solution une partie du polysulfure qu'elle renferme, en le précipitant à l'état d'oxysulfure calcique : $\text{Ca S}^5 \cdot 5 \text{ Ca H}^2 \text{ O}^2$, très peu soluble dans l'eau. En réalité, la liqueur préparée par le procédé que nous avons donné ci-dessus, renferme le pentasulfure de calcium et une partie du sulfite calcique; lorsqu'on la traite par l'acide chlorhydrique dilué, sans aller jusqu'à la neutralisation complète, les $\frac{4}{5}$ du soufre que contient le polysulfure sont précipités; le $\frac{1}{5}$ restant s'unit à une partie du calcium et à l'hydrogène de l'acide chlorhydrique, pour former du sulphydrate calcique :

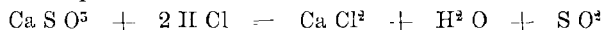


Quant au sulfite calcique, il reste inattaqué aussi longtemps que la liqueur conserve sa réaction alcaline.

Lorsque, au lieu d'opérer comme nous venons de l'indiquer, on ajoute un excès d'acide chlorhydrique, le sulfhydrate calcique se décompose en dégageant du sulfide hydrique :



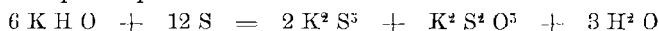
Le sulfite calcique donne de l'acide sulfureux :



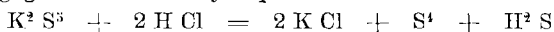
Enfin, la petite quantité d'acide sulfureux formée réagit, sur une partie du sulfide hydrique, en précipitant un peu de soufre.

Le résidu insoluble que nous avons obtenu en filtrant la solution de pentasulfure, renferme le reste du sulfite calcique, différentes impuretés provenant de la chaux vive, et du soufre ou de l'oxysulfure calcique.

Lorsqu'on prépare le soufre précipité au moyen d'un hydrate alcalin, ainsi que le faisait la pharmacopée belge de 1854, il se forme du pentasulfure et de l'hyposulfite potassique :



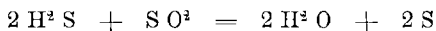
Lorsqu'on sursature la solution par un acide, le polysulfure précipite du soufre, en dégageant du sulfide hydrique :



L'hyposulfite précipite également du soufre, en mettant en liberté de l'anhydride sulfureux :



Enfin, l'anhydride sulfureux et le sulfide hydrique se décomposent mutuellement, en précipitant du soufre :



Propriétés. — Le soufre précipité est une poudre amorphe, très ténue, inodore, insipide, qui ne grince pas sous le doigt et qui se dissout entièrement dans le sulfure de carbone. Lorsqu'il a été préparé par l'intermédiaire d'un sulfure alcalino-terreux, il est blanc jaunâtre; lorsqu'il a été précipité d'un sulfure alcalin, il est ordinairement d'un blanc grisâtre.

Essai. — Le soufre précipité doit brûler sans laisser de résidu, lorsqu'on le chauffe dans un creuset en porcelaine. Humecté d'eau, il ne doit pas rougir un papier bleu de tournesol — absence d'acides chlorhydrique et sulfurique —. Mis en digestion avec 20 p. d'ammoniaque, il fournit un filtrat qui ne doit pas se colorer en jaune, ni donner un précipité de même couleur, lorsqu'on le sursature par l'acide chlorhydrique; la solution chlorhydrique doit donner le même résultat négatif, lorsqu'on l'imprègne de sulfide hydrique — absence d'arsenic —.

Usages. — Le soufre est employé à l'intérieur, comme purgatif léger, à la dose de 0,5 - 1,5 - 3 g., et à l'extérieur, contre les maladies de la peau, en général. Il entre dans la composition du baume de soufre anisé, *balsamum sulfuris anisatum*, que l'on obtient en chauffant 1 p. de soufre jusqu'à fusion, et en y ajoutant 8 p. d'essence d'anis.

Détermination qualitative du soufre et de ses combinaisons. Le

soufre libre se reconnaît aux différents caractères que nous avons énumérés plus haut, ainsi qu'à la propriété qu'il possède de brûler avec une flamme bleue en se transformant en anhydride sulfureux : $S O^2$.

On décèle aisément le soufre combiné, en mélangeant sa combinaison avec 2—3 p. de carbonate sodique anhydre; puis, en exposant le mélange à la flamme du chalumeau, sur un fragment de charbon de bois. Le culot renferme du sulfure sodique, qui dégage du sulfide hydrique, lorsqu'on l'arrose d'un acide dilué, et qui, placé sur une pièce d'argent avec une goutte d'eau, y produit une tache noire de sulfure d'argent.

Les sulfures alcalins et alcalino-terreux se dissolvent dans l'eau, en lui communiquant une réaction alcaline; les sulfures métalliques y sont insolubles, mais ils se dissolvent pour la plupart dans l'acide chlorhydrique, en dégageant du sulfide hydrique. Les sulfures de zinc, de manganèse et de fer se dissolvent dans l'acide dilué; ceux d'antimoine, de nickel, de cobalt, ne se dissolvent que dans l'acide chlorhydrique concentré; enfin, les sulfures d'arsenic et de mercure y sont insolubles; tous, à l'exception du sulfure mercureux, sont solubles dans l'acide nitrique. Tous les sulfures chauffés à l'air, à une température plus ou moins élevée, dégagent de l'anhydride sulfureux.

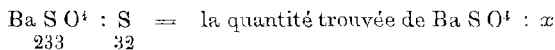
Beaucoup de sulfures insolubles, fraîchement précipités, absorbent de l'oxygène et se transforment en sulfates (sulfures de cuivre, de fer, etc.). Certains sulfures en solution s'oxydent également en se transformant en polysulfure et en hyposulfite; ils deviennent alors jaunes (sulfure ammoniac).

Lorsqu'on les traite par un acide, les sulfures solubles dans l'eau et les acides dégagent du sulfide hydrique; les polysulfures précipitent en outre du soufre.

Au contact de l'eau, les sulfures alcalins et alcalino-terreux forment des sulfhydrates :



Détermination quantitative. Pour doser le soufre dans un sulfure, on pulvérise finement celui-ci, on le mélange de 3 p. de carbonate sodique anhydre et de 4 p. de nitrate potassique; puis on fond le tout dans un creuset de platine ou de porcelaine; on maintient la masse en fusion pendant quelque temps; le sulfure est transformé en sulfate alcalin; on reprend le culot par l'eau, on filtre, on lave le résidu, on acidule le filtrat par l'acide chlorhydrique et on en précipite l'acide sulfurique par le chlorure barytique. On laisse déposer le sulfate barytique, on le lave, on le dessèche, on l'incinère et on le pèse. La quantité de soufre qu'il contient est donnée par la proportion suivante :



Acide sulfhydrique, $H^2 S = 34$.

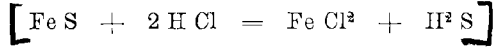
Hydrogène sulfuré, sulfide hydrique.

Acidum sulfhydricum, acidum hydrosulfuricum, acidum hydrothionicum.

Historique. — Ce gaz a été découvert par Rouelle et étudié par Scheele, Berthollet, Thénard, Davy et Berzélius.

État naturel. — Le sulfide hydrique se dégage de certaines sources minérales; il existe aussi dans les gaz qui s'échappent de terre au voisinage des volcans. Il se produit partout où des substances organiques sulfurées entrent en décomposition.

Préparation. — On obtient le sulfide hydrique en traitant différents sulfures métalliques (sulfures de fer, d'antimoine, etc.) par un acide dilué :



On introduit du sulfure de fer artificiel, en fragments, dans un ballon de verre, auquel fait suite un flacon laveur; on ferme le ballon et l'on verse, par le tube de sûreté ou par un entonnoir à longue douille qui en tient lieu, de l'acide chlorhydrique dilué; le dégagement commence immédiatement. Le flacon laveur retient les petites quantités d'acide chlorhydrique qui seraient entraînées par le gaz.

Le sulfure de fer artificiel contenant toujours du fer, le sulfide hydrique qu'il donne, renferme toujours de l'hydrogène. On obtient un gaz plus pur au moyen du sulfure d'antimoine, mais ce dernier se présentant toujours à l'état pulvérisé, donne un dégagement tumultueux et l'opération est plus difficile à conduire.

Lorsqu'on reçoit le sulfide hydrique dans l'eau, on obtient une solution qui, lorsqu'elle est saturée, renferme 3 vol. de gaz. Cette solution est employée comme réactif; elle se décompose rapidement et doit être renouvelée après quelques semaines. A cause de cette altérabilité, on remplace généralement la solution de sulfide hydrique par le gaz préparé *ex tempore*. Différents appareils permettent de produire rapidement un dégagement de sulfide hydrique et de l'interrompre à volonté.

L'un de ces appareils, celui de Pohl (fig. 5), se compose d'un bon flacon de verre blanc, à moitié rempli d'acide chlorhydrique dilué, et fermé par un bouchon en caoutchouc percé de deux ouvertures. Par la première, est introduite une tige en verre plein, supportant un godet perforé, dans lequel est placé le sulfure de fer; cette tige se meut à frottement dur, de façon que l'on peut immerger le godet dans l'acide chlorhydrique dilué, ou le retirer dans la partie supérieure du flacon non occupée par l'acide. L'autre ouverture du bouchon donne passage au tube de dégagement qui, à sa sortie du ballon, débouche dans un manchon élargi, rempli d'ouate, qui sert de flacon laveur; le gaz se dégage par un tube en verre recourbé, partant de l'extrémité supérieure du manchon. En immergeant le godet ou en le retirant du liquide, on peut à volonté produire le courant de sulfide hydrique ou l'arrêter.

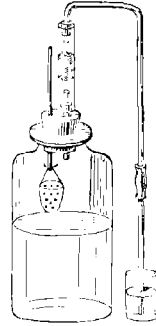


Fig. 5.

L'appareil le plus usité dans les laboratoires est celui de Kipp (fig. 6). Il se compose de deux vases superposés : l'un de ces vases (a) est formé de deux renflements sphériques disposés verticalement et mis en communication par un isthme étroit; le renflement supérieur est muni, à un niveau assez élevé, d'une tubulure à laquelle s'adapte un tube de dégagement à robinet (c).

Le second vase (b) affecte la forme d'un entonnoir globuleux à douille allongée; son extrémité amincie est introduite dans le premier vase, de façon qu'elle plonge jusqu'au fond du globe inférieur, en traversant l'étranglement dont nous avons parlé, sans l'obstruer complètement; au contraire, le corps de l'entonnoir s'adapte à frottement dur sur le col, usé à l'émeri, du globe supérieur.

On introduit dans le renflement médian, par la tubulure, du sulfure de fer, en fragments assez volumineux pour qu'ils ne puissent tomber dans le globe inférieur, en passant entre les parois de l'étranglement et la douille de l'entonnoir; on ouvre alors le robinet du tube de dégagement et on verse l'acide chlorhydrique dans le vase supérieur, qui le conduit directement dans le globe inférieur; lorsque celui-ci est entièrement rempli, l'acide monte dans le globe médian où il vient en contact avec le sulfure de fer; on cesse alors d'ajouter l'acide; le dégagement commence aussitôt et l'acide sulfhydrique s'échappe par

le tube à robinet. Lorsqu'on veut arrêter le dégagement, on ferme le robinet; le gaz ne trouvant plus d'issue s'accumule à l'intérieur du globe médian en y produisant une pression qui devient bientôt suffisante pour reifouler l'acide chlorhydrique dans le globe inférieur, et de là, par la douille, dans l'entonnoir supérieur. L'acide étant refoulé, le contact avec le sulfure cesse et la production du sulfide hydrique est arrêtée, jusqu'à ce que l'on ouvre de nouveau le robinet pour livrer passage au gaz comprimé et permettre à l'acide de rentrer dans le globe médian.

On a observé dernièrement que le sulfide hydrique, dégagé par le sulfure de fer, renfermait souvent de l'arsénamine; aussi a-t-on proposé d'employer d'autres sulfures exempts d'arsenic. On obtient un sulfure de zinc réunissant les conditions de pureté exigées, en mélangeant 100 p. d'oxyde de zinc pur avec 45 p. de soufre précipité, et en projetant ce mélange, par portions de 4—5 g., dans une capsule en porcelaine, renfermant une solution bouillante de 15 p. d'hydrate sodique dans 150 p. d'eau distillée. On continue de faire bouillir pendant une demi-heure, en agitant fréquemment, puis on dilue au moyen d'eau distillée, on rassemble le dépôt dans un filtre en molleton, on le lave soigneusement, on l'exprime, puis on le sèche après l'avoir étendu sur des assiettes. Si le sulfure de zinc est destiné à être introduit dans un appareil de Kipp, on le mélange, encore humide, d'un peu de sucre ou de gomme et on le façonne en bâtonnets que l'on soumet à la dessiccation.

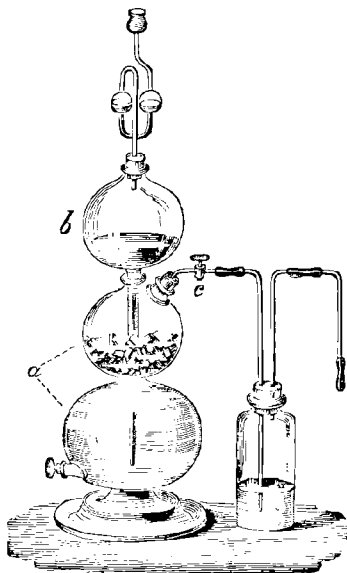


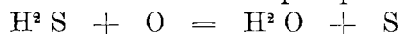
Fig. 6.

On peut aussi obtenir du sulfide hydrique exempt d'arsénamine, en traitant par un acide pur, le sulfure calcique ou le sulfure barytique.

Propriétés. — Le sulfide hydrique est un gaz incolore, possédant une forte odeur d'œufs pourris. Il peut être condensé, sous une pression de 17 atmosphères, en un liquide réfringent, très mobile, d'une densité de 0,91, qui se solidifie à $-85^{\circ},5$ en une masse transparente, analogue à la glace. Il brûle avec une flamme bleue, en donnant de l'anhydride sulfureux et de l'eau :



Il se décompose au contact de l'air en précipitant du soufre :



La pes. spéc. du sulfide hydrique est de 1,178 par rapport à l'air, et de 17 par rapport à l'hydrogène. L'eau en dissout 4,37 vol. à 0° ; 3,58 vol. à 10° ; 2,90 vol. à 20° . À 0° , l'alcool en dissout 18 vol. Sa solution aqueuse s'altère à l'air, elle dépose du soufre et en même temps, il se forme un peu d'acide sulfurique.

Le sulfide hydrique forme des précipités dans la solution de la

plupart des métaux. Certains métaux sont précipités par lui en solution acide, d'autres, en solution neutre ou alcaline; enfin, les métaux alcalins et alcalino-terreux ne sont pas précipités par le sulfide hydrique. Les oxydants énergiques : acide nitrique, acide chromique, décomposent le sulfide hydrique; le chlore, le brome et l'iode en précipitent le soufre en formant les acides halogénés correspondants.

Usages.— On emploie le sulfide hydrique, à l'intérieur, sous forme d'eau minérale, dans le catarrhe chronique, le rhumatisme, les maladies de la peau et parfois aussi comme antidote, dans les empoisonnements aigus ou chroniques par les métaux.

Le sulfide hydrique introduit dans les voies respiratoires, y exerce une action délétère; 2 — 3 % de ce gaz, répandus dans l'air, produisent rapidement des symptômes d'intoxication; 5—7 % peuvent amener rapidement la mort. Les accidents dont sont parfois victimes les ouvriers qui travaillent dans les égouts et les latrines, sont provoqués par le sulfide hydrique; on ne doit pas les confondre avec l'asphyxie, produite par les dégagements d'anhydride carbonique dans les vieux puits. Un bâtonnet trempé dans une solution d'acétate de plomb et exposé à une atmosphère infectée de sulfide hydrique, noircit rapidement.

En cas d'accident, les victimes doivent être portées au grand air et lavées au moyen d'un peu de vinaigre; on doit leur insuffler dans les narines de l'éther alcoolisé ou leur placer devant le nez et la bouche un linge imprégné d'éther nitrique; enfin, on applique des sinapismes aux extrémités. On peut aussi faire respirer, avec précaution, de l'eau de brome au centième. On désinfecte les fosses en y jetant de l'eau de chlore ou de brome ou du chlorure de chaux.

Détermination qualitative. On reconnaît le sulfide hydrique libre à son odeur particulière, rappelant celle des œufs pourris, et à la propriété qu'il possède de noircir un papier imbibé de solution d'acétate plombique ou de solution de nitrate d'argent. Il donne dans les solutions métalliques alcalines, des précipités, dont plusieurs ont une coloration caractéristique (sulfures d'antimoine, d'arsenic, de cadmium, de zinc, etc.). On dose volumétriquement le sulfide hydrique en solution, au moyen de la liqueur titrée d'iode (voyez p. 21).

Iodure de soufre, *Sulfur iodatum*. Les anciennes pharmacopées désignent sous ce nom un produit que l'on obtient en chauffant jusqu'à fusion un mélange intime de 1 p. de soufre et de 4 p. d'iode; la masse refroidie possède une couleur noir grisâtre; on doit la conserver dans un flacon bien bouché. Cette préparation est très peu stable. Les quantités de soufre et d'iode employées donnent la formule : $S^2 I^2$, qui est celle d'un composé dont l'existence est très douteuse.

Le soufre forme avec l'oxygène les combinaisons suivantes :

Anhydride sulfureux	$S O^2$
Anhydride sulfurique	$S O^5$
Sesquioxyde de soufre.	$S^2 O^5$

Anhydride persulfurique	$S^2 O^7$
Acide sulfureux	$H^2 S O^5$
Acide sulfurique	$H^2 S O^4$
Acide pyrosulfurique	$H^2 S^2 O^7$
Acide monothionique	$H^2 S O^2$
Acide dithioneux (hyposulfureux).	$H^2 S^2 O^5$
Acide dithionique (hyposulfurique)	$H^2 S^2 O^6$
Acide trithionique	$H^2 S^3 O^6$
Acide tétrathionique	$H^2 S^4 O^6$

Spring a démontré que l'acide pentathionique n'existait pas.

Anhydride sulfureux, $S O^2 = 64$.

Acidum sulfurosum anhydricum.

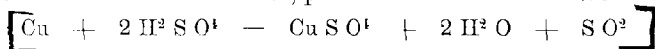
Historique.—L'anhydride sulfureux a été connu de Libavius. C'est Lavoisier qui détermina sa composition.

État naturel.—L'anhydride sulfureux existe en assez grande quantité dans les gaz dégagés par les volcans; il se produit dans la combustion du soufre et dans le grillage de différents sulfures (pyrite).

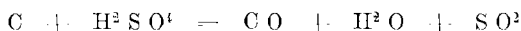
Préparation. — Dans les laboratoires, on prépare l'anhydride sulfureux des différentes manières suivantes :

1^o En introduisant dans un ballon, auquel fait suite un flacon laveur, des rognures de cuivre et de l'acide sulfurique concentré, de façon à ne remplir que le tiers environ du ballon. On chauffe au bain de sable, en ayant soin de diminuer fortement la température, aussitôt que le gaz commence à se dégager; si l'on continuait à chauffer avec la même intensité, il se produirait un boursofflement considérable qui projetterait le contenu du ballon dans le flacon laveur.

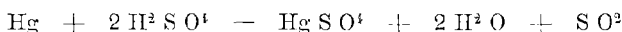
L'anhydride sulfureux, après avoir abandonné à l'eau du flacon laveur l'acide sulfurique qu'il entraîne toujours avec lui, est reçu dans des cloches, ou plus ordinairement dans de l'eau distillée, placée dans des flacons de Woulf :



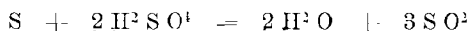
2^o En faisant réagir l'acide sulfurique sur le charbon; dans ce cas, l'anhydride sulfureux contient toujours un peu d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique; mais ces deux derniers gaz, peu solubles dans l'eau, constituent des altérations peu importantes, au point de vue de la préparation de l'anhydride sulfureux en solution. On chauffe dans un appareil identique avec le précédent, 80 p. d'acide sulfurique concentré, 10 p. de charbon de bois en poudre grossière et 5 p. d'eau; on reçoit le gaz dans 360 p. d'eau distillée. La solution ainsi préparée renferme environ 10 % d'anhydride sulfureux et possède une pes. spéc. de 1,043—1,045 :



3^o En chauffant 1 p. de mercure avec 1 p. d'acide sulfurique concentré; de cette façon on l'obtient très pur :



4^o Enfin, en traitant le soufre par l'acide sulfurique :



Propriétés. — L'anhydride sulfureux est un gaz incolore, d'une odeur piquante, étouffante; il se condense à -10° ou sous une pression de 3 atmosphères, en un liquide incolore qui peut se solidifier à -75° . Sa pes. spéc. est de 2,217 par rapport à l'air et de 32 par rapport à l'hydrogène. A 15° , l'eau en absorbe 43,5 fois son volume en donnant une solution incolore d'une pes. spéc. de 1,046, répondant à un contenu de 9,54 % en anhydride sulfureux. A 0° , la solution saturée forme des cristaux de la formule : $\text{H}^2\text{SO}^5 \cdot 14\text{H}^2\text{O}$. L'alcool dissout 20 fois son volume d'anhydride sulfureux. A la longue, la solution aqueuse du gaz absorbe de l'oxygène, en produisant de l'acide sulfurique. Le chlore, le brome, l'iode, ainsi que les oxydants, opèrent rapidement cette transformation. L'usage de l'anhydride sulfureux comme décolorant est basé sur ses propriétés réductrices :

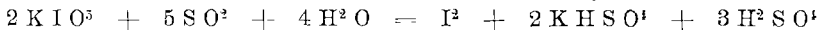


L'hydrogène naissant forme avec les matières colorantes, des combinaisons, solubles dans l'eau, que l'on doit enlever par des lavages, si l'on veut éviter que la couleur reparaisse au bout de quelque temps.

Usages. — L'anhydride sulfureux est désinfectant et anti-septique; il empêche le développement des végétations cryptogamiques; comme tel, il sert à la conservation de la viande et au soufrage des tonneaux à vin. On l'a employé à l'intérieur, à la dose de 20—40 gouttes, dans beaucoup d'eau, contre les vomissements chroniques; à l'extérieur, en bain, comme anti-herpétique, anti-septique et anti-parasitique. En chimie il est usité comme réducteur.

Acide sulfureux, *Acidum sulfurosum* : H^2SO^5 . Il n'est pas connu à l'état de liberté, mais il forme des sels neutres et des sels acides parfaitement définis. Lorsqu'on traite les sulfites par un acide, l'acide sulfureux est déplacé, mais il se décompose immédiatement en eau et en anhydride sulfureux.

Détermination qualitative de l'acide sulfureux et des sulfites. Les sulfites traités par l'acide chlorhydrique ou par l'acide sulfurique dilués, dégagent de l'anhydride sulfureux que l'on reconnaît à son odeur piquante, particulière, et à la propriété qu'il possède de colorer en bleu un papier imbibé d'empois d'amidon, tenant en solution une trace d'iodate potassique :

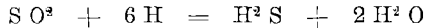


Un excès d'anhydride sulfureux décolore le papier, en transformant l'iode en acide iodhydrique :

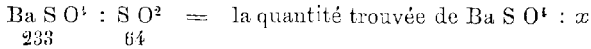


Dans un tube à réaction, on produit un dégagement d'hydrogène au moyen de quelques fragments de zinc pur et d'acide sulfurique dilué, pur; on introduit dans le tube une petite quantité de la substance à examiner, puis on le bouche mollement au moyen d'un bouchon portant une languette de papier, imprégnée d'acétate plombique en solution (voyez p. 40). L'hydrogène naissant transforme l'anhydride sulfureux en sulfide hydrique et le papier à l'acétate de plomb est noirci. Comme le zinc renferme parfois un peu de soufre, et que celui-ci donnerait du sulfide hydrique en présence de l'hydrogène naissant, on s'assure par un essai préliminaire, opéré dans les mêmes conditions que l'essai définitif, de

la pureté du métal; le gaz qui se dégage lorsqu'on traite le zinc par l'acide dilué ne doit pas noircir le papier à l'acétate de plomb :



Pour doser l'acide sulfureux, on le transforme en acide sulfurique au moyen du chlore, de la solution d'iode ou de l'acide nitrique, puis on précipite l'acide sulfurique formé, par le chlorure barytique (voyez p. 39 et suiv.). Les calculs s'établissent d'après la proportion :



Acide sulfurique, $\text{H}^2 \text{S O}^4 = 98.$

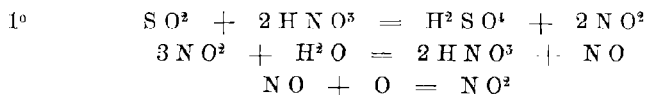
Acidum sulfuricum.

Historique. — L'acide sulfurique est connu depuis le commencement du moyen âge. Le chimiste arabe Geber (viii^e siècle) parle d'un esprit obtenu par la distillation de l'alun. Basilius Valentinus (xv^e siècle) décrit la préparation de l'acide sulfurique au moyen du sulfate ferreux ou vitriol de fer; ce mode de préparation, qui fut longtemps en usage, valut à l'acide sulfurique le nom d'huile de vitriol. Au commencement du xvii^e siècle, un pharmacien du nom d'Angelus Sala observa qu'il se formait un acide lorsqu'on brûlait du soufre sous une cloche humide dans laquelle on insufflait de l'air. En 1666, Le Fèvre et Lémery préparèrent l'acide sulfurique en brûlant un mélange de soufre et de salpêtre; ce mode de préparation ne tarda pas à être appliqué, industriellement, en Angleterre. Roebuck construisit les premières chambres de plomb (1766) et un français, La Follie, imagina d'introduire de la vapeur d'eau dans les chambres, pendant la combustion du soufre. Desormes (1793) montra que l'oxydation de l'anhydride sulfureux avait lieu aux dépens de l'oxygène de l'air, et que le salpêtre n'intervient que comme intermédiaire. Lavoisier détermina la composition de l'acide sulfurique. Les perfectionnements apportés à la fabrication de cet acide ont été nombreux; les plus importants sont dus à Gay-Lussac et à Dover.

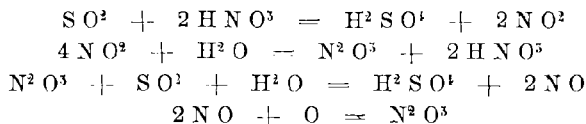
État naturel. — L'acide sulfurique existe à l'état de liberté dans certains cours d'eau qui prennent leur source au voisinage des volcans; le Rio Vinagre des Andes en renferme $\frac{1}{10}$ %; un torrent de la Nouvelle Grenade, qui sort du Paramo de Ruiz, en contient 3,66 g. par litre. Les mucosités sécrétées par un limaçon de Sicile, le *Dolium Galea*, renferment une quantité relativement forte de cet acide. On rencontre l'acide sulfurique, à l'état combiné, dans le gypse : $\text{Ca S O}^4. 2 \text{H}^2 \text{O}$; l'anhydrite : Ca S O^4 ; la barytine : Ba S O^4 ; la célestine : Sr S O^4 ; la kieserite : $\text{Mg S O}^4. \text{H}^2 \text{O}$, etc.

Préparation. — La fabrication industrielle de l'acide sulfurique se divise en deux phases principales : 1^o la production de l'anhydride sulfureux par la combustion du soufre ou par le grillage des pyrites; 2^o l'oxydation de l'anhydride sulfureux et sa transformation en acide sulfurique. Cette dernière phase néces-

site l'intervention de l'acide nitrique, de l'eau et de l'air. L'acide nitrique transforme l'anhydride sulfureux en acide sulfurique; en se décomposant en combinaisons azotées, moins riches en oxygène; celles-ci, au contact de la vapeur d'eau, régénèrent partiellement l'acide nitrique en fournissant, comme dernier terme, de l'oxyde d'azote : NO. En présence de l'air, l'oxyde d'azote absorbe rapidement l'oxygène, en régénérant, soit le peroxyde d'azote, soit l'anhydride nitreux. Les chimistes sont loin d'être d'accord sur la nature intime des phénomènes qui se produisent dans la transformation de l'anhydride sulfureux en acide sulfurique; les deux séries de formules suivantes sont l'expression des deux interprétations le plus généralement admises aujourd'hui :



ou bien :



Suivant la première hypothèse, l'acide nitrique transforme l'anhydride sulfureux en acide sulfurique, en donnant du peroxyde d'azote : NO², qui, au contact de l'eau, régénère l'acide nitrique en formant de l'oxyde azotique : NO; ce dernier absorbe l'oxygène de l'air et reproduit le peroxyde d'azote.

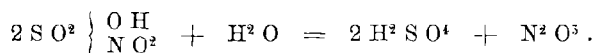
Suivant la seconde hypothèse, il se formerait, aux dépens de l'acide nitrique, du peroxyde d'azote : NO², que la vapeur d'eau transforme en acide nitrique et en anhydride nitreux : N²O³; celui-ci, en réagissant sur l'anhydride sulfureux, donne une nouvelle quantité d'acide sulfurique et de l'oxyde azotique, qui, au contact de l'air, repasse à l'état d'anhydride nitreux.

Autrefois, on employait exclusivement le soufre à la production de l'anhydride sulfureux; aujourd'hui, au contraire, l'industrie ne met plus guère en œuvre que le gaz fourni par le grillage de la pyrite. Ce grillage s'accomplit dans des fours particuliers, dont il existe un grand nombre de systèmes. L'anhydride sulfureux est dirigé dans de grandes chambres en plomb, où il rencontre à la fois de la vapeur d'eau et de l'acide nitrique. Afin d'augmenter la surface de la couche d'acide et de favoriser ainsi son contact avec le gaz sulfureux, on fait tomber l'acide nitrique sur une série de plates-formes, ou du haut d'une tourelle formée par des terrines superposées; en quittant la terrine supérieure, l'acide tombe successivement sur des terrines de moins en moins élevées; lorsque le liquide est arrivé au bas de la tourelle, il doit être entièrement dénitrifié.

L'installation est généralement complétée par deux tours en plomb, élevées de 12 à 15 mètres, et placées : la première, entre le foyer à pyrite et la chambre-tour de Glover —, la seconde, à la sortie de la chambre de plomb — tour de Gay-Lussac —; ces tours sont, l'une et l'autre, remplies de fragments de coke. La tour de Gay-Lussac est surmontée d'un réservoir qui laisse descendre lentement de l'acide sulfurique concentré, de façon à en imbiber les fragments de coke; cet acide absorbe les vapeurs nitreuses qui se dégagent de la chambre; on l'élève au moyen de pompes au sommet de la tour de Glover, et on le fait descendre sur le coke qui la remplit. Il rencontre, vers la partie inférieure de cette tour, l'anhydride sulfureux, mélangé d'air et chauffé à une température élevée, qui lui enlève les produits nitrés et, en même temps, qui le concentre.

Le nombre des chambres en plomb varie avec les installations; il existe parfois trois chambres successives; souvent, on n'en trouve que deux, ou même qu'une seule; celle-ci est alors très vaste.

Lorsque l'eau vient à manquer dans la préparation de l'acide sulfurique, il se forme des cristaux ayant pour formule : $\text{SO}^2 \cdot \text{OH} \cdot \text{NO}^2$, que l'on connaît sous le nom de cristaux des chambres de plomb. L'eau les décompose en acide sulfurique et en anhydride nitreux :



L'acide sulfurique le plus concentré que l'on obtienne dans les chambres de plomb ne renferme qu'environ 65 % d'acide : $\text{H}^2 \text{SO}^4$. On achève la concentration, d'abord dans des chaudières en plomb, qui amènent l'acide à une pes. spéc. de 1,746 (79 %), puis dans des vases en verre ou en platine.

Propriétés. — L'acide sulfurique concentré, obtenu par la distillation, renferme toujours 1,5 % d'eau, dont on ne peut le débarrasser par l'action de la chaleur. Lorsqu'on refroidit à 0° un acide de cette concentration, on obtient des cristaux prismatiques d'acide pur, ayant une pes. spéc. de 1,854 à 0° et de 1,842 à 15° (eau = 1). À la température ordinaire, ces cristaux se transforment en un liquide épais, incolore, inodore, qui ne donne pas de fumées à l'air. Lorsqu'on chauffe cet acide vers 30—40°, il commence à répandre des vapeurs d'anhydride sulfurique, et, si la température continue à augmenter, la décomposition en anhydride sulfurique et en eau se poursuit, jusqu'à ce que 3 % environ d'anhydride soient dégagés et qu'il reste un acide bouillant à 338°, et qui renferme 1,5 % d'eau. Lorsqu'on le chauffe au rouge, l'acide sulfurique se décompose en eau, en anhydride sulfureux et en oxygène.

L'acide sulfurique est tellement avide d'eau qu'il décompose la plupart des substances organiques en leur enlevant les éléments de l'eau; c'est ainsi qu'il transforme l'alcool en éthylène, qu'il charbonne le saccharose, la cellulose, etc. Lorsqu'on ajoute 18 p. d'eau (1 molécule $\text{H}^2 \text{O}$) à 98 p. d'acide sulfurique (1 molécule $\text{H}^2 \text{SO}^4$) et que l'on refroidit le mélange à une température voisine de 0°, il se forme de gros cristaux prismatiques, qui entrent en fusion à 7°,5. Lorsqu'on fait un mélange de 2 molécules d'eau (36 p.) et de 1 molécule d'acide, le liquide s'échauffe au delà de 100°; lorsqu'il est revenu à la température ordinaire, on constate qu'il occupe un volume inférieur de 8 % à la somme des volumes des deux composants. Il résulte de ce que nous venons de dire que lorsque l'on dilue l'acide sulfurique, on doit verser l'acide en un mince filet dans la quantité d'eau voulue; si l'on versait l'eau dans l'acide, le développement de chaleur serait tellement considérable que l'eau, vaporisée subitement, projetterait l'acide hors du vase.

L'acide sulfurique est bibasique; il attaque la plupart des métaux en formant des sulfates: lorsqu'il est dilué et froid, il dégage en même temps de l'hydrogène; lorsqu'il est concentré et chaud, il dégage de l'anhydride sulfureux. La plupart des acides sont déplacés de leurs combinaisons par l'acide sulfurique.

Acide sulfurique du commerce.

Acide sulfurique anglais.

Acidum sulfuricum crudum sive anglicum.

L'acide sulfurique du commerce, dont nous venons de voir la préparation, porte aussi le nom d'acide sulfurique anglais, parce qu'il nous est arrivé d'abord d'Angleterre. C'est un liquide de consistance oléagineuse, limpide, incolore ou coloré en jaune pâle par des traces de matières organiques. Il possède une pes. spéc. de 1,830—1,833, répondant à un contenu de 92—93 % en acide de la formule H^2SO^4 . A 0°, notamment lorsqu'il est dilué d'un peu d'eau, il dépose de grands cristaux prismatiques : $\text{H}^2\text{SO}^4 + \text{H}^2\text{O}$. Cet acide est parfois fort impur : il renferme surtout du sulfate de plomb, qui se précipite très lentement, lorsqu'on ajoute de l'eau. Il peut aussi renfermer, comme altération, des acides arsénieux et arsénique, de l'acide sélénieux, de l'anhydride sulfureux, du fer, des acides nitreux et nitrique.

Essai. — Un bon acide sulfurique anglais est incolore; lorsqu'on l'évapore sur une lame de platine, il ne laisse qu'un résidu à peine perceptible. Il doit avoir la densité exigée.

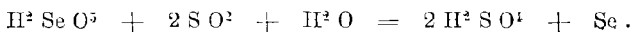
Arsenic. On dilue l'acide de 5 p. d'eau et on l'abandonne au repos, pour permettre au sulfate de plomb de se précipiter; on filtre et l'on sature le filtrat par le sulfide hydrique; il ne doit pas se former de précipité jaune de sulfure d'arsenic, même après un long repos. Dans le cas particulier qui nous occupe, cet essai est moins rigoureux que les suivants, attendu qu'il reste généralement assez de plomb en solution pour donner un précipité de sulfure de plomb, qui masque la coloration jaune du sulfure d'arsenic.

On traite l'acide sulfurique par le procédé de Bettendorf, modifié de la façon suivante: On dilue l'acide d'un égal volume d'eau, puis on y ajoute, après refroidissement, 2 p. d'une solution, saturée à froid, de chlorure stanneux, dans l'acide chlorhydrique fumant. Il ne doit pas se former de coloration rouge brun ou de flocons bruns dans l'espace de $\frac{1}{2}$ 1 heure. On obtient la solution réactif en faisant une pâte liquide au moyen de chlorure stanneux pulvérisé et d'acide chlorhydrique; on sature ce mélange par l'acide chlorhydrique gazeux et, après l'avoir laissé reposer pendant plusieurs jours, on le filtre à travers le verre filé.

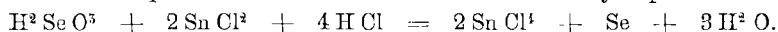
Si l'acide sulfurique renfermait du sélénium, celui-ci serait précipité, dans l'essai de Bettendorf, et pourrait donner lieu à confusion.

On peut constater la présence de l'arsenic en traitant l'acide sulfurique, étendu de 5 p. d'eau, par une petite quantité de solution d'iode et quelques fragments de zinc, dans le petit appareil (fig. 4) dont nous avons parlé ci-dessus. On peut enfin déceler l'arsenic, en même temps que l'anhydride sulfureux, au moyen d'un tube à réaction, fermé par le bouchon de Hager (fig. 3). Les deux essais s'accomplissent exactement de la façon indiquée à l'article : acide chlorhydrique (voyez p. 40 et suiv.).

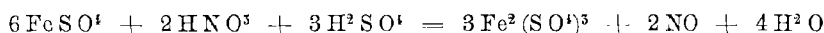
Sélénium. On étend l'acide sulfurique de 2 vol. d'eau et l'on divise la liqueur en deux portions; on ajoute à la première $\frac{1}{2}$ vol. de solution d'anhydride sulfureux, on la chauffe très légèrement, puis on l'abandonne au repos pendant assez longtemps. La présence du sélénium se manifesterait par la coloration rouge que prendrait la liqueur :



La seconde portion ne doit pas non plus se colorer en rouge, lorsqu'on la chauffe avec un peu de chlorure stanneux en solution chlorhydrique :



Acides nitreux et nitrique, bioxyde d'azote. On introduit dans un tube à réaction, 2—3 c.c. d'acide sulfurique concentré, puis un égal volume de solution concentrée de sulfate ferreux, de façon que les liquides se superposent sans se mélanger. Lorsque l'acide renferme des combinaisons nitrées, il se forme une zone rosée ou brune, à la surface de contact des deux couches. La coloration provient de la dissolution du bioxyde d'azote formé par la décomposition des acides nitreux et nitrique, dans le sel ferrique produit par l'oxydation du sulfate ferreux :



Si l'acide sulfurique renfermait de l'acide sélénieux, il se produirait une coloration rougeâtre à la zone de séparation; mais lorsqu'on dilue le mélange, il ne tarde pas à se former un précipité rouge au fond du tube (sélénium réduit).

On chauffe 5—6 c.c. d'acide sulfurique concentré avec quelques gouttes de solution d'indigo; en présence des produits nitrés, la solution est décolorée. Enfin, l'acide sulfurique dilué de 5 fois son vol. d'eau et additionné, après refroidissement, de 1 goutte de solution de permanganate potassique, prend une coloration rose qui doit se maintenir pendant quelque temps; elle disparaîtrait instantanément si l'acide sulfurique renfermait des produits nitrés ou de l'anhydride sulfureux.

L'essai suivant est caractéristique et en même temps d'une exécution facile. On ajoute un cristal incolore de phénol à quelques c.c. d'acide sulfurique concentré; le cristal nage d'abord à la surface de l'acide puis finit par se dissoudre. Lorsque l'acide renferme des acides nitreux ou nitrique, il prend une coloration brune, rouge, verte, variant avec les quantités de ces acides, mais toujours foncée (Hager).

Acide chlorhydrique. L'acide sulfurique dilué de 20 fois son vol. d'eau, ne doit pas donner de trouble ou de précipité blanc, lorsqu'on le traite par 1 goutte de solution de nitrate argentique.

Métaux. L'acide sulfurique étendu de 20 fois son vol. d'eau, ne doit pas donner de précipité lorsqu'on le sature par le sulfide hydrique. La liqueur saturée par l'ammoniaque ne doit pas être modifiée par l'addition de sulfhydrate ammoniac.

On additionne l'acide sulfurique de 5 fois son vol. d'alcool concentré et on l'abandonne au repos. Un précipité qui se formerait dans ces conditions indiquerait la présence, dans l'acide sulfurique, de sulfate de plomb, ou bien de sulfates alcalins ou alcalino-terreux, etc., que l'on aurait ajoutés pour augmenter la densité.

Acide sulfurique pur.

Acidum sulfuricum purum, sive rectificatum.

Préparation. — Cet acide est fourni par le commerce dans un état de pureté généralement satisfaisant. Dans les laboratoires, on le prépare par la distillation d'un acide commercial de bonne qualité. L'acide du commerce renferme du sulfate de plomb, et parfois aussi de l'arsenic, des produits nitrés et de l'acide sulfureux. Le sulfate de plomb fait partie du résidu de la distillation; toutefois, il présente le grave inconvénient de se précipiter pendant l'opération en provoquant, dans le liquide, des soubresauts qui peuvent amener la rupture de la cornue; aussi, ne doit-on jamais pousser la distillation trop avant lorsque l'on purifie de l'acide sulfurique.

Pour débarrasser l'acide de l'arsenic, on peut l'étendre de 2 fois son vol. d'eau, et sursaturer le mélange par le sulfide hydrique, pendant qu'il est encore chaud. Lorsqu'il est refroidi, on le sature de nouveau par le même gaz, puis on l'abandonne au repos, pendant 1—2 jours, dans un endroit tiède; l'arsenic se précipite à l'état de sulfure : $\text{As}^2 \text{S}^3$. Après ce temps, on filtre l'acide à travers la poudre de verre ou le verre filé et on le chauffe, dans une cornue, jusqu'à ce que l'on ait recueilli à la distillation une quantité de liquide égale à celle de l'eau que l'on a ajoutée pour diluer. Au lieu de saturer l'acide de sulfide hydrique, on peut l'additionner du $\frac{1}{500}$ de son poids de sulfure barytique et, pour le reste, le traiter comme nous venons de l'indiquer.

Pour éviter la dilution et l'emploi du sulfide hydrique, on peut aussi ajouter à l'acide sulfurique concentré, un peu de chlorure de plomb, de chlorure sodique ou de chlorure barytique, et le chauffer à la température d'environ 150° ; les vapeurs d'acide chlorhydrique qui se dégagent, entraînent l'arsenic à l'état de chlorure : As Cl^3 ; toutefois, le procédé qui consiste à traiter l'acide par le sulfide hydrique, est celui qui amène le plus sûrement l'expulsion de l'arsenic.

Si l'acide que l'on veut distiller renfermait de l'anhydride sulfureux, on l'additionnerait de $\frac{1}{20}$ % de permanganate potassique, qui oxyde cet anhydride et le transforme en acide sulfurique. Enfin, s'il était altéré par des produits nitrés, on introduirait dans la cornue, avant de procéder à la distillation, $\frac{1}{20}$ % de sulfate ammonique; sous l'influence de la chaleur, ce dernier sel décompose les combinaisons nitrées en dégageant de l'azote (Pelouze) :



L'acide sulfurique ayant été débarrassé de l'arsenic et des autres combinaisons volatiles qu'il renfermait, peut être soumis à la distillation.

On choisit attentivement une cornue en verre mince, d'épaisseur aussi régulière que possible; elle ne doit pas être tubulée, car la température de la distillation étant très élevée, il se produirait à la soudure de la tubulure des irrégularités de dilatation qui amèneraient inévitablement la rupture de l'appareil. On dispose la cornue de façon à ce qu'elle présente son col dressé verticalement, puis on introduit l'acide à distiller, au moyen d'un entonnoir, dont la douille allongée pénètre jusque dans la panse de la cornue, en traversant le col. Pour remédier autant que possible aux soubresauts, on introduit dans la cornue quelques fragments de platine, de quartz, de silex ou même un tube à réaction ouvert aux deux extrémités; cela fait, on place la cornue dans un bain de sable disposé de telle façon que la couche de sable qui sépare la cornue du foyer, soit beaucoup plus épaisse sous la cornue que latéralement. Autant que possible, on chauffe circulairement le bain de sable; enfin, l'on recouvre la cornue d'un chapeau qui la préserve des brusques variations de température et qui empêche que les vapeurs se condensent dans le dôme.

On chauffe alors avec précaution le bain de sable; il passe d'abord à la distillation un acide très étendu, renfermant l'eau que contenait l'acide sulfurique, et les produits nitrés qui n'auraient pas été décomposés; lorsque $\frac{1}{10}$ du liquide est distillé, on change le récipient et on recueille comme acide sulfurique pur, les $\frac{6}{10}$ environ de l'acide soumis à la purification. On doit éviter de pousser la distillation trop avant, à cause des soubresauts produits par le sulfate de plomb qui se dépose.

L'acide sulfurique rectifié est un liquide de consistance oléagineuse, incolore, inodore, entrant en ébullition vers 340° , d'une pes. spéc. de 1,810, répondant à 99 % environ d'acide de la formule : $\text{H}^2 \text{SO}^4$. Il est très hygroscopique, mais il ne donne pas de fumées à l'air.

Essai. — L'acide sulfurique distillé doit posséder la pes. spéc. exigée; il doit se volatiliser sans résidu et rester incolore et inodore, même lorsqu'on le chauffe au bain-marie. Les autres essais s'accomplissent comme pour l'acide précédent.

Usages. — L'acide sulfurique ne se donne à l'intérieur que sous forme d'acide dilué. Il entre dans la composition de l'eau de Rabel et de l'élixir acide de Haller. A l'extérieur, il a parfois été employé comme caustique. Son usage est fréquent dans les arts et dans l'industrie.

Acide sulfurique dilué. C'est un mélange de 1 p. d'acide sulfurique pur et de 5 p. d'eau distillée (pharmac. belge). Il constitue un liquide incolore, d'une pes. spéc. de 1,110—1,120.

Tableau indiquant le contenu en acide sulfurique : H^2SO^4 , ou en anhydride : SO^3 , d'une solution d'acide, d'une pes. spéc. déterminée. Température : 17°,5 (Hager).

H^2SO^4	PES. SPÉC.	SO^3	H^2SO^4	PES. SPÉC.	SO^3	H^2SO^4	PES. SPÉC.	SO^3
100	1.841	81.6	66	1.565	53.8	32	1.238	26.1
99	1.840	80.8	65	1.554	53.0	31	1.230	25.3
98	1.838	80.0	64	1.542	52.2	30	1.222	24.5
97	1.837	79.2	63	1.531	51.4	29	1.214	23.6
96	1.836	78.3	62	1.520	50.6	28	1.205	22.8
95	1.835	77.5	61	1.509	49.8	27	1.197	22.0
94	1.834	76.7	60	1.498	49.0	26	1.189	21.2
93	1.833	75.9	59	1.487	48.1	25	1.181	20.4
92	1.829	75.1	58	1.477	47.3	24	1.173	19.6
91	1.825	74.3	57	1.466	46.5	23	1.166	18.7
90	1.820	73.4	56	1.456	45.7	22	1.158	17.9
89	1.814	72.6	55	1.445	44.9	21	1.150	17.1
88	1.807	71.8	54	1.435	44.0	20	1.143	16.3
87	1.800	71.0	53	1.425	43.2	19	1.135	15.5
86	1.792	70.1	52	1.415	42.4	18	1.128	14.7
85	1.784	69.4	51	1.405	41.6	17	1.120	13.8
84	1.775	68.5	50	1.395	40.8	16	1.112	13.0
83	1.764	67.7	49	1.386	40.0	15	1.104	12.2
82	1.753	66.9	48	1.377	39.2	14	1.097	11.4
81	1.742	66.1	47	1.368	38.3	13	1.090	10.6
80	1.731	65.3	46	1.359	37.5	12	1.082	9.8
79	1.718	64.4	45	1.349	36.7	11	1.074	9.0
78	1.707	63.6	44	1.340	35.9	10	1.067	8.1
77	1.695	62.8	43	1.331	35.1	9	1.060	7.3
76	1.683	62.0	42	1.322	34.3	8	1.053	6.5
75	1.672	61.2	41	1.313	33.4	7	1.046	5.7
74	1.660	60.4	40	1.304	32.6	6	1.039	4.9
73	1.648	59.6	39	1.295	31.8	5	1.032	4.1
72	1.636	58.7	38	1.287	31.0	4	1.025	3.2
71	1.624	57.9	37	1.279	30.2	3	1.019	2.4
70	1.613	57.1	36	1.270	29.4	2	1.012	1.6
69	1.601	56.3	35	1.262	28.5	1	1.006	0.8
68	1.589	55.5	34	1.254	27.7	0,5	1.003	0.4
67	1.577	54.7	33	1.245	26.9	0	0.000	0

Pour chaque degré de température au delà ou en deçà de 17°,5, la pes. spéc. de l'acide sulfurique diminue ou augmente dans la proportion suivante :

		pour l'acide sulfurique de 86—100 ^o / _o , d'environ 0,0014	
"	"	75—85 ^o / _o , "	0,0012
"	"	40—74 ^o / _o , "	0,0010
"	"	30—39 ^o / _o , "	0,00075
"	"	20—29 ^o / _o , "	0,00045
"	"	10—19 ^o / _o , "	0,00027

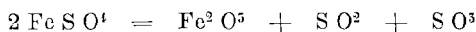
Acide sulfurique fumant.

Acide sulfurique de Nordhausen.

Acidum sulfuricum fumans, acidum sulfuricum Nordhusianum.

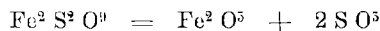
Son nom lui vient de la ville de Nordhausen, dans les environs d'Erfurt, où on le préparait autrefois.

Préparation. — On peut obtenir l'acide sulfurique fumant, en chauffant fortement le sulfate ferreux anhydre dans des cornues de grès; le sel se décompose en donnant de l'anhydride sulfureux, de l'anhydride sulfurique, et en laissant, comme résidu, de l'oxyde ferrique (*calcothar vitrioli*) :



On fait passer les vapeurs qui se dégagent dans de l'acide sulfurique anglais, qui dissout l'anhydride sulfurique seul.

Ce mode de préparation cause une grande déperdition de soufre, à l'état d'anhydride sulfureux. Actuellement, on soumet le sulfate ferreux déshydraté à un léger grillage, afin de le transformer aussi complètement que possible en sulfate ferrique basique. Par la distillation, celui-ci ne dégage que de l'anhydride sulfurique :



Propriétés. — L'acide sulfurique fumant est un liquide épais, plus ou moins coloré par des substances organiques, qui répand à l'air d'épaisses fumées d'anhydride sulfurique; cette propriété le distingue de l'acide sulfurique anglais. Il peut atteindre la pes. spéc. de 1,900, lorsqu'il est très concentré; mais l'acide du commerce ne possède habituellement qu'une densité de 1,855—1,865, représentant un acide sulfurique contenant 12—17 % d'anhydride. Lorsqu'on le chauffe à la température de 40—50° dans un appareil distillatoire, il dégage son anhydride sulfurique, qui se condense dans le récipient sous forme de cristaux aciculaires, possédant l'éclat satiné de l'asbeste. A 0°, l'acide sulfurique fumant abandonne de grands cristaux incolores d'acide pyrosulfurique ou disulfurique : $\text{H}^2 \text{S}^2 \text{O}^7$. On peut donc considérer l'acide de Nordhausen comme de l'acide sulfurique ordinaire, renfermant de l'acide disulfurique en quantité variable. A son tour, ce dernier acide représente 1 molécule d'acide sulfurique unie à 1 molécule d'anhydride : $\text{H}^2 \text{SO}^4 + \text{SO}^3$, ou bien 2 molécules d'acide sulfurique ayant perdu 1 molécule d'eau : $2 \text{H}^2 \text{SO}^4 - \text{H}^2 \text{O} = \text{H}^2 \text{S}^2 \text{O}^7$.

Essai. — L'acide sulfurique fumant doit posséder la pes. spéc. que nous

avons indiquée; il doit répandre d'abondantes fumées à l'air; lorsqu'on le chauffe sur la lame de platine, il ne doit laisser qu'un résidu insignifiant. On peut déceler l'arsenic en traitant l'acide, dilué d'eau, par le sulfide hydrique; toutefois, comme il renferme souvent de l'anhydride sulfureux, on devra, au préalable, expulser cet anhydride en chauffant l'acide soumis à l'essai.

Acide sulfurique solide, acide pyrosulfurique : $\text{H}^2\text{S}^2\text{O}^7$. Ce produit nous arrive depuis quelque temps sous forme d'une masse cristalline. A la température ordinaire et en l'absence d'humidité, il n'attaque pas les métaux lourds; aussil'expédie-t-on dans des caisses en fer blanc soudées. L'acide importé d'Angleterre renferme environ 60 p. d'acide : H^2SO^4 et 40 p. d'anhydride : SO^5 ; c'est donc, en réalité, de l'acide pyrosulfurique.

On fabrique en Allemagne un produit également solide, qui se compose de 97—98 % d'anhydride sulfurique et de 2—3 % seulement d'acide : H^2SO^4 .

Détermination qualitative de l'acide sulfurique et de ses combinaisons. L'acide sulfurique libre, concentré, se reconnaît facilement aux caractères que nous avons énumérés : densité, carbonisation du sucre, dégagement d'anhydride sulfureux au contact du cuivre, etc. Lorsqu'il est à l'état dilué, on évapore sa solution, après y avoir ajouté un grain de sucre; la liqueur noircit rapidement. Les sulfates solubles se reconnaissent au précipité qu'ils donnent lorsqu'on les traite par un sel barytique en solution chlorhydrique ou nitrique. Ce précipité, qui est du sulfate barytique : BaSO^4 , est blanc, lourd, insoluble dans les acides.

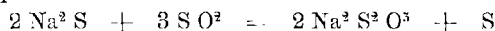
Lorsqu'on les fond avec 3—4 p. de carbonate sodique anhydre, les sulfates insolubles dans l'eau et dans les acides donnent lieu à une double décomposition; il se forme un carbonate insoluble et du sulfate sodique, que l'on peut enlever par l'eau; la solution filtrée, acidulée par l'acide chlorhydrique et traitée par le chlorure barytique, donne un précipité blanc de sulfate barytique.

Détermination quantitative. On dose l'acide sulfurique à l'état de sulfate barytique (voyez p. 17). A cet effet, on acidule la solution renfermant l'acide sulfurique ou le sulfate, par l'acide chlorhydrique et on la traite par un excès de chlorure barytique. Si la liqueur soumise à l'essai renfermait de l'acide nitrique, on en précipiterait l'acide sulfurique par le nitrate barytique; mais, dans ce dernier cas, après avoir chauffé le sulfate barytique au rouge, on le traiterait par l'acide chlorhydrique, puis on le laverait à l'eau distillée; de cette façon, on le débarrasserait d'un peu de nitrate barytique, qui est toujours précipité avec le sulfate et qu'on ne peut enlever même par des lavages réitérés à l'eau bouillante.

Acide hyposulfureux ou dithionique : $\text{H}^2\text{S}^2\text{O}^3$. Il n'est connu qu'à l'état de sel et notamment à l'état d'hyposulfite sodique : $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3 + 5\text{H}^2\text{O}$. On obtient ce dernier sel en faisant bouillir le sulfite sodique avec du soufre :



Ou bien en faisant passer un courant d'anhydride sulfureux dans une solution de sulfure sodique :



Enfin, il s'en produit encore lorsqu'on chauffe une solution d'hydrate sodique avec du soufre (voyez p. 65).

Sous l'influence des acides, les hyposulfites dégagent de l'anhydride sulfureux en précipitant du soufre; cette propriété les caractérise; de plus, ils précipitent les solutions plombiques, argentiques et mercuriques, en formant des hyposulfites métalliques, blancs, qui se dissolvent dans un excès d'hyposulfite alcalin en formant des sels doubles. A la longue ou par l'ébullition, les solutions des sels doubles se transforment en sulfate et en un sulfure métallique qui se précipite.

Azote, N = 14.

Nitrogène.

Nitrogenium.

Historique. — En 1772, Rutherford reconnut qu'une partie des gaz dont se compose l'air est incapable d'entretenir la combustion et la respiration. Scheele et Lavoisier découvrirent que l'air se composait d'oxygène et d'un gaz particulier qu'ils nommèrent azote (α privatif et ζωῆ, vie). Chaptal l'appela nitrogène (générateur de nitre), d'où lui est venu son nom de *Nitrogenium* et le symbole qui sert à le désigner : N.

État naturel. — L'air renferme 77 % d'azote en volume et 79 % en poids. A l'état combiné, l'azote existe dans la nature sous forme de nitrate, de nitrite, d'ammoniaque ou de sel ammonique. Il entre dans la constitution d'un grand nombre de matières végétales et surtout de matières animales.

Préparation. — On obtient l'azote : 1° En privant un volume d'air déterminé, de son oxygène : on fait flotter, sur l'eau d'une cuve, une petite capsule en porcelaine renfermant un morceau de phosphore; on enflamme celui-ci et l'on recouvre rapidement la capsule d'une cloche remplie d'air. Le phosphore absorbe l'oxygène de l'air, en se transformant en anhydride phosphorique, très avide d'eau, qui se dissout rapidement dans le liquide entourant la capsule. Quand la combustion du phosphore est terminée, la cloche se trouve remplie aux $\frac{4}{5}$ d'un gaz incolore, qui est l'azote.

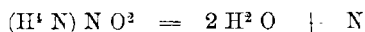
2° En faisant passer de l'air dans une solution alcaline d'acide pyrogallique, qui lui enlève son oxygène.

3° En faisant arriver sur des rognures de cuivre chauffées au rouge, de l'air que l'on a débarrassé de l'anhydride carbonique et de l'humidité qu'il contenait, en lui faisant traverser une solution d'hydrate potassique, puis de l'acide sulfurique concentré.

4° En dirigeant du chlore dans de l'ammoniaque en grand excès; si le chlore était employé en excès il se formerait du chlorure d'azote, composé détonnant, dangereux.



4° Enfin, en faisant bouillir une solution concentrée de nitrite ammonique, ou bien un mélange de nitrite potassique et de chlorure ammonique en solution :



Propriétés. - L'azote est un gaz incolore, inodore, insipide, incombustible, que l'on peut condenser en un liquide, sous une très forte pression et par un abaissement considérable de température. Sa pes. spéc. est de 0,97137 par rapport à l'air et de 14, par rapport à l'hydrogène. A 0° et sous la pression moyenne, un litre d'azote pèse 1,256167 g. Il est très peu soluble dans l'eau; il est un peu plus soluble dans l'alcool. A la température ordinaire, il ne s'unit à aucun des autres éléments; au rouge, et sous l'influence de l'étincelle électrique,

il se combine avec quelques-uns d'entre eux (silicium, titane, bore). Par voie indirecte, il forme de nombreuses combinaisons (ammoniaque, acide nitreux, acide nitrique, etc.). L'azote peut être triatomique ou pentatomique.

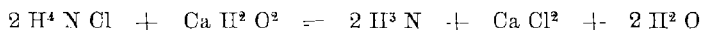
Ammoniaque, $H^3 N = 17$.

Ammonum, ammoniacum.

Historique. — L'ammoniaque (de $\alpha\mu\mu\omicron\varsigma$, sable ; on trouvait surtout le sel ammoniac dans les sables de la Cyrénaïque) paraît avoir été connue de Boyle, au xvii^e siècle. Vers le milieu du siècle dernier, Black l'obtint en traitant un sel ammonique par la chaux. En 1774, Priestley la prépara à l'état de pureté et lui donna le nom d'air alcalin, qui fut changé plus tard en celui d'alcali volatil. Sa composition fut déterminée par Berthollet.

État naturel. — L'ammoniaque se rencontre dans les produits de la décomposition putride; elle existe à l'état combiné dans l'air, dans l'eau, etc., sous forme de nitrate, de nitrite et de sel ammonique.

Préparation. — On prépare aisément le gaz ammoniac en chauffant dans une cornue ou dans un ballon en verre, un mélange de 1 p. de chlorure ammonique et de 2 p. de chaux que l'on a préalablement transformées en hydrate par un peu d'eau; on déshydrate le gaz en lui faisant traverser un flacon rempli de fragments de chaux vive, puis on le reçoit dans des éprouvettes, sur la cuve à mercure :

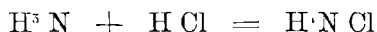


Il se forme encore de l'ammoniaque, lorsqu'on fait réagir l'hydrogène naissant sur les nitrates et les nitrites, lorsqu'on soumet à la distillation sèche les substances organiques azotées, enfin lorsqu'on fait passer l'étincelle électrique à travers un mélange d'azote et d'hydrogène.

Propriétés. — Le gaz ammoniac est incolore, il possède une odeur forte, suffocante, et se condense sous une pression de 6—7 atmosphères, ou à la température de -40° , en un liquide léger, mobile, qui se solidifie en cristaux, à la température de -75° . Sa pes. spéc. est de 0,5895 par rapport à l'air et de 8,5 par rapport à l'hydrogène. A 0° et sous la pression de 760 mm., un litre d'ammoniaque pèse 0,76271 g. Le gaz ammoniac brûle dans une atmosphère d'oxygène, en donnant une flamme verte. Il se dissout en très grande quantité dans l'eau, en formant une liqueur (ammoniaque liquide), qui possède les mêmes propriétés que le gaz : l'eau à 0° absorbe 1050 fois son vol. d'ammoniaque et la solution ainsi obtenue possède une pes. spéc. de 0,870 et renferme 47 % d'ammoniaque gazeuse. Lorsque la température augmente, la solubilité du gaz diminue, et à 15° , l'eau n'en absorbe plus que 727 fois son vol., à 20° , 654 fois son vol.; lorsqu'on soumet la liqueur à l'ébullition, l'ammoniaque se dégage. Quand on fait passer

un courant d'air rapide dans une solution concentrée d'ammoniaque, le gaz ammoniac se dégage avec une telle vivacité que la température du liquide peut s'abaisser jusqu'au point de congélation du mercure : -34° . L'ammoniaque ramène au bleu un papier de tournesol rougi, et répand, au contact des vapeurs d'acide chlorhydrique, des fumées blanches, épaisses, dues à la formation du chlorure ammonique : $H^1 N Cl$.

En présence des acides, l'ammoniaque forme des sels qui ont la plus grande analogie avec les sels alcalins; ces combinaisons se forment par addition directe de l'acide à la base :



Dans ces combinaisons, l'azote joue le rôle d'un élément pentatomique.

Détermination qualitative de l'ammoniaque. L'ammoniaque libre est décelée par son odeur caractéristique, par son action sur le papier rouge de tournesol mouillé, par les fumées blanches qu'elle donne au contact d'un agitateur trempé dans l'acide chlorhydrique; enfin, elle colore en noir un papier imbibé d'une solution neutre de nitrate mercurieux, en formant de l'oxyde mercurieux. On décele de petites quantités d'ammoniaque au moyen du réactif de Nessler ou du réactif de Bohlig (voyez p. 11).

Détermination quantitative. 1^o Par pesée. Pour doser l'ammoniaque on se sert d'un appareil composé d'un petit ballon auquel font suite deux matras

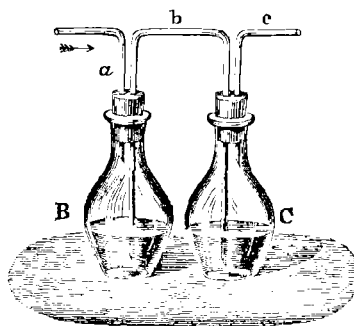
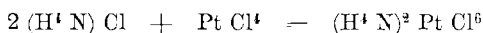


Fig. 7.

B et *C*, également de petite dimension, renfermant chacun 1 g. environ d'acide chlorhydrique dilué d'eau. Après s'être assuré que l'appareil fermé hermétiquement, en aspirant par le tube *c* (fig. 7), on remplit au $\frac{1}{3}$ le ballon d'une solution diluée d'hydrate sodique, puis on pèse 0,5—1 g. de la combinaison ammoniacale à doser, dans un très petit tube à réaction que l'on introduit dans le ballon; on bouche immédiatement celui-ci et on l'agite modérément afin d'entraîner la substance au dehors du tube. Le ballon est fermé par un bouchon en caoutchouc, percé d'une seule ouverture destinée à livrer passage au tube de dégagement qui conduit l'ammoniaque dans les matras. La disposition des tubes, dans ces derniers, est particulière (fig. 7): le tube abducteur *a* ne plonge pas dans l'acide du premier matras; au contraire, les deux extrémités du tube *b* qui relie les flacons plongent assez profondément dans le liquide acide. Par suite de cette disposition, il se produit dans le matras *B* une pression qui favorise l'absorption de l'ammoniaque; l'acide du second matras *C* absorbe les traces d'ammoniaque qui s'échapperaient du premier.

On chauffe le ballon jusqu'à ce que la moitié au moins de son contenu ait passé à la distillation, on recueille la solution de chlorure ammonique que renferment les deux matras, et on la traite par un excès de chlorure platinique, on

évapore le liquide à siccité, au bain-marie, puis on délaie le résidu dans un mélange de 3 p. d'alcool absolu et 21 p. d'éther; on jette le tout sur un filtre et on lave avec l'alcool éthéré. Celui-ci enlève l'excès de chlorure platinique sans dissoudre le chloroplatinate ammonique. On dessèche le produit dans le filtre, et on l'incinère pour le transformer en platine; on chauffe modérément, en recouvrant le creuset, jusqu'à ce que le chlorure ammonique soit volatilisé, on chauffe ensuite pendant $\frac{1}{2}$ heure à l'air libre; la dessiccation est terminée lorsque deux pesées successives donnent un poids constant :



La quantité d'ammoniaque contenue dans la combinaison soumise à l'essai est donnée par la proportion :

$$\text{Pt} : 2 \text{H}^3 \text{N} = \text{la quantité trouvée de Pt} : x$$

$$194,4 \quad 34$$

2° Volumétriquement. Au lieu de transformer l'ammoniaque en chlorure et de le doser par pesée, on peut placer dans les matras *B* et *C* (fig. 7) une quantité déterminée de solution titrée d'acide sulfurique et doser l'acide en excès au moyen d'une solution titrée d'alcali. Pour cela, deux liqueurs sont nécessaires : une solution alcaline : nous employons la liqueur titrée de baryte, dont nous avons donné la préparation à la page 23; et une solution acide que nous obtenons en dissolvant dans 1 litre d'eau, 40 g. environ d'acide sulfurique pur. Pour déterminer son titre par rapport à la liqueur de baryte, on prélève exactement 10 c.c. de la solution refroidie, on les additionne de quelques gouttes de solution de tournesol, puis on fait arriver la liqueur d'eau de baryte d'une burette graduée, jusqu'à ce que le tournesol, qui a viré au rouge sous l'influence de l'acide sulfurique, ait pris une teinte violacée. Admettons que nous ayons dû ajouter 66 c.c. de liqueur barytique pour neutraliser les 10 c.c. de solution sulfurique, chaque c.c. de cette dernière solution répondra à 6,6 c.c. d'eau de baryte.

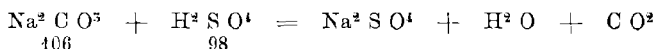
Il reste encore à déterminer le titre de l'acide, par rapport à une quantité donnée d'un sel bien défini, pour que l'on puisse fixer exactement la quantité d'acide de la formule $\text{H}^2 \text{S O}^4$ qu'il renferme par c.c. A cet effet, on chauffe au rouge 1 g. environ de carbonate sodique anhydre, chimiquement pur; on le laisse refroidir dans l'exciccateur, on le pèse exactement, puis on le dissout dans une petite quantité d'eau à laquelle on a ajouté quelques gouttes de solution de tournesol. On fait arriver alors la solution sulfurique d'une burette graduée jusqu'à ce que la couleur bleue de la liqueur soit devenue franchement rouge, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il y ait un excès d'acide.

On chauffe pour chasser l'anhydride carbonique, et lorsque la liqueur est refroidie, on dose l'excès d'acide ajouté, au moyen de la solution titrée de baryte. En soustrayant cet excès du nombre de c.c. d'acide ajouté d'abord, on obtient le nombre de c.c. de solution sulfurique qui ont été employés à la neutralisation du carbonate sodique. Admettons, par exemple, que nous ayons mis en solution 0,951 g. de carbonate sodique sec, que nous ayons ajouté 24 c.c. de liqueur sulfurique et que nous ayons employé 13,5 c.c. d'eau de baryte pour neutraliser l'excès d'acide; comme 6,6 c.c. d'eau de baryte neutralisent 1 c.c. de solution acide, nous posons :

$$6,6 : 1 = 13,5 : x ; \quad x = 2,0454$$

C'est-à-dire que nous avons employé en trop 2,0454 c.c. de solution sulfurique; en conséquence, la quantité de cette solution qui a neutralisé 0,951 g. de carbonate sodique, est de $24 - 2,0454 = 21,9546$ c.c.

Mais 106 g. de carbonate sodique sont neutralisés par 98 g. d'acide sulfurique, comme l'indique la formule suivante :



Donc, 0,951 g. de carbonate sodique neutraliseront 0,87923 g. d'acide sulfurique; en effet :

$$106 : 98 = 0,951 : x; \quad x = 0,87923$$

Cette quantité de 0,87923 est précisément celle qui est contenue dans les 21,9546 c.c. de liqueur sulfurique. Par conséquent, 1 c.c. de cette liqueur répond à 0,87923 : 21,9546, ou à 0,04005 g. d'acide sulfurique : H^2SO^4 .

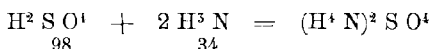
Pour déterminer maintenant le contenu d'une substance en ammoniacque, on procède comme dans le dosage par pesée, avec cette différence que l'on introduit dans les matras *B* et *C* une quantité exactement mesurée de solution sulfurique, 25 c.c. par exemple. Quand l'opération est terminée, on enlève le contenu des matras, en ayant soin de rincer les vases et les tubes; on colore la liqueur par le tournesol et l'on détermine par la solution barytique le nombre de c.c. employé en excès. Ce nombre, retranché de 25, fournit un reste qui représente le nombre de c.c. de solution sulfurique employé à la neutralisation de l'ammoniacque.

Admettons qu'il ait fallu employer 80,5 c.c. de liqueur barytique pour fixer l'excès d'acide; comme 6,6 c.c. de liqueur barytique répondent à 1 c.c. de solution acide, ou à 0,04005 g. d'acide H^2SO^4 :

80,5 c.c. de liqueur de baryte répondront à 0,337 g. d'acide sulfurique : H^2SO^4 . En effet :

$$6,6 : 0,04005 = 80,5 : x; \quad x = 0,337$$

Comme les 25 c.c. employés contiennent $25 \times 0,04005$ ou 1,00125 g. d'acide sulfurique, et comme, d'autre part, 98 p. de cet acide répondent à 34 p. d'ammoniacque : H^3N :



1,00125 g. de cet acide correspondra à 0,3474 d'ammoniacque :

$$98 : 34 = 1,00125 : x; \quad x = 0,3474$$

La quantité de substance soumise au dosage renfermait 0,3474 d'ammoniacque : H^3N .

Air atmosphérique.

Historique. — C'est Lavoisier qui détermina, en 1775, la composition de l'air atmosphérique, en le chauffant au contact du mercure, à une température voisine de l'ébullition du métal. Le mercure se transformait en oxyde mercurique, en s'unissant à l'oxygène de l'air. La diminution de volume de l'air était approximativement de $\frac{1}{6}$ du volume primitif. En chauffant l'oxyde mercurique, Lavoisier obtint un gaz qui, par son mélange avec l'azote isolé dans la première expérience, reconstituait un gaz possédant toutes les propriétés de l'air atmosphérique.

Propriétés. -- L'air, c'est-à-dire l'enveloppe gazeuse qui entoure notre globe, est essentiellement un mélange d'oxygène et d'azote dans la proportion de 21 % d'oxygène et de 79 % d'azote, en volume, ou, en poids, de 23 % d'oxygène et de 77 % d'azote. Ces chiffres ne sont qu'approximatifs, l'air renfermant encore un peu de vapeur d'eau,

4—6 dix-millièmes d'anhydride carbonique en volume, ainsi que des traces de carbonate, de nitrate et de nitrite ammoniques, de chlorure sodique, etc. La quantité de vapeur d'eau contenue dans l'air varie notablement suivant la saison, la température, l'altitude, etc.; il en est de même de l'anhydride carbonique, qui existe dans l'air en quantité plus considérable au voisinage des endroits habités, que dans les contrées où la végétation est très développée et la population peu dense. L'air renferme enfin des poussières inorganiques et organiques, des germes organisés : ferments, bactéries, qui, lorsqu'ils rencontrent un milieu favorable à leur développement, produisent des fermentations et des putréfactions.

L'air est un mélange et non une combinaison d'azote et d'oxygène; en effet, les proportions des deux constituants ne répondent à aucune combinaison définie; de plus, lorsqu'on agite l'air avec de l'eau, celle-ci dissout l'oxygène et l'azote, en proportion tout autre que celle dans laquelle ces éléments sont réunis pour former l'air.

L'air atmosphérique est transparent, invisible, inodore, insipide, compressible, élastique; sa pes. spéc. est de 1,43, par rapport à l'hydrogène; il est 773 fois plus léger que l'eau. A 0° et sous une pression de 760 mm., 1 litre d'air pèse 1,2932 g.

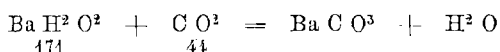
ANALYSE DE L'AIR.

Eau et anhydride carbonique. Pour doser l'eau et l'anhydride carbonique de l'air, on fait passer lentement, au moyen d'un aspirateur, un volume d'air connu, à travers des tubes en U, remplis, les uns de fragments de verre mouillés d'acide sulfurique concentré, les autres de fragments d'hydrate de chaux humide ou de pierre ponce imbibée d'hydrate potassique (*). L'aspirateur est un vase en zinc, d'une capacité de 50—100 litres, muni à sa partie inférieure d'un robinet par lequel on recueille l'eau qui s'écoule en produisant l'aspiration; il porte à sa partie supérieure 2 tubulures, par l'une desquelles on introduit un thermomètre, plongeant jusqu'au milieu de l'aspirateur; l'autre tubulure est en communication avec les tubes en U. Ces derniers sont au nombre de 6, reliés entre eux par de petits manchons en caoutchouc; les deux tubes les plus éloignés de l'aspirateur sont remplis de fragments de verre mouillés d'acide sulfurique; ils sont pesés ensemble; ce sont eux qui retiennent la vapeur d'eau contenue dans l'air; les trois tubes suivants sont remplis, les deux premiers de fragments de chaux hydratée humide, qui retiennent l'anhydride carbonique, et le troisième, de morceaux de verre mouillés d'acide sulfurique, qui absorbent la vapeur d'eau entraînée des deux autres tubes par l'air aspiré. Ces trois tubes sont pesés ensemble; ils donnent la quantité d'anhydride carbonique contenue dans le volume d'air soumis à l'analyse. Enfin, un dernier tube en U, rempli de fragments de verre mouillés d'acide sulfurique, sépare les autres tubes de l'aspirateur; il n'a d'autre but que celui de retenir la vapeur d'eau qui pourrait arriver de ce dernier par diffusion. L'aspirateur étant rempli, on laisse couler l'eau, lentement, par le robinet inférieur; lorsque le vase est vide, on note la hauteur du baromètre et celle du thermomètre, puis on pèse de nouveau les tubes 1 et 2

(*) Suivant Hlasiwetz, la lessive de potasse n'absorbe pas seulement l'anhydride carbonique, mais aussi de l'oxygène, de sorte qu'il serait préférable d'employer l'hydrate calcique humide pour retenir l'anhydride carbonique.

et les tubes 3, 4 et 5. Par différence, on obtient la quantité d'eau et celle d'anhydride carbonique qu'ils ont absorbées.

On peut doser volumétriquement l'anhydride carbonique par le procédé de Pettenkofer qui fournit des résultats plus exacts que le précédent. Ce procédé consiste à faire passer un volume d'air connu dans une quantité déterminée de solution titrée de baryte, et à doser l'excès de baryte par une liqueur titrée d'acide oxalique. Nous employons ici les deux solutions dont la préparation a été donnée à la page 23. On introduit 100 c.c. de liqueur de baryte dans un tube coudé *a*, disposé de la façon indiquée dans la fig. 8; l'air amené par le tube *b* traverse, bulle à bulle, la colonne d'eau de baryte; sur le trajet du tube *d*, se trouve une boule, destinée à empêcher que la solution dont est rempli le tube *a* soit entraînée, si l'aspiration devenait trop forte, à un moment donné. Enfin, le tube *d* n'est pas directement réuni à l'aspirateur; il plonge dans un flacon laveur, contenant de l'eau de baryte, qui sert de contrôle en indiquant si l'acide carbonique a été entièrement fixé par la liqueur renfermée dans le tube *a*. L'aspirateur est réuni au tube sortant du flacon laveur. On règle l'aspiration de manière à faire passer, bulle à bulle, 50 à 100 litres d'air à travers le tube *a*, puis on verse le contenu de ce tube dans un petit flacon que l'on bouche soigneusement. Lorsque le carbonate barytique qui s'est formé aux dépens de l'anhydride carbonique de l'air, s'est entièrement déposé, on enlève, avec précaution, au moyen d'une pipette graduée, 50 c.c. du liquide limpide surnageant, et on les titre au moyen de la liqueur oxalique. En doublant le poids de baryte indiqué par la solution acide, on obtient la quantité de cette base qui s'est trouvée en excès, et en soustrayant cet excès du poids total de baryte renfermé dans les 100 c.c. que contenait le tube *a*, on obtient la quantité de baryte qui s'est unie à l'anhydride carbonique :



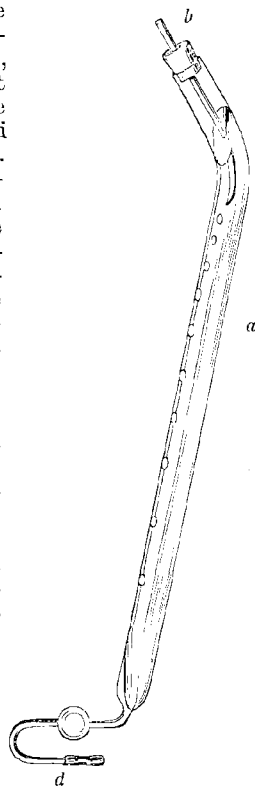
Comme 171 p. d'hydrate barytique fixent 44 p. d'anhydride carbonique, nous poserons :

171 : 44 = la quantité trouvée de Ba H² O² : *x*

Fig. 8.

Pour obtenir un dosage exact, il est nécessaire de faire les corrections suivantes : 1° réduire le volume d'air saturé d'humidité, indiqué par l'aspirateur, à ce qu'il serait s'il était sec, car c'est à l'état de siccité qu'il arrive dans l'aspirateur; 2° réduire le volume d'air sec trouvé, à ce qu'il serait sous la pression normale de 760 mm. et à la température de 0°. En effet, un gaz que l'on a recueilli sur l'eau possède un volume plus grand que si l'on avait opéré sur le mercure, parce qu'il est mélangé à une quantité de vapeur d'eau correspondant à la température, et, comme la tension de cette vapeur est une portion de la force élastique totale du volume gazeux qui fait équilibre à la pression extérieure, il en résulte que le gaz seul ne supporte pas toute cette pression. Pour avoir, par conséquent, la pression réelle à laquelle est soumis le gaz, il faut retrancher de la pression apparente la force élastique de la vapeur d'eau.

Supposons que nous ayons mesuré, au moyen de l'aspirateur, 50 litres ou 50 000 c.c. d'air, à la température de 17° et sous la pression de 755 mm. Quel serait le volume de cet air, s'il était sec et sous la pression normale de 760 mm. ?



D'après le tableau que nous donnons ci-dessous (*), la tension de la vapeur d'eau à 17° est de 14,409 mm.; l'air n'est donc pas sous la pression de 755 mm., mais sous celle de 755 - 14,409 = 740,591 mm.

Quel serait maintenant le volume occupé par les 50 litres d'air sous la pression de 760 mm.? La loi de Mariotte, suffisamment exacte dans les limites des différences de pression que l'on observe dans l'analyse, répond à cette question; elle nous dit, en effet, que les volumes des gaz sont en raison inverse des pressions qu'ils supportent. Ainsi, un gaz qui occupe 10 c.c. de vol., sous la pression de 1 atmosphère, en occupera 1, sous la pression de 10 atmosphères et 100, sous celle de $\frac{1}{10}$ d'atmosphère. Nous poserons donc, en revenant à nos chiffres :

$$760 : 740,591 = 50,000 : x; \quad x = 48,986$$

Ainsi les 50 litres d'air ramenés à l'état de siccité et sous la pression normale de 760 mm., occupent un volume de 48,986 litres.

Pour ramener ce volume de gaz à 0°, nous nous rappellerons les deux lois suivantes, suffisamment exactes pour le but que nous nous proposons : 1° tous les gaz se dilatent également entre les mêmes limites de température; 2° la dilatation d'un seul et même gaz entre les mêmes limites de température est indépendante de sa densité primitive. Ces lois ont permis de fixer un coefficient de dilatation, commun à tous les gaz, entre 0° et 100°; ce coefficient est de 0,3665; par conséquent, pour chaque degré du thermomètre centigrade, les gaz se dilatent de 0,3665 : 100, ou de 0,003665; ce chiffre répond à $\frac{1}{273}$ du vol. du gaz. Ainsi, le volume d'un gaz augmente de $\frac{1}{273}$ de son vol. primitif, pour chaque degré d'élévation de la température, et il diminue de la même quantité, pour chaque degré de température en moins. Il résulte de ce que nous venons de dire que 273 vol. d'air à 0° donnent 273 + 17 vol. à la température de 17°; nous poserons donc, en reprenant les chiffres ci-dessus :

$$(273 + 17) : 273 = 48,986 : x$$

(*) Tableau indiquant la tension de la vapeur d'eau à différentes températures.

Température en degrés centigrades.	Tension en millimètres.	Température en degrés centigrades.	Tension en millimètres.
0	4,525	21	48,503
1	4,867	22	49,675
2	5,234	23	20,909
3	5,619	24	22,211
4	6,032	25	23,582
5	6,471	26	25,026
6	6,939	27	26,547
7	7,436	28	28,148
8	7,964	29	29,832
9	8,525	30	31,602
10	9,126	31	33,464
11	9,751	32	35,419
12	10,421	33	37,473
13	11,130	34	39,630
14	11,882	35	41,893
15	12,677	36	44,268
16	13,519	37	46,758
17	14,409	38	49,368
18	15,351	39	52,103
19	16,345	40	54,969
20	17,396		

$$x = \frac{273}{290} \times \frac{48,986}{1} = 46,1144$$

En résumé, nos 50 litres d'air humide, à la température de 17°, et sous la pression de 755 mm., fournissent 46,1144 litres d'air sec, à 0°, et sous la pression normale de 760 mm.

Ces calculs faits, on cherche le poids de la quantité d'air trouvée, en sachant que 1000 c.c. d'air sec, à 0°, et sous la pression de 760 mm. pèsent 1,29366 g. Comme l'anhydride carbonique et la vapeur d'eau ont été donnés également en poids par le dosage, on peut, au moyen d'une simple proportion, déterminer la quantité de ces produits contenue dans 100 p. d'air.

Dosage de l'oxygène et de l'azote. Pour déterminer les volumes relatifs d'oxygène et d'azote que l'air renferme, on utilise la propriété que possède l'acide pyrogallique en solution alcaline d'absorber une quantité considérable d'oxygène. On remplit de l'air à analyser les $\frac{2}{3}$ d'un long tube gradué, divisé en dixièmes de c.c.; le $\frac{1}{3}$ restant est occupé par du mercure; le tube plonge dans une haute éprouvette à pied, remplie du même métal. On mesure le volume d'air, puis, au moyen d'une pipette à pointe recourbée, on introduit dans le tube, de la lessive concentrée de potasse ($\frac{1}{40}$ — $\frac{1}{30}$ du vol. de l'air); en agitant rapidement le tube dans le sens vertical, on mouille ses parois de la solution alcaline. On prépare ensuite une dissolution de 1 g. d'acide pyrogallique dans 5—6 c.c. d'eau, et on en fait passer dans le tube, au moyen d'une pipette semblable à la première, une quantité égale, en volume, à la moitié de la solution d'hydrate potassique introduite. On agite par un mouvement vertical et, quand il n'y a plus de diminution de volume, on lit sur le tube la quantité d'oxygène absorbée.

On peut encore doser l'oxygène en mélangeant l'air avec la moitié au moins de son volume d'hydrogène; l'opération s'accomplit dans un eudiomètre plongeant dans une éprouvette remplie de mercure. On fait passer l'étincelle électrique dans le mélange gazeux, tout l'oxygène qu'il contenait s'unit à un double volume d'hydrogène pour former de la vapeur d'eau. On plonge l'eudiomètre dans l'éprouvette, de façon que le niveau du mercure soit le même dans les deux vases; le volume de l'oxygène contenu dans l'air est représenté par le $\frac{1}{3}$ de la diminution de volume constatée.

L'azote forme avec l'oxygène les combinaisons suivantes :

Oxyde azoteux (protoxyde d'azote)	N ² O.
Oxyde azotique (bioxyde d'azote)	N O.
Anhydride nitreux.	N ² O ² .
Anhydride hyponitrique (peroxyde d'azote).	N O ² ou N ² O ⁴ .
Anhydride nitrique	N ² O ³ .
Acide hyponitreux.	H N O.
Acide nitreux	H N O ² .
Acide nitrique	H N O ³ .

Acide nitrique, H N O³ = 63.

Acide azotique, eau forte.

Acidum nitricum, acidum azoticum, aqua fortis.

Historique. — La première mention de l'acide nitrique est faite par Geber, au VIII^e siècle. Au XIII^e siècle, Albert le Grand en décrit

la préparation par la calcination du nitre avec l'alun. Vers la même époque, Raymond Lulle lui donna le nom d'eau forte, qu'il a conservé jusqu'à nos jours. Sa composition a été déterminée par Cavendish, en 1784, et par Gay-Lussac, en 1816.

L'acide nitrique paraît avoir été déjà connu des anciens Égyptiens. Hérapiath a constaté que les marques qui recouvrent les linceuls des momies se composent d'argent réduit, et qu'elles sont entourées d'une auréole jaunâtre, noircissant par l'ammoniaque. On retrouve ce caractère aux marques produites sur le linge par le nitrate d'argent.

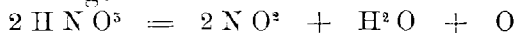
État naturel. — L'acide nitrique n'existe pas à l'état de liberté dans la nature; on le rencontre surtout en combinaison avec le potassium, le sodium, l'ammonium, le calcium et parfois aussi le magnésium.

Lorsque l'étincelle électrique traverse un mélange humide d'azote et d'oxygène, il se produit de l'acide nitrique; ce phénomène explique le fait que les pluies d'orage renferment toujours de petites quantités de produits nitrés. Il se forme également de l'acide nitrique, lorsque l'hydrogène brûle dans l'air; on peut même dire que toute oxydation ou toute combustion qui a eu lieu en présence de l'air donne naissance à du nitrite ammonique; sous l'influence de l'ozone, celui-ci s'oxyde en donnant du nitrate.

En présence des bases, l'ammoniaque se transforme facilement en nitrate et en nitrite, ce qui explique la formation du nitre, lorsque des substances azotées entrent en putréfaction au voisinage de terrains renfermant de la potasse ou de la chaux.

Préparation. — On peut obtenir l'acide nitrique absolu, de la formule : HNO_3 , par la distillation d'un mélange de 10 p. de nitrate potassique entièrement sec, avec 10 p. d'acide sulfurique, aussi concentré que possible; on refroidit fortement le récipient. Le liquide distillé est d'ordinaire coloré en jaune par de l'acide hyponitrique; pour l'en débarrasser, on doit le rectifier sur de l'acide sulfurique concentré; on le chauffe ensuite à la température de 30° — 40° , et l'on y fait passer un courant d'air sec jusqu'à ce que la décoloration soit complète.

Propriétés. — L'acide nitrique anhydre est un liquide incolore, fumant à l'air, d'une pes. spéc. de 1,55 à 15° ; il entre en ébullition à 86° et se solidifie entre -40° et -50° . Il se décompose à la lumière, en se transformant partiellement en acide hyponitrique et en prenant une coloration orangée :



L'acide nitrique abandonne facilement son oxygène; c'est donc un oxydant énergique. La quantité d'oxygène cédée et la nature des produits de la décomposition varient avec les corps soumis à l'oxydation, avec la concentration de l'acide et la température; il peut se former du protoxyde d'azote : N^2O , du bioxyde : NO , de l'anhydride nitreux : N^2O^3 , du peroxyde d'azote : N^2O^4 et même de l'azote ou

de l'ammoniaque. L'acide nitrique attaque tous les métaux, à l'exception de l'or, du platine, de l'iridium, du rhodium et du ruthénium; il convertit l'étain et l'antimoine en oxydes insolubles dans l'eau; il forme avec les autres métaux des nitrates solubles dans le même liquide.

L'acide nitrique détruit la plupart des matières colorantes d'origine organique; il colore les matières albuminoïdes, la peau par exemple, en un jaune intense, en formant de l'acide xanthoprotéique. En présence de l'acide nitrique, certaines substances abandonnent un ou plusieurs atomes d'hydrogène qui sont remplacés par un nombre correspondant de groupes NO^2 ; les composés ainsi modifiés possèdent ordinairement des propriétés très explosives—nitroglycérine, nitrocellulose —.

L'acide nitrique se dissout en toute proportion dans l'eau. Lorsqu'on soumet un acide nitrique aqueux à la distillation, on remarque les mêmes phénomènes que ceux qui se produisent dans la distillation de l'acide chlorhydrique; l'acide dilué se concentre, l'acide concentré dégage des vapeurs d'acide anhydre, jusqu'à ce qu'il reste dans la cornue un acide d'une pes. spéc. de 1,414, renfermant 68 % de HNO_3 , et qui distille à 122° .

Les sels formés par l'acide nitrique, les nitrates, sont tous solubles dans l'eau; lorsqu'on les chauffe au rouge, ils se décomposent: les nitrates alcalins, en nitrite et en oxygène; les nitrates alcalino-terreux et les nitrates métalliques, en oxyde, en peroxyde d'azote et en oxygène.

L'acide nitrique absolu, anhydre, est très rarement employé; le commerce ne fournit guère que les produits suivants qui constituent des solutions plus ou moins concentrées d'acide nitrique dans l'eau.

Acide nitrique du commerce.

Acidum nitricum crudum.

Préparation. — Dans l'industrie, on emploie généralement à la préparation de l'acide nitrique le nitrate sodique qui est d'un prix inférieur à celui du nitrate potassique, et qui, à poids égal, fournit une quantité plus considérable d'acide. On décompose le nitrate sodique au moyen de l'acide sulfurique, et, comme c'est généralement l'acide nitrique à 1,33 de pes. spéc. que l'on prépare pour le besoin des arts, on se sert, pour l'isoler, d'un acide sulfurique marquant 1,714 au densimètre. La réaction s'opère dans une chaudière en fonte, et l'on reçoit le produit de la distillation dans des bouteilles en grès, munies de deux tubulures et réunies les unes aux autres.

Propriétés. — L'acide nitrique du commerce possède généralement une pes. spéc. de 1,33 (52 % HNO_3); on en rencontre aussi de la pes. spéc. de 1,4 (65 % HNO_3); il renferme presque toujours de l'acide hyponitrique qui le colore en jaune, des acides chlorhydrique et sulfurique, du fer, du sulfate sodique, parfois aussi de l'acide iodique, qui lui a été cédé par le nitrate sodique.

Acide nitrique pur.*Acidum nitricum purum.*

Préparation. — On obtient cet acide, soit en traitant un nitrate alcalin par l'acide sulfurique concentré, soit par la rectification de l'acide du commerce; ce dernier procédé est le plus simple et le moins coûteux.

1° Au moyen du nitrate potassique. — On dispose une cornue dans un bain de sable de façon qu'elle soit entourée par une couche de sable de 2—3 centimètres d'épaisseur, et qu'elle en soit presque entièrement recouverte. On adapte au col de la cornue une allonge et un récipient, que l'on refroidit au moyen d'un courant d'eau continu; on introduit alors dans la cornue du nitrate potassique pulvérisé et une égale quantité d'acide sulfurique anglais, puis on ferme immédiatement la tubulure. Lorsque le nitrate est entièrement mouillé par l'acide sulfurique, on commence à chauffer le bain de sable et l'on examine de temps à autre les produits qui passent à la distillation; on les recueille séparément, aussi longtemps qu'ils donnent un précipité par la solution de nitrate d'argent. Les nitrates alcalins contiennent toujours des chlorures, qui, par l'action de l'acide sulfurique, donnent de l'acide chlorhydrique en même temps que le nitrate dégage de l'acide nitrique. Les deux acides, en réagissant l'un sur l'autre, donnent à la distillation du chlore et des vapeurs rouges. Quand ces dernières ont cessé de se montrer dans le ballon condensateur, on fait de nouveau l'essai du liquide par la solution de nitrate d'argent; on remplace le récipient, s'il y a lieu, et l'on recueille l'acide nitrique pur, que l'on condense dans un peu d'eau distillée :



Théoriquement, 101 p. de nitrate potassique fournissent 63 p. d'acide nitrique; en pratique, on n'en retire guère plus de 50 p., à cause du rejet des premières portions renfermant du chlore, et parce qu'on est obligé d'arrêter la distillation, lorsque le contenu de la cornue a pris une consistance oléagineuse; alors, il renferme encore de petites quantités d'acide nitrique.

2° Par distillation de l'acide du commerce. On place une cornue tubulée dans un bain de sable, on la dispose comme dans l'opération précédente, puis on la remplit aux $\frac{2}{3}$ d'acide nitrique du commerce, à 1,40 de densité. Si cet acide était altéré par de l'acide sulfurique, on ajouterait 0,5 % de nitrate potassique pulvérisé; on chauffe le bain de sable et, lorsque les vapeurs rouges qui se montrent généralement au commencement de la distillation ont disparu du col de la cornue, on essaie le distillat par la solution de nitrate d'argent; aussitôt que l'essai donne un résultat négatif, on change le récipient et l'on recueille l'acide pur, jusqu'à ce qu'il ne reste plus dans la cornue que $\frac{1}{12}$ environ de la quantité qu'on y avait introduite. Quand on condense les vapeurs dans le récipient, sans ajouter d'eau, on obtient un acide pur d'une pes. spéc. de 1,4 — 1,42, entrant en ébullition à 122°, que l'on peut diluer à volonté.

L'acide, obtenu de l'une ou de l'autre façon, renferme toujours un peu d'acide hypoazotique, qui le colore en jaune; pour l'en débarrasser, on le chauffe dans une cornue avec le $\frac{1}{5}$ de son volume d'eau distillée; il ne tarde pas à devenir incolore. L'eau ajoutée se volatilise d'abord avec un peu d'acide, jusqu'à ce que le contenu de la cornue ait atteint la pes. spéc. de 1,42.

L'acide nitrique du codex français est préparé au moyen d'acide commercial à 1,39 de densité, que l'on débarrasse de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique qu'il renferme, par le nitrate d'argent en solution et par le nitrate barytique. Après un repos de 12 heures, on décante et on soumet à la distillation, après avoir ajouté, par litre, 10 g. de dichromate potassique ou 5 g. d'urée cristallisée; par cette addition, on décompose l'anhydride hyponitrique que l'acide pourrait contenir.

Propriétés. — L'acide nitrique pur est un liquide incolore, entièrement volatil; il possède les propriétés chimiques des acides dont nous avons parlé ci-dessus. L'acide officinal de la pharmacopée belge possède une pes. spéc. de 1,33 (52,5 % d'acide HNO_3); celui du codex français, une pes. spéc. de 1,39 (63,5 % d'acide HNO_3); celui de la pharmacopée germanique, 1,185 (30 % d'acide HNO_3).

Essai. — L'acide nitrique doit s'évaporer, sans laisser de résidu, lorsqu'on le chauffe dans une capsule en platine ou en porcelaine.

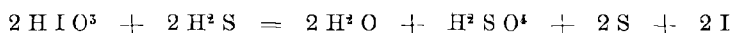
Acide sulfurique. L'acide nitrique à 1,33 pes. spéc., dilué de 10 fois son poids d'eau et additionné de solution de nitrate barytique, ne doit pas devenir opalescent dans l'espace de 5 minutes; cet essai décelé la présence de $\frac{1}{1500}$ d'acide sulfurique. Il est nécessaire de diluer fortement l'acide pour éviter que le nitrate barytique, fort peu soluble dans l'acide nitrique concentré, ne se précipite et ne donne lieu à confusion. Lorsqu'au lieu du nitrate barytique on emploie le chlorure, la sensibilité de la réaction est doublée et $\frac{1}{5000}$ d'acide sulfurique est décelé dans le même laps de temps de 5 minutes.

Chlore. L'acide nitrique dilué (1 : 10) ne doit pas se troubler lorsqu'on l'additionne de quelques gouttes de solution de nitrate d'argent.

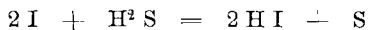
Fer. L'acide nitrique dilué (1 : 10), porté un moment à l'ébullition, ne doit pas se colorer en rose ou en rouge lorsqu'on l'additionne, après refroidissement, de sulfocyanate potassique. Il est nécessaire de faire bouillir un moment l'acide pour le débarrasser de l'anhydride hyponitrique qu'il pourrait renfermer, celui-ci donnant également une coloration rose avec le sulfocyanate potassique.

Oxydes d'azote. — On traite quelques c.c. d'acide dilué par 1 goutte de solution (1 : 1000) de permanganate potassique; il ne doit pas se produire de décoloration immédiate.

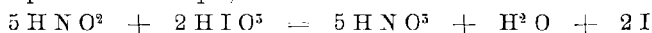
Acide iodique. On peut le déceler de différentes façons : on étend 3 c.c. d'acide nitrique de 2 fois leur volume d'eau, puis on ajoute 2 c.c. de chloroforme et l'on agite modérément. Si le chloroforme se colorait, ce serait indice d'iode libre; s'il reste incolore, on ajoute, goutte à goutte, une solution aqueuse concentrée de sulfide hydrique, en agitant après l'addition de chaque goutte; la présence de l'acide iodique serait indiquée par la coloration rose ou rouge que prendrait le chloroforme :



Il faut éviter d'ajouter un excès de sulfide hydrique qui ferait disparaître la coloration :



Au lieu d'ajouter du sulfide hydrique, on peut introduire dans l'acide nitrique un peu de limaille d'étain et chauffer modérément. Il se forme de l'acide nitreux qui décompose l'acide iodique, en mettant de l'iode en liberté :



On peut encore déceler l'acide iodique, en traitant 3 c.c. d'acide dilué (1 : 2) par quelques gouttes d'empois d'amidon; on mêle, puis on fait arriver à la surface du mélange quelques gouttes de solution de sulfide hydrique; il se forme une zone bleue à la limite des deux liquides, lorsque l'acide nitrique renferme 0,001 d'acide iodique (Biltz).

Usages. — L'acide nitrique est rarement employé à l'intérieur. Il est très usité en chimie et dans les arts.

L'acide nitrique dilué de la pharmacopée belge possède une pes. spéc. de 1,120, répondant à un contenu de 20 % en acide HNO_3 .

Tableau indiquant le contenu en acide nitrique : HNO^5 , et en anhydride nitrique : N^2O^3 , d'une solution d'acide d'une pes. spéc. déterminée. Température : $17,5^\circ$ (Hager).

N^2O^3 o/o	HNO^5 o/o	PES. SPÉC.	N^2O^3 o/o	HNO^5 o/o	PES. SPÉC.	N^2O^3 o/o	HNO^5 o/o	PES. SPÉC.
85	99,16	1.523	61,5	71,75	1.428	38	44,33	1.279
84,5	98,58	1.521	61	71,16	1.426	37,5	43,75	1.275
84	98,00	1.519	60,5	70,58	1.423	37	43,16	1.271
83,5	97,41	1.517	60	70,00	1.421	36,5	42,58	1.267
83	96,83	1.516	59,5	69,41	1.418	36	42,00	1.263
82,5	96,24	1.514	59	68,83	1.416	35,5	41,41	1.259
82	95,66	1.512	58,5	68,25	1.414	35	40,83	1.255
81,5	95,08	1.510	58	67,66	1.412	34,5	40,25	1.251
81	94,50	1.508	57,5	67,08	1.409	34	39,66	1.247
80,5	93,91	1.506	57	66,50	1.406	33,5	39,08	1.243
80	93,33	1.504	56,5	65,91	1.403	33	38,50	1.239
79,5	92,74	1.502	56	65,33	1.400	32,5	37,91	1.236
79	92,16	1.500	55,5	64,75	1.397	32	37,33	1.232
78,5	91,58	1.498	55	64,16	1.394	31,5	36,75	1.228
78	91,00	1.496	54,5	63,58	1.392	31	36,16	1.224
77,5	90,41	1.494	54	63,00	1.389	30,5	35,58	1.220
77	89,83	1.492	53,5	62,41	1.386	30	35,00	1.217
76,5	89,24	1.490	53	61,83	1.383	29,5	34,41	1.213
76	88,66	1.488	52,5	61,25	1.380	29	33,83	1.209
75,5	88,08	1.486	52	60,66	1.377	28,5	33,25	1.205
75	87,50	1.484	51,5	60,08	1.374	28	32,66	1.201
74,5	86,91	1.482	51	59,50	1.371	27,5	32,08	1.198
74	86,33	1.480	50,5	58,91	1.368	27	31,50	1.194
73,5	85,74	1.478	50	58,33	1.364	26,5	30,91	1.190
73	85,16	1.476	49,5	57,75	1.361	26	30,33	1.186
72,5	84,58	1.474	49	57,16	1.358	25,5	29,74	1.182
72	84,00	1.472	48,5	56,58	1.355	25	29,16	1.178
71,5	83,41	1.470	48	56,00	1.352	24,5	28,58	1.174
71	82,83	1.469	47,5	55,41	1.349	24	28,00	1.170
70,5	82,24	1.467	47	54,83	1.345	23,5	27,41	1.167
70	81,66	1.465	46,5	54,25	1.342	23	26,83	1.163
69,5	81,08	1.462	46	53,66	1.338	22,5	26,25	1.159
69	80,50	1.460	45,5	53,08	1.334	22	25,66	1.155
68,5	79,91	1.458	45	52,50	1.330	21,5	25,08	1.151
68	79,33	1.456	44,5	51,91	1.327	21	24,49	1.147
67,5	78,75	1.454	44	51,33	1.323	20,5	23,91	1.143
67	78,16	1.451	43,5	50,75	1.319	20	23,33	1.140
66,5	77,58	1.449	43	50,16	1.315	19,5	22,74	1.136
66	77,00	1.447	42,5	49,58	1.312	19	22,16	1.132
65,5	76,41	1.444	42	49,00	1.308	18,5	21,58	1.129
65	75,83	1.442	41,5	48,41	1.304	18	21,00	1.125
64,5	75,25	1.440	41	47,83	1.301	17,5	20,41	1.122
64	74,66	1.438	40,5	47,25	1.297	17	19,83	1.118
63,5	74,08	1.436	40	46,66	1.294	16,5	19,25	1.114
63	73,50	1.434	39,5	46,08	1.290	16	18,66	1.111
62,5	72,91	1.432	39	45,50	1.287	15,5	18,08	1.107
62	72,33	1.430	38,5	44,91	1.283	15	17,50	1.104

N ² O ⁵ %	HN O ³ %	PES. SPÉC.	N ² O ⁵ %	HN O ³ %	PES. SPÉC.	N ² O ⁵ %	HN O ³ %	PES. SPÉC.
14,5	16,91	1.100	11,5	13,41	1.078	8,5	9,91	1.056
14	16,33	1.096	11	12,83	1.075	8	9,33	1.053
13,5	15,74	1.092	10,5	12,25	1.071	7,5	8,84	1.050
13	15,16	1.089	10	11,66	1.068	7	8,16	1.045
12,5	14,58	1.086	9,5	11,07	1.064	6	7,00	1.038
12	14,00	1.082	9	10,50	1.060	5	5,83	1.032

Pour chaque degré de température au delà ou en deçà de 17,5°, la pes. spéc. de l'acide nitrique diminue ou augmente dans la proportion suivante :

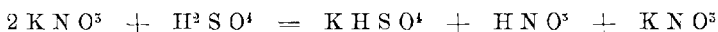
Pour l'acide nitrique de 73-77 % N² O⁵ environ 0,00213

"	68-72 %	"	"	0,002
"	63-67 %	"	"	0,00186
"	58-62 %	"	"	0,00171
"	53-57 %	"	"	0,00155
"	48-52 %	"	"	0,00141
"	43-47 %	"	"	0,00128
"	38-42 %	"	"	0,00114
"	33-37 %	"	"	0,001
"	28-32 %	"	"	0,00085
"	23-27 %	"	"	0,00071
"	18-22 %	"	"	0,00051

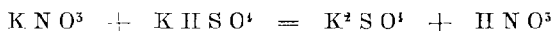
Acide nitrique fumant.

Acidum nitricum fumans.

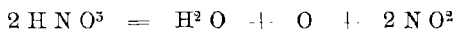
Préparation. — On obtient cet acide en soumettant à la distillation 10 p. de nitrate potassique, absolument anhydre, avec un mélange de 6 p. d'acide sulfurique anglais et de 3 p. d'acide sulfurique fumant. Le dégagement s'opère d'abord à une chaleur très modérée; lorsqu'il se ralentit, on active progressivement le feu. Dans la première phase de l'opération, la moitié du nitrate potassique est décomposée; il se forme de l'acide nitrique et du sulfate acide de potassium :



Lorsqu'on chauffe ensuite plus fortement, le sulfate acide de potassium réagit sur la moitié du nitrate potassique non décomposée. Il se forme du sulfate potassique neutre et une nouvelle quantité d'acide nitrique :



Toutefois la température à laquelle cette dernière réaction se produit est assez élevée pour amener la décomposition de l'acide nitrique en anhydride hyponitrique, en oxygène et en eau :



L'anhydride hyponitrique se dissout dans l'acide nitrique passé à la distillation.

Propriétés. — L'acide nitrique fumant est un liquide limpide, dont la couleur varie du jaune orangé au brun rouge, suivant les quantités d'anhydride hyponitrique qu'il renferme. Il dégage à l'air d'épaisses

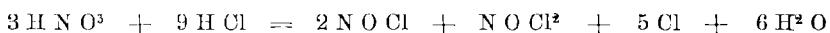
vapeurs jaune orangé, d'une odeur étouffante. Lorsqu'on le chauffe, il devient incolore en dégageant son anhydride hyponitrique; lorsqu'on l'additionne d'eau, il prend une coloration verdâtre, produite par la dissolution, dans l'acide nitrique, du mélange de l'acide nitreux formé par l'eau, avec l'anhydride hyponitrique préexistant. Lorsque l'on continue l'addition d'eau, il prend une couleur bleue (solution d'acide nitreux dans l'acide nitrique); enfin, il se décolore, l'acide nitreux se décomposant en grande partie en donnant de l'oxyde azotique : NO. La pes. spéc. de l'acide nitrique fumant peut atteindre 1,525, mais l'acide commercial ne possède guère qu'une densité de 1,45—1,50. A la température de -40° , l'acide nitrique fumant se prend en une masse rouge foncé. Mélangé d'acide sulfurique concentré, il forme les cristaux des chambres de plomb : HNSO^3 .

Essai. — L'acide nitrique fumant doit se volatiliser sans laisser de résidu. Étendu de 15 fois son poids d'eau et traité par la solution de nitrate barytique, il ne doit montrer, après cinq minutes, qu'une opalisation insignifiante — absence de traces trop notables d'acide sulfurique. L'acide de la même dilution ne doit pas se troubler lorsqu'on l'additionne de nitrate d'argent en solution — absence de chlore —.

Usages. — L'acide nitrique fumant est parfois employé à l'extérieur; c'est un caustique violent et douloureux. Il est usité en chimie.

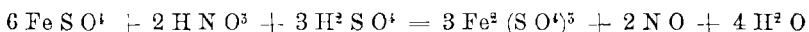
Eau régale, *Aqua regis*. On obtient la liqueur connue sous ce nom en mélangeant 1 p. d'acide nitrique avec 3 p. d'acide chlorhydrique. Geber la prépara en dissolvant le chlorure ammonique dans l'acide nitrique. Les anciens chimistes lui donnèrent le nom d'eau régale, parce qu'elle possède la propriété de dissoudre le roi des métaux, l'or.

Lorsqu'on chauffe l'eau régale, il se dégage du chlore, du monochlorure de nitrosyle : NOCl , et du dichlorure de nitrosyle : NOCl^2 ; c'est à ces différents produits que l'eau régale est redevable de ses propriétés dissolvantes :



Détermination qualitative de l'acide nitrique. L'acide nitrique libre, lorsqu'on le chauffe avec quelques fragments de cuivre, se dissout en donnant une liqueur bleue et en dégageant des vapeurs rouges. Les nitrates mélangés de sulfate de cuivre et chauffés dans un tube à réaction sec, donnent lieu à production des mêmes phénomènes. Lorsque l'on concentre au bain-marie une solution très étendue d'acide nitrique, après y avoir introduit un fil de laine ou de soie, celui-ci ne tarde pas à se colorer en jaune.

Lorsqu'on mélange la solution d'un nitrate avec une solution de sulfate ferreux, et que l'on ajoute de l'acide sulfurique concentré en le faisant couler le long des parois du tube dans lequel s'accomplit la réaction, de façon que les deux couches ne se mélangent pas, il se forme une zone brune à la surface de contact :



Il se forme du sulfate ferrique et de l'oxyde azotique; celui-ci, en se dissolvant dans le sel ferrique, colore en brun la zone de contact.

Lorsqu'on additionne la solution d'un nitrate d'acide sulfurique concentré et d'une goutte de solution d'indigo, la liqueur prend une coloration bleue, qu'elle perd rapidement lorsqu'on la chauffe à 90° .

Lorsqu'on additionne une solution de nitrate d'un égal volume de solution de sulfate de brucine (brucine, 1 p.; acide sulfurique dilué, 5 p.; eau, 1000 p.),

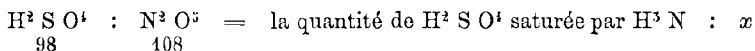
de façon que les deux liquides ne se mélangent pas, il se forme une zone d'un beau rouge à la surface de contact. Une solution sulfurique d'aniline (aniline, 20 gouttes; acide sulfurique dilué, 5 g.; eau, 100 g.) donne, dans les mêmes conditions, une zone rouge ou brun rouge. Une solution sulfurique diluée de diphenylamine (diphénylamine, 1 p.; acide sulfurique dilué, 5 p.; eau, 100 p.) donne une zone d'un bleu foncé magnifique.

Lorsqu'on chauffe une solution renfermant des traces d'acide nitrique ou de nitrate avec un peu de limaille de zinc pur, l'acide nitrique est réduit à l'état d'acide nitreux, et lorsqu'on ajoute un peu d'acide sulfurique et d'empois d'amidon ioduré, le mélange se colore en bleu.

Enfin, on peut transformer l'acide nitrique en ammoniacque de la façon indiquée ci-dessous, et recevoir l'ammoniacque formée dans le réactif de Nessler.

Détermination quantitative. 1° Par transformation de l'acide nitrique en ammoniacque. Cette méthode est basée sur la propriété que possède l'hydrogène naissant de réduire l'acide nitrique à l'état d'azote, puis de le transformer en ammoniacque; on opère en solution alcaline. L'appareil dans lequel se fait le dosage est celui qui a été décrit à la page 83 et qui sert à la détermination quantitative de l'ammoniacque. On introduit dans le ballon où se produit le dégagement, pour une quantité de 0,5 g. de nitrate à doser, 4 g. de fil de fer, 8—10 g. de limaille de zinc, 10 g. d'hydrate potassique exempt d'acide nitrique et divisé en fragments de la grosseur d'un pois, et enfin, 50—60 c.c. d'alcool à 0,825 de densité (93 vol. %) (*).

Les deux matras (fig. 7) contiennent chacun 10 c.c. d'acide sulfurique titré; on laisse réagir le mélange à froid pendant 12 heures, puis on chauffe modérément le petit ballon pour en distiller l'alcool et en chasser les dernières traces d'ammoniacque, et l'on s'arrête lorsque les vapeurs aqueuses commencent à se condenser dans le tube de dégagement. On recueille alors l'acide sulfurique et l'on en détermine l'excès par la solution titrée de baryte (voyez p. 84); la quantité d'acide nitrique contenue dans le produit est donnée par la proportion :



On peut doser, par pesée, au moyen du même appareil, en plaçant dans chacun des matras 1 g. environ d'acide chlorhydrique que l'on dilue de 10 c.c. d'eau; le chlorure ammoniacque qui se forme est précipité à l'état de chloroplatinate ammoniacque, etc., de la façon indiquée à la page 83.

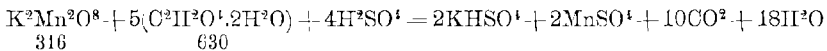
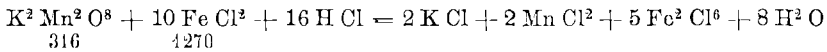
On peut aussi titrer l'acide nitrique en le faisant réagir sur le chlorure ferreux; on dose l'excès de sel ferreux par la solution de caméléon, ou bien la quantité formée de sel ferrique, par la solution de chlorure stanneux : on place dans une cornue tubulée d'une contenance de 200 c.c., 1,5 g. exactement pesé de fil de fer mince et 30—40 c.c. d'acide chlorhydrique fumant, pur. On fait arriver par la tubulure un courant d'hydrogène ou d'anhydride carbonique, afin d'éviter l'action oxydante de l'air, et l'on chauffe en continuant le dégagement, jusqu'à ce que le fer soit entièrement dissous. On laisse alors refroidir la cornue, puis on y introduit, au moyen d'un petit tube à réaction, que l'on fait tomber rapidement par la tubulure, la quantité de nitrate à analyser; elle ne doit pas renfermer plus de 0,2 g. d'acide nitrique; on ferme aussitôt la cornue, on la chauffe pendant $\frac{1}{4}$ d'heure au bain-marie, puis on la porte à l'ébullition, à la flamme directe, jusqu'à ce que la coloration foncée du liquide contenu dans la cornue ait disparu pour faire place à la coloration fauve du chlorure ferrique. On laisse refroidir la liqueur dans le courant de gaz, on la dilue de beaucoup d'eau, puis on dose l'excès de chlorure ferreux par la solution de caméléon.

Deux solutions sont nécessaires :

(*) Au lieu du mélange de fer et de zinc, on peut employer, pour dégager de l'hydrogène, l'aluminium métallique, en solution alcaline (de Koninck).

1° Une solution de 4—5 g. de permanganate potassique dans 1000 g. d'eau, que l'on a abandonnée au repos pendant 2 ou 3 jours, puis que l'on a décantée et filtrée à travers le verre filé.

2° Une solution de 6,3 g. d'acide oxalique pur : $C^2H^2O^4 \cdot 2H^2O$, dans un litre d'eau. Cette solution sert à fixer, pour chaque essai particulier, le titre de la solution de caméléon, qui s'amoindrit graduellement par la conservation. La liqueur oxalique dispense de faire, à chaque essai, une pesée de sel ferreux pour déterminer la concentration de la solution de permanganate. On rapporte au sel ferreux, l'acide oxalique décomposé :



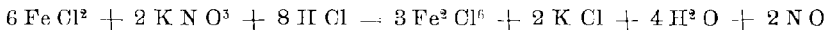
D'après les formules précédentes, 630 g. d'acide oxalique réagissent sur le caméléon comme 1270 g. de chlorure ferreux anhydre; par conséquent, 6,3 g. d'acide oxalique, ou 1 litre de notre liqueur, répondent à 12,7 g. de chlorure ferreux, et 0,063 g., ou 10 c.c. de solution oxalique, répondent à 0,127 g. de chlorure ferreux.

Nous déterminons alors, de la façon habituelle, le rapport existant entre la solution oxalique et la solution de caméléon.

Admettons, par exemple, que 10 c.c. de liqueur oxalique correspondent à 9 c.c. de solution de caméléon; ces 9 c.c. répondront à 0,063 g. d'acide oxalique et à 0,127 g. de chlorure ferreux, ou bien encore à 0,056 g. de fer, puisque le chlorure ferreux : $Fe Cl^2$, dont le poids moléculaire est de 127, renferme 56 de fer (le poids de l'atome).

Le titre de la solution étant ainsi déterminé, on dose l'excès de sel ferreux, en prenant la précaution d'attendre un certain temps avant d'ajouter les dernières portions de liqueur de caméléon; en effet, lorsque l'on dose en solution chlorhydrique, comme c'est le cas ici, on doit laisser au chlore mis en liberté par le permanganate un temps notable pour réagir.

Ce titrage nous fait connaître la quantité de chlorure ferreux qui se trouve en excès; par différence, nous obtiendrons la quantité de ce sel qui a été transformée en chlorure ferrique et nous pourrions en déduire la quantité de fer qu'elle renferme. La quantité d'anhydride nitrique contenue dans la substance soumise à l'essai est donnée par la formule suivante :

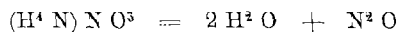


D'après laquelle, $6 Fe = 336$ répondent à $N^2 O^3 = 108$.

Nous poserons donc :

$$336 : 108 = \text{la quantité de fer transformée en } Fe^2 Cl^6 : x$$

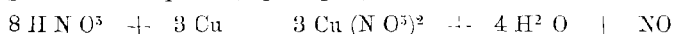
Protoxyde d'azote, oxyde azoteux : $N^2 O$. On prépare le protoxyde d'azote en chauffant, dans une petite cornue, du nitrate ammonique fondu, exempt de chlore. On reçoit le gaz dans des éprouvettes, sur de l'eau chauffée à 30—40°; il est bon de faire suivre la cornue d'un flacon laveur, renfermant une solution de sulfate ferreux; cette solution retient le bioxyde d'azote et l'ammoniacque qui se forment pendant l'opération, lorsqu'on chauffe trop fortement :



Le protoxyde d'azote est un gaz incolore, qui possède une odeur faible, agréable et une saveur douceâtre; sa pes. spéc. est de 1,52 par rapport à l'air; il peut se liquéfier et même se solidifier sous une pression considérable. L'eau en dissout environ son volume. Les corps enflammés brûlent avec autant d'éclat

dans le protoxyde d'azote que dans l'oxygène. Inspiré, après avoir été mélangé d'air ou d'oxygène, il provoque une ivresse particulière et l'envie de rire, d'où lui est venu le nom de gaz hilarant qu'on lui donne quelquefois; en plus grande quantité, il produit l'anesthésie. C'est à cette propriété qu'il doit d'avoir été employé comme anesthésique, dans des opérations chirurgicales de peu de durée.

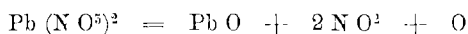
Oxyde azotique, bioxyde d'azote : NO ou N^2O^3 . Il se produit lorsqu'on fait réagir l'acide nitrique à 1,2 pes. spéc., sur le cuivre ou le mercure :



On recueille le gaz dans des éprouvettes, sur l'eau.

L'oxyde azotique est un gaz incolore, d'une pes. spéc. de 1,039 par rapport à l'hydrogène; l'eau n'en dissout que $\frac{1}{20}$ de son volume. Il est irrespirable. Il s'unit instantanément à l'oxygène libre, en donnant des vapeurs rutilantes de peroxyde d'azote : N O^2 .

Anhydride hyponitrique, peroxyde d'azote : NO^2 . On obtient ce composé par la calcination du nitrate de plomb sec :



Lorsqu'on reçoit le gaz dans un tube en U, refroidi par un mélange de glace et de sel, il se condense en un liquide jaune brunâtre; si la température du mélange réfrigérant descend au-dessous de -9° , le peroxyde d'azote se solidifie en cristaux incolores.

Le peroxyde d'azote est un liquide jaune rougeâtre, entrant en ébullition à 28° et dégageant à l'air des vapeurs orangées. L'eau en petite quantité le décompose en acide nitrique et en anhydride nitreux qui le colore en vert, puis en bleu. La densité de vapeur du peroxyde d'azote, prise à 70° , répond à la formule N O^2 ; à basse température, elle est double et se rapporte à la formule $\text{N}^2 \text{O}^4$.

Acide nitreux. On ne le connaît qu'à l'état de combinaison et en solution impure dans l'eau. On obtient la solution en faisant réagir l'acide nitrique sur l'amidon ou sur l'anhydride arsénieux et en recevant dans de l'eau froide le gaz qui se dégage. L'acide nitreux se décompose facilement en acide nitrique et en oxyde d'azote. Il forme des sels beaucoup plus stables que lui-même, que l'on désigne sous le nom de nitrites; on les obtient généralement en chauffant les nitrates correspondants. Les nitrites possèdent les réactions des nitrates et, en plus, les réactions suivantes :

Les acides les décomposent en donnant des vapeurs rutilantes. Ils réduisent le chlorure d'or et le nitrate mercurieux, en précipitant le métal. En présence d'un acide, ils décolorent la solution de permanganate potassique. Les solutions des nitrites, traitées par quelques gouttes d'acide sulfurique dilué (jusqu'à réaction acide) et par la solution d'empois d'amidon ioduré, prennent une coloration d'un bleu intense. Le métadiamidobenzol en solution sulfurique, ajouté à une solution aqueuse renfermant des traces très faibles de nitrite, colore cette solution en jaune, après quelques instants.

On acidule, par de l'acide sulfurique pur, la liqueur renfermant le nitrite, puis on y ajoute un peu d'acide sulfanilique (sulfate d'aniline) et, 10 minutes après, quelques gouttes d'une solution de sulfate de naphtylamine; les plus petites traces d'acide nitreux sont indiquées par la coloration rouge foncé que prend la liqueur. L'acide nitreux transforme l'acide sulfanilique en acide diazobenzolsulfurique, et celui-ci s'unit à la naphtylamine en donnant une matière colorante rouge. Cette réaction, la plus sensible de toutes, peut servir à déceler l'acide nitreux dans la salive (Griès).

En présence d'une solution de fuchsine, dans l'acide acétique glacial, l'acide nitreux donne une coloration violette passant au bleu, puis au vert foncé, puis au jaune rougeâtre (Jorissen).

Phosphore, P = 31.*Phosphorus.*

Historique. — En l'an 1670, Brand, marchand de Hambourg, cherchant à préparer la pierre philosophale, découvrit le phosphore, en distillant le résidu de l'urine évaporée. Kunkel, ayant entendu parler de la découverte de Brand, parvint à obtenir le phosphore par le même procédé, qu'il fit connaître. Vers la même époque, l'anglais Boyle refit une seconde fois la découverte de Brand : on évaporait à siccité l'urine putréfiée et l'on chauffait le résidu au rouge blanc dans une cornue de grès; le charbon produit par la décomposition des matières organiques de l'urine réduisait les phosphates que ce liquide contient et le phosphore distillait. Bien que le rendement fût très peu considérable (30 g. de phosphore pour 600—700 litres d'urine), ce procédé fut le seul employé jusqu'au milieu du siècle dernier. En 1769, Gahn détermina plus ou moins exactement la composition des os, et Scheele, en 1771, enseigna à en retirer le phosphore. Ce fut surtout Lavoisier qui fit connaître ses caractères chimiques. La propriété que possède le phosphore de luire dans l'obscurité lui a fait donner son nom (φῶς, lumière et φέρω, porteur).

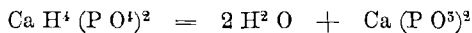
État naturel. — On ne rencontre pas le phosphore à l'état de liberté dans la nature, mais il est très répandu sous la forme d'apatite : $3\text{Ca}^3(\text{P O}^4)^2 + \text{Ca F}^2(\text{Cl}^2)$; de phosphorite : $\text{Ca}^3(\text{P O}^4)^2$; de wavelite : $2\text{Al}^2(\text{P O}^4)^2 + \text{Al}^2(\text{O H})^6 \cdot 9\text{H}^2\text{O}$. Il existe dans la terre végétale, d'où il passe dans les plantes, puis, par l'intermédiaire de celles-ci, dans l'organisme animal. Les os renferment de notables quantités de phosphore; la matière cérébrale, la fibrine, l'albumine, etc., en contiennent également.

Préparation. — Le phosphore se retire exclusivement des os; on chauffe d'abord ceux-ci au rouge blanc, de façon à les priver entièrement des constituants organiques qu'ils renferment. La cendre obtenue se compose approximativement de 85 % de phosphate tricalcique : $\text{Ca}^3(\text{P O}^4)^2$; de 2 % de phosphate trimagnésique : $\text{Mg}^3(\text{P O}^4)^2$; de 6—9 % de carbonate calcique et d'une petite quantité de fluorure de calcium.

On pulvérise les cendres et on les introduit, avec de l'acide sulfurique et de l'eau, dans des vaisseaux en bois revêtus de plomb; pour 100 p. de cendres, on emploie 65 p. d'acide sulfurique concentré, que l'on dilue d'une égale quantité d'eau. On agite le mélange et on le fait digérer pendant quelque temps; il se forme du sulfate calcique, insoluble, et tout l'acide phosphorique que renfermaient les os passe dans la solution à l'état de phosphate monocalcique soluble :

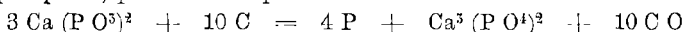


On sépare la liqueur, on la concentre dans des vases en plomb, on achève de l'évaporer à siccité et l'on incinère le résidu. Au rouge sombre, le phosphate monocalcique se transforme en métaphosphate calcique :



Ce dernier, intimement mélangé de charbon, est chauffé au rouge blanc le

plus intense, dans des cornues en grès; il se décompose en phosphate tricalcique et en phosphore, qui distille et que l'on condense sous l'eau :



On purifie le phosphore ainsi obtenu, en le rectifiant dans des cornues en fonte, ou bien en lui faisant traverser, par expression, une peau de chamois.

Propriétés. — Le phosphore se présente sous deux modifications allotropiques, possédant des caractères bien tranchés et que l'on connaît sous le nom de phosphore ordinaire ou incolore et de phosphore rouge ou phosphore amorphe.

Phosphore ordinaire, phosphore octaédrique, phosphore incolore. C'est celui que l'on obtient dans la préparation précédente. C'est une substance d'aspect cireux, incolore ou faiblement jaunâtre, transparente, d'une odeur particulière, désagréable. A basse température, il est cassant; il est mou à la température ordinaire. A 10°, il possède une pes. spéc. de 1,83; il entre en fusion sous l'eau, à la température de 44°, en donnant un liquide incolore qui, à 290°, se transforme en vapeurs incolores. Entre 500° et 1000°, ces vapeurs ont une pes. spéc. de 4,35 par rapport à l'air ou de 62 par rapport à l'hydrogène, d'où il résulte que le poids moléculaire du phosphore est de 124 et que sa molécule se compose de 4 atomes. Le phosphore se volatilise déjà à la température ordinaire, et surtout en présence de la vapeur d'eau. Exposé à l'air humide dans l'obscurité, le phosphore devient lumineux, en même temps il émet des vapeurs toxiques, dégageant l'odeur d'ail; ce phénomène est dû à une oxydation lente du phosphore qui se transforme en acide phosphoreux d'abord, puis en acide phosphorique. La chaleur développée par cette oxydation est assez élevée pour produire l'inflammation du phosphore; aussi, doit-on conserver ce corps sous l'eau. Le phosphore s'enflamme à 60°; cette température peut être produite par la friction du phosphore sur un corps rugueux (allumettes phosphoriques). On doit le diviser sous l'eau.

Le phosphore est à peine soluble dans l'eau; l'alcool à 95 % en dissout 0,5 %; l'éther, un peu moins de 1 %; les huiles, 2 % et les essences, 4 %. Le sulfure de carbone est son meilleur dissolvant. Lorsqu'on abandonne l'une de ses solutions à l'évaporation, il s'en sépare des cristaux octaédriques ou rhomboédriques, très réfringents, à éclat diamantin. Au contact de l'air et de la lumière, le phosphore perd sa transparence en se recouvrant d'une couche blanchâtre opaque. L'action directe de la lumière le transforme superficiellement en phosphore rouge, amorphe.

Le phosphore ne s'unit pas seulement à l'oxygène, il s'unit encore directement au soufre, aux corps halogènes et à la plupart des métaux. C'est un réducteur énergique; il précipite l'or, l'argent, le platine, le cuivre, le mercure de leurs solutions, soit à l'état métallique, soit à

l'état de phosphures. Chauffé à l'ébullition avec les solutions des alcalis caustiques, il donne des hypophosphites, en dégagant un gaz incolore, à odeur désagréable, dangereux à respirer, la phosphamine.

Le phosphore incolore, dont nous venons de parler, est le produit officinal. C'est un poison violent, qui, même à petite dose, amène rapidement la mort.

Phosphore amorphe, phosphore rouge. Cette modification du phosphore, découverte en 1845 par Schrœtter, peut être produite par l'action de la lumière du soleil sur le phosphore ordinaire, mais on l'obtient généralement en chauffant celui-ci à la température de 240°—250°, dans un vase de fer couvert. Cette opération doit s'accomplir à l'abri de l'air, dans une atmosphère d'anhydride carbonique. Le phosphore rouge ainsi obtenu est chauffé dans une solution de soude, qui lui enlève l'excès de phosphore ordinaire, non transformé, puis il est lavé et desséché. Il constitue une poudre amorphe, inodore, insipide, rouge foncé; il se présente aussi en fragments rouge brun, à éclat métallique et à cassure conchoïde. Sa pes. spéc. est de 2,10. Il est insoluble dans le sulfure de carbone et dans les autres dissolvants du phosphore ordinaire; il ne donne pas de vapeurs à l'air, ne nuit pas dans l'obscurité, enfin, il n'est pas vénéneux. Il ne s'enflamme qu'à la température de 260°. Lorsqu'on le chauffe à l'abri de l'air, au delà de cette température, il se transforme en phosphore ordinaire. Généralement, le produit du commerce renferme un peu de phosphore ordinaire, qui s'oxyde à l'air en donnant de l'acide phosphoreux; il possède alors une réaction acide.

Il existe une troisième modification du phosphore, le phosphore métallique ou rhomboédrique, qui se présente sous forme de cristaux rhombiques, presque noirs, à éclat métallique, d'une pes. spéc. de 2,34. On l'obtient en chauffant pendant longtemps au rouge sombre, dans des tubes scellés, un mélange de phosphore et de plomb métallique.

Essai.— Le phosphore ordinaire doit être aussi incolore et aussi transparent que possible; il ne doit pas renfermer d'arsenic ni de soufre; un millième de ce dernier corps suffit pour le rendre cassant. Au surplus, on traite 1 g. de phosphore par 20 g. d'acide nitrique pur à 25 %_m, on abandonne le mélange à la digestion, puis on le fait bouillir. Le phosphore, le soufre et l'arsenic sont transformés en acides phosphorique, sulfurique et arsénique.

1° Une partie de cette solution est diluée de 10 fois son vol. d'eau et additionnée d'un peu de solution de nitrate barytique; il se forme un précipité blanc, de sulfate barytique, lorsque le phosphore renferme du soufre.

2° On chauffe une deuxième partie de la solution pour en chasser l'excès d'acide nitrique, on y ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique, puis on la sature à chaud par du sulfide hydrique et on la laisse reposer ensuite pendant quelques heures. Un précipité jaune est indice d'arsenic. Une partie de la solution dont on a chassé l'acide nitrique, peut être soumise à l'essai de Bettendorff.

3° Une troisième portion de la solution nitrique, sursaturée par l'ammoniaque, donne un précipité de phosphate ferrique, dans le cas où le phosphore aurait été altéré par du fer.

Usages. — On donne le phosphore à très petite dose, en solution dans de l'huile, de l'alcool ou de l'éther, contre la névralgie, l'épilepsie, l'hystérie, les maladies des os. La pharmacopée germanique fixe la dose maxima du phosphore à 0,001 g. (1 millig.) en une fois et à 0,005 g. (5 millig.) en une journée.

Le phosphore doit être conservé sous l'eau, dans un flacon de verre, à l'abri de la lumière et de la chaleur.

Antidote : essence de térébenthine résinifiée.

On prépare une émulsion au moyen de : essence de térébenthine ancienne, 30 g.; jaunes d'œufs, 2; sirop simple, 50 g. et eau de menthe poivrée, 250 g. Une cuillerée par demi-heure d'abord, puis par heure, et enfin de 2 en 2 heures.

On lave les brûlures produites par le phosphore, avec une solution de nitrate d'argent au dixième, avec de l'eau de chlore ou avec du chlorure de chaux liquide, dilué. On peut aussi toucher immédiatement la brûlure avec le nitrate d'argent fondu.

Détermination qualitative du phosphore. Le phosphore libre se reconnaît :

1° A l'odeur que dégage une portion de la substance qui le renferme, quand on la traite par l'acide sulfurique dilué.

2° Cette même portion de la substance, modérément chauffée dans l'obscurité, brille (devient phosphorescente) et dégage des vapeurs lumineuses.

3° On introduit la portion acidulée qui a servi aux essais précédents, dans un tube que l'on ferme au moyen d'un bouchon portant 2 languettes de papier, dont l'une est imprégnée de nitrate d'argent, l'autre, d'acétate de plomb en solution (fig. 3, p. 40). On abandonne au repos pendant quelques heures; les vapeurs de phosphore qui se dégagent noircissent le papier au nitrate d'argent, en formant du phosphure d'argent. Le papier à l'acétate de plomb sert de contrôle pour le cas où la substance soumise à l'essai renfermerait des matières organiques; ces dernières dégagent facilement du sulfide hydrique par la fermentation, le papier au nitrate d'argent pourrait se recouvrir d'un enduit de sulfure, qui donnerait lieu à confusion. Le papier de plomb indique si oui ou non la substance dégage de l'hydrogène sulfuré.

On décèle avec certitude le phosphore par les deux procédés suivants, qui portent le nom de leur auteur :

I. *Procédé de Mitscherlich.* On divise les matières que l'on soupçonne renfermer du phosphore, on les délaie au besoin dans de l'eau, on les acidule par l'acide sulfurique ou l'acide tartrique et on les chauffe à l'ébullition dans un matras relié par un long tube en verre à un réfrigérant de Liebig, placé verticalement; on recueille soigneusement les produits de la distillation, dans lesquels on rencontre des globules de phosphore, lorsque la substance contient des quantités suffisantes de ce métalloïde. Si la substance était trop consistante pour qu'on pût l'exposer à la flamme directe, sans crainte des soubresauts, on la chaufferait au bain-marie et l'on ferait arriver dans le matras un courant de vapeur d'eau produite dans un autre ballon. Lorsque la substance renferme du phosphore, celui-ci se volatilise avec la vapeur et, en arrivant dans le réfrigérant, il donne des lueurs parfaitement visibles, lorsque l'appareil est placé à l'obscurité. Le phénomène se continue souvent pendant des heures entières; il est dû à une oxydation partielle du phosphore qui se transforme en acide phosphoreux.

En effet, on peut constater la présence de cet acide en traitant le liquide distillé par le nitrate d'argent ou le chlorure mercurique en solution; avec le premier de ces réactifs, il y a réduction d'argent métallique; avec le second, il se précipite du chlorure mercurieux.

Lorsque les matières suspectes renferment de l'alcool, de l'éther, du chloroforme, les vapeurs ne se produisent qu'après qu'ils ont passé à la distillation; l'essence de térébenthine et d'autres substances à point d'ébullition élevé, suppriment complètement la phosphorescence; elles n'empêchent pas toutefois le passage du phosphore à la distillation.

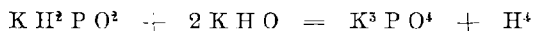
II. Procédé de Dussard et Blondlot. Les matières suspectes, divisées et acidulées, sont introduites dans un grand ballon, fermé par un bouchon de liège, muni de deux ouvertures; par l'une de celles-ci, on fait passer un tube en verre, qui amène un courant continu d'anhydride carbonique au milieu de la substance; l'autre ouverture fournit passage à un tube de dégagement, réuni à un petit appareil à boules renfermant une solution neutre de nitrate d'argent. Lorsque tout l'appareil est rempli d'anhydride carbonique, on le chauffe au bain-marie pendant 2 ou 3 heures, en continuant le dégagement. Le phosphore se volatilise sans s'oxyder et vient se précipiter, dans le tube à boules, sous forme de phosphure d'argent; on recueille le précipité, on le lave et on l'introduit dans un appareil semblable à l'appareil de Marsh, qui renferme du zinc et de l'acide sulfurique purs. Le tube de dégagement du gaz est terminé par un bec en platine; sur son trajet est intercalé un tube en U, rempli de chlorure calcique fondu. Sous l'influence de l'hydrogène naissant, le phosphure d'argent donne de la phosphamine et lorsqu'on enflamme celle-ci à l'extrémité du bec de platine, elle brûle avec une flamme verte caractéristique, que l'on peut examiner au spectroscope.

Le phosphore s'unit à l'hydrogène pour former trois combinaisons dont la première : $H^3 P$ est gazeuse, la deuxième : $H^4 P^2$, liquide, et la troisième : $H^2 P^4$, solide.

Phosphamine, hydrogène phosphoré : $H^3 P$. On obtient la phosphamine en chauffant dans un ballon, du phosphore avec de l'hydrate potassique en solution, ou avec un lait de chaux :



Ainsi que l'indique la formule précédente, en même temps que la phosphamine, il se produit de l'hypophosphite potassique; celui-ci est transformé en phosphate par l'excès d'hydrate potassique, et en même temps il se dégage de l'hydrogène :

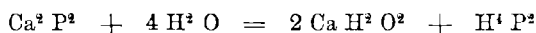


Cet hydrogène se mélange à la phosphamine en l'altérant. On obtient un hydrure de phosphore plus pur, en traitant le phosphore par le sulfure de baryum.

L'hydrogène phosphoré est un gaz incolore, d'une odeur fétide, très peu soluble dans l'eau, vénéneux, dont la densité est de 17,53 par rapport à l'hydrogène. Lorsqu'il est pur, il ne s'enflamme pas spontanément à l'air, mais tel qu'on l'obtient par les procédés indiqués ci-dessus, il renferme toujours un peu d'hydrure de phosphore liquide : $H^4 P^2$, qui lui communique la propriété de s'enflammer. Lorsqu'on refroidit convenablement la phosphamine, elle abandonne l'hydrogène phosphoré liquide qu'elle renfermait, et cesse de s'enflammer à l'air.

Nous avons mentionné dans la recherche du phosphore les propriétés réductrices de la phosphamine.

Hydrogène phosphoré liquide : $H^4 P^2$. C'est un liquide instable, s'enflammant à l'air, qui se produit lorsqu'on fait réagir l'eau sur le phosphore calcique :



Le phosphore s'unit au chlore pour former un trichlorure : $P Cl^3$, et un pentachlorure : $P Cl^5$; avec le brome, il donne les bromures correspondants; avec l'iode, un diiodure : $P I^2$, et un triiodure : $P I^3$; enfin, il forme avec le fluor un pentafluorure de phosphore : $P Fl^5$.

Trichlorure de phosphore : $P Cl^3$. C'est un liquide incolore, limpide, fumant à l'air, d'une densité de 1,6125 à 0°, qui entre en ébullition à 78°. On l'obtient en faisant passer un courant de chlore sec sur du phosphore légèrement chauffé; l'opération se fait dans une cornue. Le trichlorure de phosphore passe à la distillation; on doit le rectifier au thermomètre.

Pentachlorure de phosphore : $P Cl^5$. On l'obtient en faisant réagir le chlore sur le trichlorure de phosphore. C'est un corps cristallin, jaunâtre lorsqu'il est en masse, qui fume à l'air en émettant des vapeurs très irritantes. Il distille à 148°, mais il se volatilise abondamment vers 100°, déjà. A l'air humide, il se transforme en acide chlorhydrique et en oxychlorure de phosphore.

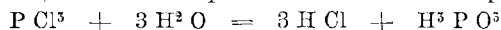
Combinaisons du phosphore avec l'oxygène :

Anhydride phosphoreux	$P^2 O^5$
Anhydride phosphorique.	$P^2 O^5$
Acide hypophosphoreux	$H^3 P O^2$
Acide phosphoreux.	$H^3 P O^5$
Acide orthophosphorique	$H^3 P O^5$
Acide hypophosphorique.	$H^3 P O^5$
Acide pyrophosphorique.	$H^2 P^2 O^7$
Acide métaphosphorique.	$H P O^5$

Acide hypophosphoreux : $H^3 P O^2$. On l'obtient, en solution, en traitant l'hypophosphite barytique par l'acide sulfurique dilué, ou l'hypophosphite de plomb par le sulfide hydrique. Lorsqu'on refroidit à 0° la solution évaporée à consistance sirupeuse, il se dépose des cristaux d'acide hypophosphoreux anhydre, qui entrent en fusion à 17,4° (Thomsen). L'acide hypophosphoreux est un réducteur énergique. Bien qu'il possède 3 atomes d'hydrogène, un seul de ces atomes peut être remplacé par les métaux; les sels ainsi obtenus se nomment hypophosphites; plusieurs d'entre eux sont employés en pharmacie.

Acide phosphoreux : $H^3 P O^5$. Il se produit de l'acide phosphoreux lorsque le phosphore s'oxyde en présence de la vapeur d'eau.

L'acide phosphatique de Pelletier, c'est-à-dire le produit que l'on obtient en abandonnant le phosphore au contact de l'air humide, renferme un mélange d'acide phosphoreux, d'acide hypophosphorique et d'acide phosphorique. On peut préparer l'acide phosphoreux en dissolvant l'anhydride phosphoreux dans l'eau, ou en traitant par l'eau le trichlorure de phosphore :



L'acide phosphoreux est bibasique; les sels qu'il forme, les phosphites, réduisent les sels d'or, d'argent, et ramènent le chlorure mercurique à l'état de chlorure mercuréux :



Ils réduisent l'acide sulfureux à l'état de sulfide hydrique.

Acide orthophosphorique, $\text{H}^3\text{P O}^4 = 98$.

Acide phosphorique ordinaire.

Acidum phosphoricum.

Historique. — Boyle, au xvii^e siècle et Homberg, au commencement du xviii^e, semblent avoir eu connaissance de l'acide phosphorique. Toutefois, c'est Marggraf (1740) qui retira de l'urine le phosphate sodico-ammonique (*sal urinæ nativum, sal microcosmicum*) et en prépara l'acide phosphorique. Graham apprit à distinguer l'acide phosphorique des acides pyrophosphorique et métaphosphorique.

État naturel. — L'acide phosphorique n'existe pas à l'état de liberté dans la nature, mais il est très répandu à l'état de combinaison, sous forme d'apatite, de phosphorite, de sombrérite, de coprolithe de wavellite, de triphylline, etc.

Préparation. — I. Acide phosphorique des os. On peut obtenir l'acide phosphorique en faisant digérer pendant quelques jours 3 p. de cendres d'os, avec 2 p. d'acide sulfurique et 10 p. d'eau. Les phosphates calcique et magnésique des os sont transformés en sulfates et l'acide phosphorique est mis en liberté :



On sépare la liqueur du précipité, on la concentre fortement, on y ajoute encore un peu d'acide sulfurique pour précipiter la chaux restée en solution; enfin, on sépare l'acide, on l'évapore, puis on le chauffe au rouge sombre. On le reprend ensuite par l'eau, on filtre la solution et on la concentre jusqu'à ce qu'elle possède la densité exigée.

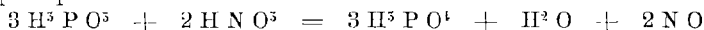
L'acide ainsi préparé, renferme généralement des sulfates calcique et magnésique. En le traitant par l'alcool, on peut précipiter une partie de ces sulfates. On le filtre ensuite et on le concentre par la distillation, afin d'en retirer l'alcool.

On obtient un acide phosphorique plus pur en dissolvant les cendres d'os dans la plus petite quantité possible d'acide nitrique, et en ajoutant de l'acétate de plomb à la solution. Il se précipite du phosphate de plomb que l'on recueille, qu'on lave à l'eau bouillante, que l'on suspend ensuite dans l'eau et que l'on décompose par le sulfide hydrique ou par l'acide sulfurique.

II. Acide phosphorique médicinal, *Acidum phosphoricum e phosphoro seu officinale*. On peut le préparer en abandonnant le phosphore à l'oxydation spontanée, au contact de l'oxygène et de l'humidité de l'air, dans un appareil semblable à celui qui servait anciennement à obtenir le carbonate de potassium purifié.

On place les bâtons de phosphore dans des tubes en verre rétrécis à une de leurs extrémités et l'on dispose ces tubes, en grand nombre, dans un entonnoir en verre qui repose sur un flacon; au milieu de l'entonnoir, se trouve une capsule en porcelaine remplie d'eau; on recouvre tout l'appareil d'une cloche qui ne ferme pas hermétiquement, mais qui repose sur deux règles, de façon à donner accès à l'air; ordinairement, il existe aussi à la partie supérieure de la cloche une tubulure mollement fermée. Il s'écoule dans le flacon un liquide sirupeux

qui est un mélange d'acides hypophosphoreux, phosphoreux, hypophosphorique et phosphorique; c'est l'acide phosphatique de Pelletier. Quand les bâtons de phosphore ont disparu, on verse le contenu du flacon dans une grande capsule en porcelaine, on y ajoute la cinquième partie en volume, d'acide nitrique à 1,45 pes. spéc., et on le chauffe à l'ébullition. L'acide hypophosphoreux, l'acide phosphoreux et l'acide hypophosphorique sont transformés en acide phosphorique :

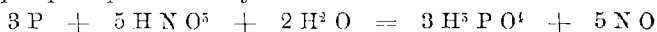


La transformation est complète quand une prise d'essai, étendue d'eau, ne réduit plus la solution de nitrate d'argent et ne produit plus de précipité de calomel dans la solution de chlorure mercurique. On continue à chauffer jusqu'à ce que les composés nitrés soient entièrement expulsés. Ce procédé est peu coûteux et peu dangereux, mais il présente l'inconvénient de réclamer beaucoup de temps.

On prépare généralement aujourd'hui l'acide phosphorique en oxydant le phosphore par l'acide nitrique; on opère de la façon suivante :

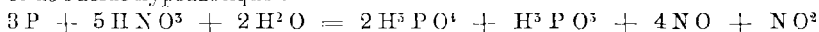
On verse 14 p. d'acide nitrique à 1,185 de densité (environ 30 %) dans une cornue tubulée, que cette quantité ne doit remplir qu'au $\frac{1}{3}$, puis on redresse la cornue, le col en l'air, et l'on introduit par la tubulure 1 p. de phosphore ordinaire; on bouche la tubulure, on place la cornue dans un bain de sable avec un thermomètre, puis on la chauffe à 60° environ et l'on maintient cette température jusqu'à ce que $\frac{1}{3}$ de l'acide ait distillé. On reverse ce $\frac{1}{3}$ dans la cornue, puis on chauffe à la température de 80°—90°; quand $\frac{1}{3}$ a de nouveau passé, on le reverse encore dans la cornue et l'on chauffe à 100°. On continue de cette façon, en augmentant la température, jusqu'à ce que le phosphore soit dissous en totalité ou en presque totalité.

Si l'on employait de l'acide nitrique concentré, il se formerait directement de l'acide phosphorique et de l'oxyde d'azote :



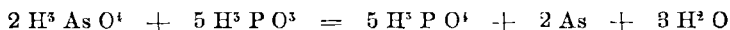
Mais avec l'acide nitrique concentré, la réaction se manifeste avec tant de violence, après quelque temps de contact, que le phosphore amené à la surface de l'acide, s'y promène en brûlant et qu'il peut même être projeté hors du vase.

Lorsqu'on emploie l'acide à 30 %, comme nous l'indiquons ci-dessus, il se forme, à côté de l'acide phosphorique, de l'acide phosphoreux, de l'oxyde d'azote et de l'acide hypoazotique :



Lorsque la réaction est terminée, on extrait le liquide de la cornue, on le place dans une capsule en porcelaine et on le chauffe sous une bonne cheminée, jusqu'à ce que son volume soit réduit d'une forte moitié. On examine alors, au moyen du nitrate d'argent et du chlorure mercurique en solution, si la liqueur ne renferme plus d'acide phosphoreux; s'il en existait encore, on l'additionnerait d'une petite quantité d'acide nitrique et l'on continuerait à la chauffer. Enfin, on examine si l'excès d'acide nitrique a été entièrement expulsé, en présentant au-dessus du liquide un agitateur, préalablement trempé dans l'ammoniaque, ou mieux, en ajoutant 1 goutte de solution d'indigo à une petite quantité de la liqueur, étendue d'eau, et en chauffant le mélange. La liqueur perdrait rapidement sa coloration bleue, si elle contenait encore de l'acide nitrique.

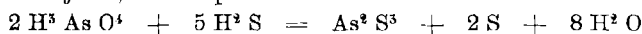
A une certaine phase de l'opération, il se produit d'ordinaire un bouillonnement subit et un dégagement de vapeurs rouges. Ce phénomène provient de ce que l'acide phosphoreux acquiert, par la concentration, une force de combinaison suffisante pour décomposer subitement le reste de l'acide nitrique. La désoxydation est très violente; aussi l'acide arsénique que renferme parfois l'acide phosphorique peut-il être lui-même réduit à l'état d'arsenic métallique qui se dépose, en particules brun noirâtre, sur les parois de la capsule. Ce bouillonnement, qui est prévu, doit engager à ne remplir la capsule qu'au tiers environ :



Ce phénomène se manifeste lorsque l'acide nitrique se trouve en quantité insuffisante; dans ce cas, il peut même se dégager de l'hydrure de phosphore, l'acide phosphoreux se décomposant de lui-même :



L'acide phosphorique, obtenu par le procédé que nous venons d'indiquer, peut encore renfermer de l'acide arsénique provenant du phosphore employé à sa préparation. Pour l'en débarrasser, on l'étend de 4 p. d'eau bouillante, on le sature complètement par le sulfide hydrique, et on l'abandonne à la digestion, pendant deux jours, à la température 30°—40° :



On filtre, pour séparer le sulfure d'arsenic qui s'est précipité, on chauffe le liquide filtré, pour en chasser l'excès de sulfide hydrique, et on le concentre jusqu'à ce qu'il ait atteint la pes. spéc. déterminée.

Propriétés. — L'acide orthophosphorique anhydre : $\text{H}^3 \text{P O}^4$, se présente sous forme de cristaux transparents, très hygroscopiques, appartenant au système rhombique, qui entrent en fusion vers 38°. Il absorbe rapidement l'humidité de l'air en se transformant en un liquide sirupeux, incolore. Quand on le chauffe, il perd de l'eau et se transforme d'abord en acide pyrophosphorique, puis en acide métaphosphorique. L'acide officinal est une solution aqueuse d'acide phosphorique, dont la concentration varie suivant les pharmacopées. La solution de la pharmacopée belge et celle du codex français possèdent une densité de 1,35 (51 % environ de $\text{H}^3 \text{P O}^4$). L'acide phosphorique officinal allemand est beaucoup moins concentré; sa pes. spéc. est de 1,12 (20 % d'acide $\text{H}^3 \text{P O}^4$). L'acide phosphorique officinal est incolore, limpide et inodore.

L'acide orthophosphorique ne précipite pas la solution de chlorure barytique, à moins qu'il n'ait été saturé par une base. Neutralisé exactement par l'ammoniaque, il donne, lorsqu'on le traite par le nitrate d'argent, un précipité jaune de phosphate triargentique, soluble dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque.

L'acide orthophosphorique forme des sels monobasiques, bibasiques ou tribasiques. Lorsqu'on les chauffe au rouge, les sels tribasiques n'éprouvent pas de modification; dans les mêmes conditions, les sels bibasiques se transforment en pyrophosphates et les monobasiques, en métaphosphates.

Essai. — On fait tomber dans un tube à réaction 1 goutte d'acide phosphorique médicinal, 1 goutte de solution de nitrate d'argent et 2 gouttes d'eau; puis on fait arriver, avec précaution, le long des parois, quelques gouttes d'ammoniaque diluée. Il se forme une zone jaune de phosphate d'argent à la limite des deux liquides. Le phosphate d'argent est soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide nitrique; en opérant comme nous venons de l'indiquer, on évite de devoir neutraliser exactement; il se forme quelque part, au contact des 2 couches, une zone neutre où la réaction peut se produire.

On place quelques gouttes d'acide sur une lame de platine et l'on chauffe au rouge vif. L'acide phosphorique se volatilise sans donner de flamme, absence

d'hydrure de phosphore provenant de l'acide phosphoreux, et sans noircir au préalable, absence d'acide éthylphosphorique provenant de l'alcool qui aurait servi à la purification d'un acide préparé au moyen des os.

Combinaisons calciques et magnésiques. L'acide phosphorique, additionné de 4 fois son volume d'eau et sursaturé par l'ammoniaque, ne doit pas donner de trouble ni de précipité.

Acide sulfurique. On traite 5 g. d'acide officinal par 15 g. d'eau et 5—6 gouttes de solution de nitrate barytique; il ne doit pas se former de précipité, mais un très léger trouble peut être toléré.

Acide nitrique et acide nitreux. On traite quelques gouttes d'acide par une goutte de solution d'indigo et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, puis on chauffe à l'ébullition. La liqueur ne doit pas se décolorer.

On peut encore déceler l'acide nitrique en faisant arriver quelques c.c. de solution de sulfate ferreux, à la surface d'un mélange de 2 c.c. d'acide sulfurique concentré et de 6—8 gouttes d'acide phosphorique; il ne doit pas se former de coloration brune, à la zone de séparation. Enfin on constate aisément la présence de l'acide nitreux et de l'acide nitrique, en ajoutant à 2 c.c. d'acide phosphorique officinal, 1 c.c. d'acide chlorhydrique et quelques cristaux de phénol; ceux-ci se dissolvent en donnant à la liqueur une coloration jaune, bleue, vert foncé, suivant les quantités d'acide nitreux ou nitrique qu'elle renferme.

Acide chlorhydrique. On ajoute à un peu d'acide phosphorique quelques gouttes de solution de nitrate d'argent; il ne doit pas se former de précipité blanc. Un précipité noir, d'argent réduit, serait un indice d'acide phosphoreux.

Acide phosphoreux. L'acide phosphorique, chauffé avec une solution de chlorure mercurique, ne doit pas donner de précipité de chlorure mercurique; il ne doit pas non plus décolorer une goutte de solution (1 : 1000) de permanganate potassique.

Arsenic. L'acide, saturé à chaud par le sulfide hydrique et abandonné longtemps au repos, ne doit pas donner de précipité jaune de sulfure d'arsenic.

On peut encore déceler l'arsenic en traitant 5 c.c. d'acide phosphorique par 8 c.c. d'acide chlorhydrique pur, concentré, et par 1 g. de chlorure stanneux cristallisé. On chauffe au bain-marie; il ne doit pas se former de coloration brunâtre ou de précipité.

Enfin, on peut employer ici le tube de Hager, après avoir ajouté à l'acide phosphorique, de la solution de permanganate, goutte à goutte, jusqu'à ce qu'elle ait pris une coloration rose persistante. L'addition de permanganate est destinée à oxyder les réducteurs (acide phosphoreux, sulfureux, etc.) que l'acide phosphorique pourrait renfermer, et qui donnent de la phosphamine ou du sulfide hydrique en présence de l'hydrogène naissant.

Usages. — L'acide phosphorique est celui des acides minéraux qui attaque le moins les voies digestives. On l'ordonne sous forme de sirop et parfois aussi en pilules; pour préparer des pilules d'acide phosphorique, on évapore fortement la solution officinale.

Tableau indiquant la quantité d'acide phosphorique : $\text{H}^3\text{P}^1\text{O}^3$, et d'anhydride phosphorique : P^2O^5 , contenue dans une solution d'une pes. spéc. déterminée. Température : $17,5^\circ$ (Hager).

$\text{P}^2\text{O}^5\%$	$\text{H}^3\text{P}^1\text{O}^4\%$	PES. SPÉC.	$\text{P}^2\text{O}^5\%$	$\text{H}^3\text{P}^1\text{O}^4\%$	PES. SPÉC.	$\text{P}^2\text{O}^5\%$	$\text{H}^3\text{P}^1\text{O}^4\%$	PES. SPÉC.
68	93,67	1.809	46	63,37	1.462	24	33,06	1.208
67	92,30	1.792	45	61,99	1.448	23	31,68	1.198
66	90,92	1.775	44	60,61	1.435	22	30,31	1.188
65	89,54	1.758	43	59,23	1.422	21	28,93	1.178
64	88,16	1.741	42	57,86	1.409	20	27,55	1.169
63	86,79	1.725	41	56,48	1.396	19	26,17	1.159
62	85,41	1.709	40	55,10	1.383	18	24,80	1.150
61	84,03	1.693	39	53,72	1.371	17	23,42	1.140
60	82,65	1.677	38	52,35	1.359	16	22,04	1.132
59	81,28	1.661	37	50,97	1.348	15	20,66	1.123
58	79,90	1.645	36	49,59	1.336	14	19,28	1.114
57	78,52	1.629	35	48,21	1.325	13	17,91	1.105
56	77,14	1.613	34	46,84	1.314	12	16,53	1.096
55	75,77	1.597	33	45,46	1.303	11	15,15	1.087
54	74,39	1.581	32	44,08	1.292	10	13,77	1.079
53	73,01	1.566	31	42,70	1.281	9	12,40	1.070
52	71,63	1.551	30	41,33	1.271	8	11,02	1.062
51	70,26	1.536	29	39,95	1.260	7	9,64	1.053
50	68,88	1.521	28	38,57	1.249	6	8,26	1.045
49	67,50	1.505	27	37,19	1.239	5	6,89	1.037
48	66,12	1.491	26	35,82	1.228	4	5,51	1.029
47	64,75	1.476	25	34,44	1.218	3	4,13	1.021

Pour chaque degré de température au delà ou en deçà de $17,5^\circ$, la pes. spéc. de l'acide phosphorique diminue ou augmente dans la proportion suivante :

pour l'acide de $56-68\%$ P^2O^5 , d'environ 0.001			
"	46-55%	"	" 0.00082
"	36-45%	"	" 0.00068
"	26-35%	"	" 0.00052
"	15-25%	"	" 0.0004
"	10-14%	"	" 0.00035

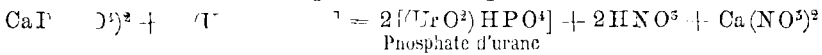
Détermination qualitative de l'acide phosphorique. L'acide phosphorique, exactement neutralisé par l'ammoniaque, et les phosphates neutres solubles dans l'eau, donnent, lorsqu'on les traite par le nitrate d'argent en solution, un précipité jaune de phosphate triargentique : Ag^3PO^4 , soluble dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque.

Le chlorure ferrique donne un précipité blanc jaunâtre de phosphate ferrique : $\text{Fe}^2(\text{P}^1\text{O}^4)^3$, soluble dans l'acide chlorhydrique, ainsi que dans un excès de chlorure ferrique, insoluble dans l'acide acétique.

Les sels calciques, barytiques, plombiques et généralement tous les sels neutres, autres que les sels alcalins, donnent avec les phosphates neutres, des précipités solubles dans les acides minéraux.

Traités par la liqueur magnésique (mélange de sulfate magnésique, de chlorure ammonique et d'ammoniaque), les phosphates donnent un précipité cristallin de phosphate ammoniac-magnésique : $\text{MgNH}^4\text{P}^1\text{O}^4 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$, insoluble dans l'ammoniaque, soluble dans les acides, même dans l'acide acétique. Lorsque la

indicateur, on se sert de ferrocyanure potassique, qui donne une coloration brune avec les sels d'urane. La formule suivante représente le mode d'action du ferrocyanure sur le phosphate monocalcique :

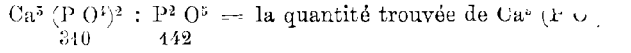


On forme les sels d'urane en ferrocyanure

1° On ajoute du phosphate d'urane à une solution de nitrate ou d'acétate d'urane, dans laquelle on ajoutera 3—4 g. d'acétate sodique. On traite, on se sert de l'acétate dilué, pour prolonger la conservation au repos pendant quelques jours, puis on le sépare par filtration.

2° Une solution d'acétate sodique, dans 100 g. d'acide acétique dilué (p. 100), on ajoute de l'eau distillée pour parfaire.

3° Une solution d'environ 10 g. de phosphate d'urane dans un peu d'acide nitrique, que l'on évapore à sec, on évapore à 50 c.c. de cette liqueur, puis on incube avec une solution d'acide phosphorique contenue dans le



Pour titrer la solution d'urane, on traite 50 c.c. de solution de phosphate calcique par 10 c.c. de solution d'acétate sodique, puis on fait arriver, d'une burette graduée, la solution d'urane, jusqu'à ce qu'une goutte du mélange, prise et transportée sur un petit fragment de ferrocyanure potassique, repose sur une surface de porcelaine blanche, l'entoure d'une zone d'un brun foncé. Lorsque ce résultat approximatif est obtenu, on opère un second dosage d'un seul coup, toute la quantité de liqueur d'urane indiquée par la burette; ensuite on chauffe le mélange à l'ébullition et on y fait arriver la solution d'urane, jusqu'à ce que l'on obtienne la zone brune foncée. On recommence deux ou trois fois le dosage, jusqu'à ce que les premiers résultats; on opère de cette façon, le nombre de c.c. de solution d'urane qui répond à la quantité d'acide phosphorique de la solution de phosphate calcique, est la même que celle de la solution de phosphate calcique, par la formule précédente.

On a traité 50 c.c. de solution de phosphate calcique nous ont fait la solution, nous avons obtenu de 0,275 g., répondant à un contenu de 0,1292 g. d'acide phosphorique P²O⁵, et que nous avons dû employer 21,4 c.c. de solution d'urane pour fixer cette quantité d'acide phosphorique; 1 c.c. de solution d'urane contiendra ainsi à 0,1292 : 21,4 = 0,0060374 g. d'anhydride P²O⁵.

Pour préparer l'acide orthophosphorique au moyen des liqueurs que nous venons de préparer, on mélange mollement 20 g. avec un peu d'eau, afin de délayer la masse, puis on ajoute le mélange au moyen d'eau distillée, jusqu'à ce qu'il atteigne le volume d'un litre. On l'agite fortement pendant quelques minutes, puis on le filtre dans un vase bien sec; on ajoute de l'acétate sodique en solution à une petite quantité du filtrat, afin de s'assurer s'il renferme du phosphate de fer ou du phosphate d'alumine. S'il en contient, on prélève 200 c.c. de filtrat, on les traite par 50 c.c. de solution d'acétate sodique, et l'on filtre sur un filtre bien sec; on lave 3 ou 4 fois à l'eau bouillante, on dessèche et l'on incinère le résidu et son contenu, puis on pèse le résidu, et l'on compte, comme anhydride phosphorique : P²O⁵, 0,47 du poids obtenu. On titre la liqueur séparée du phosphate ferrique, au moyen de la solution d'urane, en tenant compte de l'addition des 50 c.c. de solution d'acétate sodique. Ainsi 50 c.c. de la liqueur ne répondent qu'à 40 c.c. de solution de superphosphate.

Si le phosphate en solution ne donne pas de précipité par l'acétate sodique, on en prélève 50 c.c., que l'on additionne de 10 c.c. de solution d'acétate sodique, et que l'on titre par la liqueur d'urane, en opérant exactement comme nous l'avons indiqué pour la fixation du titre de cette liqueur. En multipliant le nombre de c.c. employé de solution d'urane par la quantité de $P^2 O^5$ qui répond à 1 c.c. de cette solution (0,0060374 g., dans l'hypothèse que nous avons faite ci-dessus), nous obtenons la quantité d'anhydride phosphorique : $P^2 O^5$, contenue dans 50 c.c. de la solution de superphosphate, et, en multipliant cette quantité par 20, nous obtiendrons la quantité d'anhydride phosphorique renfermée dans 1 litre de cette solution, ou dans 20 g. de superphosphate.

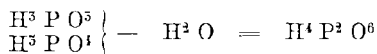
S'il s'était formé un précipité de phosphate ferrique, on ajouterait, naturellement, la quantité d'anhydride phosphorique qu'il renferme à celle que le titrage a indiquée, en observant que le précipité a été donné par 200 c.c. de liqueur.

Lorsque les phosphates à doser renferment plus de 1 ° de phosphate de fer ou d'alumine, il est préférable d'employer la méthode par pesée. S'ils sont très riches en acide phosphorique, on dilue la solution soumise au titrage, de façon qu'elle ne renferme pas plus de 12—13 ° d'anhydride $P^2 O^5$.

La solution d'acétate d'urane doit être préservée du contact de la lumière; celle de nitrate est beaucoup plus stable.

Acide hypophosphorique : $H^4 P^2 O^6$. Cet acide, récemment découvert par Salzer, se forme par l'oxydation lente du phosphore, en présence de l'eau. Il existe dans l'acide phosphatique de Pelletier, c'est-à-dire dans l'acide phosphorique impur, préparé *per deliquium*; $\frac{1}{15}$ environ du phosphore employé à l'opération se transforme en acide hypophosphorique. Pour le séparer des acides phosphoreux et phosphorique qui l'accompagnent, on se base sur le peu de solubilité de son sel acide de sodium : $H^2 Na^2 P^2 O^6, 6 H^2 O$; celui-ci ne se dissout que dans 45 p. d'eau froide, et se précipite lorsqu'on verse le prétendu acide phosphatique dans une solution concentrée d'acétate sodique. On transforme l'hypophosphate sodique en un sel de plomb, que l'on décompose par le sulfide hydrique. On concentre la liqueur à consistance sirupeuse.

L'acide hypophosphorique n'a pas encore été obtenu à l'état cristallisé; à la longue, il se décompose en acides phosphoreux et pyrophosphorique. Il représente un produit de condensation, avec élimination d'eau, de 1 molécule d'acide phosphoreux et de 1 molécule d'acide phosphorique :



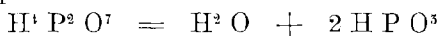
C'est un acide tétrabasique : il fournit 4 séries de sels, cristallins pour la plupart; il ne précipite pas les sels de calcium, de baryum ni de magnésium, à moins qu'on ne le neutralise par une base; mais il précipite l'eau de chaux et l'eau de baryte. Il forme un précipité dans les solutions de nitrate de mercure, mais il n'en forme pas dans celles du chlorure mercurique.

Acide pyrophosphorique, $H^4 P^2 O^7$.

Acidum pyrophosphoricum.

On obtient cet acide en chauffant pendant longtemps l'acide phosphorique à la température de 200—300°. Il constitue une masse cristalline, incolore, soluble dans l'eau. En solution aqueuse, il absorbe rapidement 1 molécule d'eau et se transforme en acide ortho-

phosphorique. Lorsqu'on le chauffe au rouge, il donne de l'acide métaphosphorique :



L'acide pyrophosphorique est tétrabasique; mais il ne fournit que deux séries de sels, les uns binmétalliques, les autres tétramétalliques :



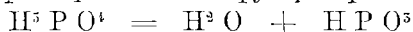
Il ne coagule pas l'albumine. Neutralisé par l'ammoniaque, il donne avec le nitrate argentique un précipité d'un blanc pur : $\text{Ag P}^2 \text{O}^7$. Les pyrophosphates alcalins sont solubles dans l'eau; les autres pyrophosphates sont solubles dans les acides et parfois aussi dans un excès de pyrophosphate alcalin.

Les pyrophosphates se distinguent des phosphates en ce qu'ils donnent un précipité blanc par le nitrate d'argent. Ils ne sont pas précipités par le molybdate ammonique en solution nitrique, aussi longtemps que leur acide n'est pas transformé en acide orthophosphorique.

Acide métaphosphorique, H P O^5 .

Acidum metaphosphoricum, acidum phosphoricum glaciale.

On obtient l'acide métaphosphorique en chauffant au rouge sombre l'acide orthophosphorique ou l'acide pyrophosphorique :



C'est une masse molle, qui se liquéfie à l'air humide et ne se volatilise qu'au rouge blanc. Le commerce fournit un acide d'apparence vitreuse, semblable à de la glace, qui doit sa consistance à de petites quantités de chaux, de magnésie ou de soude, qu'il renferme. En solution, cet acide se transforme lentement en acide orthophosphorique. Cette modification se produit plus rapidement sous l'influence de la chaleur. L'acide métaphosphorique est monobasique; toutefois, il possède la faculté de se polymériser, en formant la série d'acides suivante :

Acide monométaphosphorique	H P O^5
Acide dimétaphosphorique.	$\text{H}^2 \text{P}^2 \text{O}^6$
Acide trimétaphosphorique	$\text{H}^3 \text{P}^3 \text{O}^9$
Acide tétramétaphosphorique.	$\text{H}^4 \text{P}^4 \text{O}^{12}$
Acide hexamétaphosphorique.	$\text{H}^6 \text{P}^6 \text{O}^{18}$

Les métaphosphates donnent, avec le nitrate d'argent, un précipité blanc de métaphosphate d'argent : Ag P O^5 . L'acide métaphosphorique coagule l'albumine; lorsqu'il est pur, il n'est pas précipité par le molybdate ammonique en solution nitrique; mais comme il se transforme rapidement en acide orthophosphorique, la précipitation ne tarde pas à se produire.

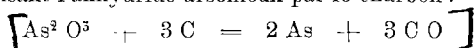
Arsenic, As = 75.*Arsenum, arsenium.*

Historique. — Le sulfure d'arsenic était connu des anciens; Aristote lui donne le nom de Sandarach et Dioscoride, celui d'Arsenikon (ἀρσενικός, mâle, vigoureux). Geber (viii^e siècle) paraît avoir préparé le premier l'anhydride arsénieux ou arsenic blanc.

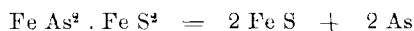
En 1649, Schröder obtint l'arsenic métallique en faisant réagir le charbon sur l'anhydride arsénieux; mais c'est surtout Brand (1732) qui fit connaître ses propriétés. Berzélius étudia la composition de différentes combinaisons de l'arsenic.

État naturel. — L'arsenic se rencontre sous forme de cobalt arsénical, smaltine, ou pierre à mouche : Co As^2 et Co As . En combinaison, il constitue l'acide arsénieux naturel : $\text{As}^3 \text{O}^3$; le réalgar : $\text{As}^3 \text{S}^2$; l'orpiment : $\text{As}^3 \text{S}^5$; le mispickel : $\text{Fe As}^2 . \text{Fe S}^2$; la cobaltine : Co As^2 ; l'arséniure de fer : Fe As^2 ; la nickeline : Ni As^2 ; le kupfernichel : Ni As . Il entre dans la composition de la pharmacolite : $2\text{Ca H As O}^1 . 5\text{H}^2 \text{O}$; de la scorodite : $\text{Fe}^2 (\text{As O}^1)^2 . 4\text{H}^2 \text{O}$; de l'érythrine : $\text{Co}^2 (\text{As O}^1)^2 . 8\text{H}^2 \text{O}$; du nickelocre : $\text{Ni}^2 (\text{As O}^1)^2 . 8\text{H}^2 \text{O}$; de l'olivénite, de l'euchroïte, de l'aphanèse (arséniates de cuivre), etc., etc. L'arsenic se trouve en petite quantité dans beaucoup de minéraux, notamment dans les sulfures.

Préparation. — On obtient l'arsenic métallique en sublimant le cobalt arsénical, ou en réduisant l'anhydride arsénieux par le charbon :



La plus grande partie de l'arsenic du commerce, qui sert à donner à la grenaille de plomb une consistance moins malléable, est obtenue par la sublimation du mispickel. On chauffe ce minerai dans des cylindres de terre couchés horizontalement dans un fourneau et qui sont en communication avec des tubes en tôle dans lesquels l'arsenic vient se sublimer :



Propriétés. — L'arsenic se présente sous trois modifications allotropiques dont l'une est cristallisée et les deux autres amorphes. On obtient ces trois modifications lorsqu'on sublime l'arsenic dans un courant d'hydrogène sec. Le métal se dépose à l'état cristallin au voisinage de l'endroit chauffé; à quelque distance, il forme une masse amorphe, noire, brillante; un peu plus loin encore, il se condense sous forme d'une poudre grise, également amorphe. Les deux modifications amorphes ont une pes. spéc. de 4,71 à 14°, lorsqu'on les chauffe à 360°, elles se transforment en arsenic cristallin.

L'arsenic cristallin est celui que l'on rencontre généralement. Il forme des rhomboédres aigus, brillants, gris d'acier, d'une pes. spéc. de 5,73. Il se volatilise par la chaleur en donnant des vapeurs jaune citron, d'une odeur alliagée, dont la pes. spéc., à 860°, est de 10,2 par

rapport à l'air, ou de 150 par rapport à l'hydrogène, d'où il résulte que la molécule de l'arsenic, comme celle du phosphore, renferme 4 atomes.

L'arsenic ne s'altère pas à l'air sec; l'air humide l'oxyde partiellement en le recouvrant d'une couche grisâtre; il est insoluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique dilué. L'acide nitrique, suivant sa concentration, la température et la durée de l'action, le transforme en acide arsénieux ou en acide arsénique; l'eau régale le convertit en acide arsénique.

Détermination qualitative de l'arsenic libre. L'arsenic se reconnaît au miroir brun noir qu'il forme, lorsqu'on le chauffe dans un tube étroit, ainsi qu'à l'odeur alliée qu'il dégage sur le charbon, à la flamme du chalumeau.

L'arsenic forme avec l'hydrogène les combinaisons suivantes :

Hydruure d'arsenic solide. $H^2 As^3$

Hydruure d'arsenic gazeux, arsénamine. . . $H^3 As$

L'hydruure d'arsenic solide : $H^2 As^3$, est une poudre brune que l'on obtient en traitant l'arséniate potassique par l'eau.

Arsénamine, trihydruure d'arsenic gazeux : $H^3 As$. Ce composé se produit lorsqu'on fait réagir l'hydrogène naissant sur les combinaisons de l'arsenic. On l'obtient pur en traitant par l'acide sulfurique dilué, un alliage fondu, de zinc et d'arsenic.

L'arsénamine est un gaz incolore, d'une odeur désagréable, vénéneux, d'une pes. spéc. de 2,69 par rapport à l'air, que l'on peut transformer, à -40° , en un liquide incolore. Elle brûle avec une flamme bleue en formant de l'eau et de l'anhydride arsénieux; mais si l'on refroidit la flamme en l'écrasant contre un corps froid, tel qu'une plaque de porcelaine, l'hydrogène brûle seul et l'arsenic métallique revêt le corps froid d'un enduit brun noir.

Quand on fait passer l'arsénamine à travers un tube de verre, que l'on chauffe sur une petite partie de sa longueur, il se forme un miroir d'arsenic au delà de l'endroit chauffé. L'arsénamine réduit les solutions des sels d'or et d'argent en précipitant le métal et en se transformant en acide arsénieux.

L'arsénamine joue un rôle important dans la recherche toxicologique de l'arsenic.

L'arsenic peut s'unir à 3 atomes des corps halogènes pour former un trifluorure, un trichlorure, un tribromure et un triiodure d'arsenic. Ce dernier sel est parfois employé en pharmacie.

Iodure d'arsenic, *arsenum iodatum* : AsI_3 . Il se présente sous forme d'une poudre cristalline rouge foncé, fusible et volatile sans décomposition. Il est soluble dans une grande quantité d'eau et surtout dans le sulfure de carbone; en abandonnant à l'évaporation spontanée sa solution dans le sulfure de carbone, on obtient l'iodure d'arsenic sous forme de lamelles cristallines.

On prépare l'iodure d'arsenic en fondant, à une douce chaleur, un mélange intime de 20 p. d'iode et de 4 p. d'arsenic finement divisé. On laisse refroidir la masse, on la pulvérise et on la fait macérer pendant 2 jours dans 60 g. de sulfure de carbone, on filtre le liquide à travers le verre filé et on l'abandonne à l'évaporation spontanée. Le sulfure de carbone dissout l'iodure d'arsenic et le sépare ainsi de l'excès d'arsenic métallique qui reste sur le filtre. L'iodure d'arsenic n'est guère employé. Il entre dans la composition de la liqueur de Donovan, associé aux iodures de mercure et de potassium.

Combinaisons oxygénées de l'arsenic :

Anhydride arsénieux	As^2O^3
Anhydride arsénique	As^2O^5
Acide arsénieux	$\text{H}^3\text{As O}^5$
Acide métarsénieux	H As O^5
Acide arsénique	$\text{H}^3\text{As O}^4$
Acide pyroarsénique.	$\text{H}^1\text{As}^2\text{O}^7$
Acide métarsénique	H As O^5

Anhydride arsénieux, $\text{As}^2\text{O}^5 = 198$.

Arsenic blanc, oxyde arsénieux.

Acidum arsenicosum, arsenicum album.

Préparation. — On obtient de grandes quantités d'acide arsénieux par le grillage des minéraux arsenicifères, notamment du mispickel et de l'arséniure de fer. Le grillage se fait dans de grands mouffles, d'où les vapeurs se dirigent dans des canaux ou dans des chambres et s'y déposent à l'état de farine ou de fleurs d'arsenic. L'anhydride arsénieux ainsi obtenu est une poudre cristalline, grisâtre, que l'on soumet à une nouvelle sublimation dans une chaudière en fonte, surmontée de cylindres en tôle; l'arsenic se condense sur les parois des cylindres, en une masse compacte et vitreuse que l'on brise à coups de marteau.

Propriétés. — Le commerce fournit l'anhydride arsénieux sous forme de fragments translucides et sous forme de poudre cristalline; cette dernière doit être rejetée, attendu qu'elle se prête facilement aux falsifications : on y a rencontré du plâtre.

L'anhydride arsénieux, récemment sublimé, est blanc, vitreux, plus ou moins translucide, amorphe; sa cassure est conchoïde. Il ne tarde pas à perdre sa transparence et à se recouvrir d'une poudre blanche, pulvérulente, cristalline, qui, avec le temps, gagne en épaisseur de la périphérie au centre. Cette transformation est accompagnée d'une diminution de la pes. spéc., cette dernière qui est de 3,73 pour l'anhydride amorphe, n'est plus que de 3,69 pour l'anhydride cristallin. A 200°, l'anhydride arsénieux se volatilise en donnant des vapeurs blanches, qui se condensent sous forme d'octaèdres brillants. L'anhydride arsénieux se précipite sous la même forme cristalline, lorsqu'on le dissout dans l'acide chlorhydrique chauffé et qu'on abandonne la solution au refroidissement. Lorsqu'on place la solution chlorhydrique à l'obscurité, on remarque que la production de chaque cristal est accompagnée d'une projection rapide de lumière.

Dans les canaux des fours à grillage, on rencontre parfois l'anhydride arsénieux cristallisé en rhomboèdres.

La solubilité de l'anhydride arsénieux dans l'eau est très variable. Lorsqu'on l'abandonne pendant un jour, en contact avec l'eau, à la température de 15°, l'anhydride cristallin se dissout dans la propor-

tion de 1 p. d'anhydride pour 355 p. d'eau; l'anhydride amorphe, dans la proportion de 1 p. pour 108 p. d'eau. Une solution saturée à l'ébullition, abandonnée pendant 24 heures, à la température de 15°, renferme l'anhydride cristallisé dans la proportion de 1 p. pour 46 p. d'eau et l'anhydride amorphe, dans la proportion de 1 p. pour 30 p. d'eau.

L'anhydride arsénieux est très peu soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans le chloroforme; les corps gras le dissolvent un peu. Lorsqu'il est mélangé avec des matières organiques, il brûle en dégageant une odeur alliagée (arsenic réduit); il donne lieu au même phénomène lorsqu'on le chauffe au chalumeau sur le charbon.

Essai. — Lorsqu'on chauffe l'anhydride arsénieux, il doit se volatiliser sans laisser de résidu.

On introduit dans un tube à réaction 0,5 g. d'anhydride arsénieux pulvérisé et 6—7 c.c. d'ammoniaque à 10 %; on chauffe et l'on agite; la solution doit devenir limpide dans l'espace d'une demi-heure. Un trouble ou un précipité serait indice d'oxyde d'antimoine, dont l'anhydride arsénieux renferme souvent de petites quantités, ou bien, de sulfate barytique ou calcique, de craie, de talc, etc. Une légère opalescence peut être tolérée. On traite la solution ammoniacale limpide ou presque limpide par 2 fois son volume d'acide chlorhydrique dilué; il ne doit pas se former de précipité jaune de sulfure d'arsenic.

On traite 10 g. environ d'arsenic pulvérisé par 20—25 g. d'eau, on agite pendant 5 minutes, puis on laisse reposer le mélange et on décante la liqueur lorsqu'elle est devenue entièrement limpide; on la divise en deux parties que l'on traite, l'une par le nitrate d'argent, l'autre par le chlorure barytique en solution; un précipité qui se formerait dans la première portion indiquerait la présence d'un chlorure; dans la seconde, celle d'un sulfate ou d'un carbonate. On a déjà rencontré de l'anhydride arsénieux falsifié par du sulfate, du chlorure ou du carbonate sodique.

Usages. — L'anhydride arsénieux est fréquemment employé en pharmacie, à l'intérieur et à l'extérieur; dans l'industrie, il sert à la préparation de certaines couleurs, comme mordant pour l'impression des étoffes de coton, etc.

Son meilleur antidote est l'hydrate ferrique récemment précipité, que l'on obtient en ajoutant un lait d'oxyde magnésique à une solution très diluée de chlorure ferrique.

Détermination qualitative de l'anhydride arsénieux. Lorsqu'on chauffe lentement l'anhydride arsénieux dans un tube fermé à un bout, il se sublime et se dépose à la partie supérieure du tube, sous forme d'octaèdres brillants.

Dans la partie amincie d'un tube brusquement effilé et fermé au chalumeau (fig. 9), on introduit un fragment d'anhydride arsénieux et, par dessus, un éclat allongé de charbon de bois; on chauffe le charbon au rouge, puis, l'anhydride arsénieux, sans cesser de maintenir le charbon au rouge; l'arsenic réduit vient se déposer au delà du charbon, sous forme d'un anneau miroitant.

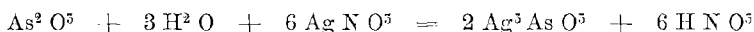
Lorsqu'on sature une solution d'anhydride arsénieux par le sulfide hydrique,



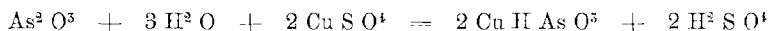
Fig. 9.

elle se colore en jaune, et lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique, il se forme aussitôt un précipité jaune de sulfure d'arsenic : As^3S^3 , insoluble dans l'acide chlorhydrique, facilement soluble dans l'ammoniaque, le carbonate et le sulfure ammoniques.

Le nitrate d'argent ne produit pas de précipité dans la solution aqueuse d'anhydride arsénieux; mais si l'on ajoute, goutte à goutte, de l'ammoniaque diluée, il se forme un précipité jaune d'arsénite d'argent : Ag^3AsO^3 , soluble dans un excès d'ammoniaque, ainsi que dans l'acide nitrique :



Quand on chauffe la solution ammoniacale d'arsénite d'argent, il se précipite de l'argent réduit, et la liqueur renferme de l'acide arsénique. Lorsqu'on ajoute une solution de sulfate cuivrique à une solution d'acide arsénieux que l'on a additionnée avec précaution d'une petite quantité de solution diluée d'hydrate potassique, il se forme un précipité vert jaunâtre d'arsénite de cuivre :



Un excès d'hydrate potassique dissout le précipité en donnant à la liqueur une coloration bleue.

Lorsqu'on chauffe sur une lame de cuivre décapé une solution chlorhydrique d'anhydride arsénieux, il se forme une tache, gris d'acier, d'arséniure de cuivre, même lorsque la solution arsénieuse est très diluée.

Acide arsénieux : H^3AsO^3 . On ne le connaît pas à l'état de liberté, mais on a vu son existence dans la solution aqueuse de l'anhydride arsénieux. Dans ses combinaisons, l'acide arsénieux se comporte comme un acide tribasique faible; il forme des sels neutres et des sels acides.

Les arsénites alcalins sont solubles dans l'eau; ils cristallisent difficilement; en solution, ils s'oxydent à l'air, en se transformant en arséniates. L'hydrogène sulfuré ne précipite pas les solutions des arsénites, à moins que l'on n'ajoute de l'acide chlorhydrique; dans ce cas, il se forme un précipité jaune de trisulfure d'arsenic. Les arsénites alcalins donnent, avec le nitrate d'argent, un précipité jaune, et avec le sulfate cuivrique, un précipité vert.

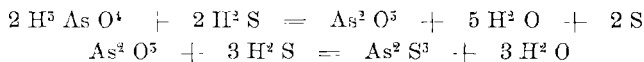
On connaît, à l'état de combinaison, un acide pyroarsénieux : $\text{H}^4\text{As}^2\text{O}^3$, et un acide métarsénieux : HAsO^2 .

Anhydride arsénique : As^2O^5 . C'est une masse blanche, solide, vitreuse, que l'on obtient en chauffant l'acide arsénique au rouge sombre. Il se dissout lentement dans l'eau en donnant de l'acide arsénique.

Acide arsénique : H^5AsO^4 . On prépare cet acide en chauffant l'anhydride arsénieux avec de l'acide nitrique. On évapore la solution à consistance sirupeuse, et l'on obtient, par refroidissement, de petites tables ou de petits prismes rhombiques : $2\text{H}^5\text{AsO}^4 \cdot \text{H}^2\text{O}$. L'acide arsénique est un acide tribasique très analogue à l'acide phosphorique; il forme des sels, les arsénates, qui sont généralement isomorphes avec les phosphates correspondants.

En présence de l'hydrogène naissant, l'acide arsénique est transformé en arsénamine, mais la réduction est moins nette qu'avec l'acide arsénieux.

Le sulfide hydrique produit dans les solutions d'acide arsénique ou dans celles des arsénates acidulées par l'acide chlorhydrique, un trouble laiteux de soufre; en même temps, l'acide arsénique est réduit à l'état d'acide arsénieux. Quand cette réduction est accomplie, l'excès de sulfide hydrique précipite l'acide arsénieux à l'état de sulfure jaune :



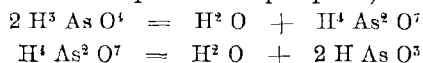
La réaction est favorisée lorsqu'on élève la température jusqu'à 70°.

L'acide sulfuroux, l'acide oxalique, les sels ferreux, etc., réduisent l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux.

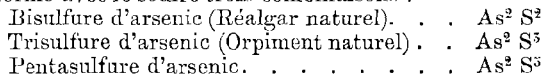
Les arséniates neutres donnent avec le nitrate d'argent un précipité rouge brique : $\text{Ag}^3 \text{AsO}_4$; avec le sulfate cuivrique, un précipité bleu : CuH AsO_4 ; avec l'acétate de plomb, un précipité blanc : $\text{Pb}^3 (\text{AsO}_4)^2$; avec le chlorure ferrique, un précipité jaunâtre : Fe AsO_4 .

La liqueur magnésique forme, dans les solutions de l'acide arsénique et des arséniates, un précipité grumeleux-cristallin, d'arséniacé ammoniaco-magnésique, semblable au phosphate correspondant. Le molybdate ammoniacal en solution nitrique donne aussi, lorsqu'on chauffe, un précipité jaune d'arséniomolybdate ammoniacal.

Quand on chauffe l'acide arsénique à 180° , il se transforme en acide pyroarsénique; à 200° , celui-ci donne de l'acide métarsénique. Au contact de l'eau, ces deux acides se transforment instantanément en acide orthoarsénique (distinction d'avec les acides correspondants du phosphore) :

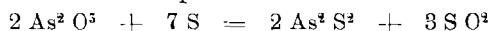


L'arsenic forme avec le soufre trois combinaisons :

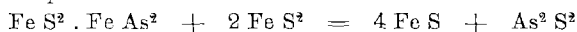


1^o Bisulfure d'arsenic : $\text{As}^2 \text{S}^2$. Réalgar, Sandarach. Le bisulfure et le trisulfure d'arsenic étaient confondus par les anciens, sous le nom de Sandarach et d'Arseicon. Geber paraît les avoir distingués l'un de l'autre.

On obtient le bisulfure d'arsenic en soumettant à la fusion un mélange de 15 p. d'arsenic avec $6 \frac{1}{2}$ p. de soufre, ou bien par la sublimation d'un mélange de 4 p. d'anhydride arsénieux et de 2 p. de soufre :



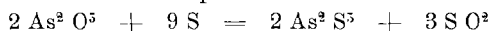
Généralement, on obtient le bisulfure d'arsenic en sublimant un mélange de pyrite et de mispickel :



Le réalgar naturel forme des prismes rhomboïdaux obliques, rouge-rubis, d'une pes. spéc. de 3,54. Le bisulfure artificiel est rouge foncé, vitreux, translucide sur les bords; il est insoluble dans l'eau et soluble dans les sulfures alcalins.

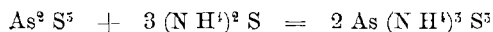
Le réalgar est parfois employé comme matière colorante, ou pour réduire l'indigo; il sert aussi dans la tannerie et surtout en pyrotechnie, pour préparer les feux de Bengale blancs (2 p. réalgar, 7 p. soufre, 24 p. salpêtre).

2^o Trisulfure d'arsenic : $\text{As}^2 \text{S}^3$. Orpiment, *Auripigmentum*. On l'obtient en fondant 6 p. d'arsenic avec 4 p. de soufre ou en sublimant un mélange de 4 p. d'anhydride arsénieux et de 3 p. de soufre :



On peut aussi l'obtenir, comme le réalgar, par la distillation d'un mélange de pyrite et de mispickel, en proportion déterminée. C'est encore le trisulfure qui se forme, lorsqu'on précipite par le sulfide hydrique, une solution d'anhydride arsénieux, acidulée par l'acide chlorhydrique.

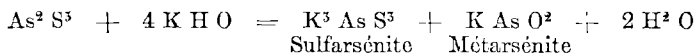
Le trisulfure naturel : Orpiment, forme des prismes ou des tablettes brillantes, jaune d'or, d'une pes. spéc. de 3,46. Le trisulfure artificiel constitue une masse amorphe, jaune citron, à cassure conchoïde; il entre en fusion en donnant un liquide rouge que l'on peut distiller sans décomposition. Il se dissout aisément dans les sulfures alcalins en donnant des sulfarsénites :



Traités par un acide, ces derniers précipitent tout le sulfure d'arsenic qu'ils contiennent :



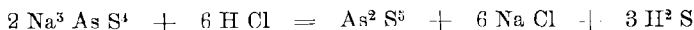
Le trisulfure d'arsenic se dissout également bien dans les hydrates et dans les carbonates alcalins, en formant du sulfarsénite et du métarsénite alcalins. Un acide le précipite de nouveau :



Une petite partie du sulfure reste ordinairement en solution, la décomposition du sulfarsénite et du métarsénite ne se produisant pas exactement en même temps.

L'acide chlorhydrique, même bouillant, est sans action sur le trisulfure d'arsenic; l'acide nitrique le transforme en acides arsénieux et arsénique. Il en est de même de l'eau régale.

Pentasulfure d'arsenic : $\text{As}^2 \text{S}^5$. On l'obtient en décomposant le sulfarsénite sodique par un acide, de la même façon que l'on obtient le pentasulfure d'antimoine au moyen du sel de Schlippe.



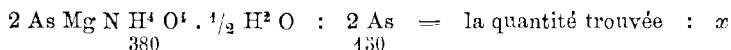
Les différents sulfures d'arsenic, mélangés de 1 p. de cyanure potassique et de 2 p. de carbonate sodique sec, et chauffés dans un tube terminé



Fig. 40.

par une boule (fig. 10) donnent du sulfocyanure potassique et un anneau d'arsenic métallique, qui se dépose dans l'étranglement qui sépare la boule du reste du tube. La réaction est encore plus sensible lorsqu'on la produit dans une atmosphère d'acide carbonique.

Détermination quantitative de l'arsenic dans ses combinaisons. A moins que l'arsenic ne se trouve dans une liqueur sous forme d'arséniate ou d'acide arsénique, on devra d'abord le précipiter à l'état de sulfure au moyen du sulfide hydrique. On chauffe la liqueur dans laquelle s'est produite la précipitation, afin de chasser entièrement le sulfide hydrique et aussi de séparer de petites quantités de sulfure restées en solution, on lave soigneusement le précipité, puis on le transforme en acide arsénique, en l'évaporant plusieurs fois avec de l'acide nitrique fumant. On filtre la solution d'acide arsénique, on la concentre au besoin par l'évaporation, on la sursature par l'ammoniaque, puis on y ajoute un excès de liqueur magnésique et $\frac{1}{2}$ volume d'alcool. On laisse reposer pendant 24—48 heures; on rassemble sur un filtre pesé l'arséniate ammoniacomagnésique qui s'est déposé et on le lave au moyen d'un mélange de 1 p. d'ammoniaque avec 1 p. d'alcool et 3 p. d'eau, jusqu'à ce que le liquide filtré, sursaturé par l'acide nitrique, ne donne plus qu'une très faible opalescence par la solution de nitrate d'argent. On dessèche le précipité à la température de 100—105°, jusqu'à pesanceur constante et l'on détermine alors l'arsenic à l'état d'arséniate ammoniacomagnésique : $\text{As Mg N H}^4 \text{O}^4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}^2 \text{O}$. Comme ce sel n'est pas tout à fait insoluble, on doit ajouter, au résultat donné par la pesée, autant de fois 1 milligramme que la liqueur dans laquelle il s'est déposé contient de fois 15 c.c. :



Pour doser l'arsenic dans une analyse toxicologique, on fait un mélange homogène des substances soumises à la recherche; on en prend une portion déterminée, dans laquelle on précipite l'arsenic à l'état de sulfure, après avoir

détruit les matières organiques. Le sulfure est ensuite transformé en acide arsénique, comme il est dit ci-dessus.

RECHERCHE TOXICOLOGIQUE DE L'ARSENIC.

- Avant de commencer la recherche, on doit s'assurer de la pureté des réactifs à employer, en les soumettant aux différents essais que nous avons indiqués pour constater l'absence de l'arsenic.

On examine à la loupe les matières destinées à être analysées, afin d'y rechercher des grains noirs de cobalt arsénical ou des grains blancs d'acide arsénieux, si l'empoisonnement avait été causé par l'une de ces substances; on les retirerait au besoin à l'aide de pincettes, on les laverait au moyen de très peu d'eau et on les soumettrait aux réactions de l'arsenic et de l'anhydride arsénieux. Si cet examen ne conduit à aucun résultat, on procède à la destruction des matières organiques de la façon indiquée par Frésenius et von Babo : les matières, aussi finement divisées que possible, sont transformées en une bouillie claire, au moyen d'eau distillée; on les introduit dans une grande capsule en porcelaine et on ajoute une quantité d'acide chlorhydrique à 25 % (1.124 pes. spéc.), égale environ à celle de la matière supposée sèche; on ajoute encore un peu d'une solution concentrée de chlorate potassique, puis on chauffe le mélange au bain-marie ou au bain de vapeur. Lorsqu'il a atteint la température du bain, on y ajoute de temps en temps une petite quantité de solution de chlorate, jusqu'à ce qu'il soit transformé en un liquide jaune, homogène, limpide ou ne renfermant plus que quelques flocons; à ce moment, on ajoute encore un peu de chlorate potassique en solution et l'on chauffe jusqu'à ce que toute odeur de chlore ait disparu; on active considérablement l'expulsion du chlore en faisant passer dans le liquide un courant d'anhydride carbonique. On filtre la liqueur, on la chauffe à la température de 60°—70°, puis on la sature de sulfure hydrique, préparé au moyen d'un sulfure et d'un acide exempts d'arsenic, et on l'abandonne pendant 24 heures au repos, après avoir bouché mollement le vase qui la renferme. Après ce laps de temps, on sature de nouveau le liquide par le sulfure hydrique et on l'abandonne une seconde fois au repos pendant 24 heures. L'acide arsénique est réduit d'abord à l'état d'acide arsénieux; en même temps, il se précipite du soufre; l'anhydride arsénieux est ensuite précipité à l'état de sulfure d'arsenic. On chauffe la solution pour en chasser le sulfure hydrique et en précipiter en même temps un peu de sulfure d'arsenic resté en solution, puis on la filtre, on lave le précipité resté sur le filtre avec de l'eau distillée, puis on le traite par de l'ammoniaque diluée, qui dissout le sulfure d'arsenic, et on le sépare du soufre. On évapore la solution ammoniacale à siccité dans une capsule en porcelaine, on ajoute au résidu de l'acide nitrique très concentré, pur, et on l'évapore de nouveau à siccité. On répète plusieurs fois cette opération, jusqu'à ce que l'on obtienne une liqueur entièrement limpide; on additionne alors celle-ci d'acide sulfurique et on la chauffe jusqu'à ce qu'elle dégage des vapeurs blanches, produites par la volatilisation de ce dernier acide; on est certain que l'acide nitrique est alors entièrement expulsé. On prend une petite partie de la liqueur, dans laquelle l'arsenic se trouve à l'état d'acide arsénique, et on l'introduit dans l'appareil de Marsh; le reste est conservé pour d'autres réactions.

L'appareil de Marsh (fig. 11) se compose d'un flacon (a) contenant du zinc pur ou du magnésium pur, et qui est fermé par un bouchon à deux ouvertures; l'une de celles-ci est occupée par un tube à entonnoir, plongeant jusqu'au fond du vase, par lequel on introduit l'acide et le liquide suspect; l'autre ouverture livre passage à un tube coudé à angle droit, sur la branche horizontale duquel on a soufflé une boule (b). Ce tube communique avec un tube élargi (c), contenant, dans son premier tiers, des fragments d'hydrate potassique solide; dans ses deux

autres tiers, du chlorure calcique fondu (*). L'autre extrémité du tube dessiccateur communique avec un tube en verre de Bohême (d), d'un calibre de 5—7 mm. long de 50—75 centimètres, que l'on étire en différents endroits, de façon qu'il présente une série d'étranglements; comme ce tube doit être chauffé à une température élevée, il faut avoir soin de soutenir les parties chauffées pour éviter qu'elles ne s'affaissent. A son extrémité libre, le tube est coudé et effilé; on dispose sous le tube un brûleur de Bunsen, que l'on porte successivement aux différents endroits destinés à être chauffés.

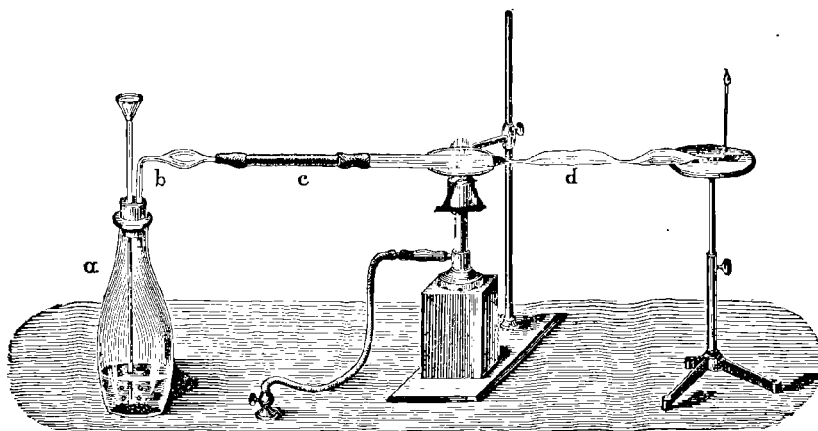


Fig. 41.

L'appareil étant ainsi disposé, on introduit dans le flacon une partie du zinc, de l'eau et de l'acide sulfurique, qui doivent servir à la recherche définitive, pour s'assurer qu'ils ne renferment pas d'arsenic. Lorsque l'hydrogène s'est dégagé pendant un temps suffisamment prolongé pour que l'air soit expulsé de l'appareil, on chauffe le tube en deçà d'un étranglement, et l'on reçoit le gaz qui s'échappe, dans une solution neutre de nitrate d'argent, après avoir tourné vers le bas l'extrémité courbée du tube. Lorsque le dégagement a marché pendant une heure environ, sans qu'il se soit produit d'anneau d'arsenic au delà de la partie chauffée, ni de réduction d'argent dans la solution de nitrate, on procède à l'essai définitif, en introduisant le liquide suspect par l'entonnoir, et en chauffant le tube au rouge, en deçà du premier étranglement. Lorsque les matières soumises à l'analyse renferment de l'arsenic, il ne tarde pas à se former un miroir d'arsenic réduit, entre l'endroit chauffé et l'étranglement qui le suit. Lorsqu'on a obtenu un anneau suffisamment accentué, on chauffe une autre portion du tube, en deçà d'un second étranglement, et ainsi de suite. En même temps, on allume le gaz qui s'échappe de l'extrémité effilée du tube, dirigée présentement vers le haut, et l'on écrase la flamme au moyen de fragments de porcelaine froids; l'arsenic métallique se dépose sur la porcelaine, en y formant une tache noire; on produit un certain nombre de ces taches que l'on soumet aux essais ultérieurs; s'il se dégage encore de l'arsénamine, on remplace rapidement

(*) L'hydrate potassique empêche qu'il se forme de l'acide chlorhydrique, dans le cas où l'acide sulfurique serait entraîné hors du flacon par le dégagement d'arsénamine; il présente en outre l'avantage de retenir de petites quantités de sulfide hydrique, qui, comme l'a prouvé Kolbe, peuvent se produire par la réaction de l'acide sulfurique sur le zinc le plus pur. Toutefois, l'emploi de la potasse est limité aux cas où l'on est certain d'avance de l'absence de l'antimoine, car Dragend'orff a montré que l'hydrure d'antimoine était entièrement décomposé par son passage sur l'hydrate potassique solide.

le tube de verre et l'on reçoit le dégagement dans une solution neutre de nitrate d'argent.

L'hydrure d'antimoine, qui se forme dans les mêmes conditions que l'arsénamine, donne, comme cette dernière, des dépôts d'antimoine ressemblant jusqu'à un certain point à ceux que produit l'arsenic; aussi est-il nécessaire de caractériser les taches et les anneaux obtenus :

1° Le miroir d'arsenic est très brillant, brun noir; le miroir d'antimoine est noir velouté; il est généralement fondu et rassemblé en globules, du côté le plus rapproché de la flamme du brûleur. Le miroir d'arsenic ne se forme qu'au delà de l'endroit chauffé; la stibamine, se décomposant beaucoup plus facilement que l'arsénamine, forme généralement un second anneau, moins important, il est vrai, en deçà de la flamme.

2° Lorsqu'on chauffe le miroir d'arsenic dans un courant d'hydrogène, il disparaît pour aller se reformer à un autre endroit du tube. Il est beaucoup plus difficile de volatiliser un anneau d'antimoine.

3° Lorsqu'on chauffe avec précaution l'anneau d'arsenic dans un courant d'air lent, il se forme de l'anhydride arsénieux, qui se dépose en petits cristaux brillants, dans la partie froide du tube. Dans les mêmes conditions, l'antimoine se transforme en oxyde amorphe.

4° Les taches d'arsenic se dissolvent dans une solution d'hypochlorite sodique, exempte de chlore et d'acide hypochloreux libres; les taches d'antimoine ne sont pas solubles dans ce liquide.

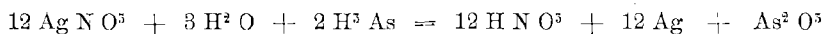
5° Les taches d'arsenic se dissolvent dans 1 gouttelette d'acide nitrique à 1,3 pes. spéc., et, lorsque l'on ajoute 1 goutte de solution ammoniacale de nitrate d'argent (*), il se produit un précipité jaune d'arsénite d'argent. Les taches d'antimoine sont transformées par l'acide nitrique en oxyde d'antimoine et ne sont pas modifiées par l'addition de nitrate d'argent ammoniacal.

Lorsqu'on chauffe à siccité la tache arsénicale mouillée d'acide nitrique, elle se transforme en acide arsénique, et lorsque l'on ajoute 1 goutte de nitrate d'argent ammoniacal, il se forme un dépôt rouge brun d'arséniate d'argent. Dans les mêmes conditions, la tache d'antimoine donne de l'argent réduit.

6° Les taches des deux espèces se dissolvent dans le sulfhydrate ammonique; mais lorsqu'on évapore la solution à siccité, on obtient, pour l'arsenic, un dépôt jaune de sulfure d'arsenic, insoluble dans l'acide chlorhydrique, soluble dans l'ammoniaque et le carbonate ammonique; pour l'antimoine, un enduit orangé, soluble dans l'acide chlorhydrique chaud, insoluble dans l'ammoniaque et le carbonate ammonique.

7° On place un fragment d'iode dans une capsule en porcelaine, que l'on recouvre d'une seconde capsule portant la tache à caractériser. La tache arsénicale se colore peu à peu en jaune brun, celle d'antimoine en rouge brun. La coloration de l'iode d'arsenic disparaît lorsqu'on passe l'haleine sur la tache; celle de l'iode d'antimoine persiste.

8° La solution de nitrate d'argent, dans laquelle on a reçu l'excès d'arsénamine, renferme de l'acide arsénieux :



Lorsqu'on la filtre et qu'on ajoute, goutte à goutte, avec précaution, de l'ammoniaque au liquide filtré, on obtient un précipité jaune d'arsénite d'argent. L'hydrure d'antimoine, dans les mêmes conditions, donne de l'antimoniure d'argent qui se précipite, et la liqueur filtrée ne renferme pas la plus petite trace d'antimoine :



(*) On obtient cette solution en traitant une solution de nitrate d'argent par de l'ammoniaque liquide, jusqu'à ce que le précipité qui se forme d'abord, soit disparu.

Antimoine, Sb = 120.*Stibium.*

Historique. — On trouve dans Pline, déjà, quelques indications relatives à l'antimoine métallique; ce n'est cependant que vers la fin du xv^e siècle que le savant bénédictin Basilius Valentinus l'obtint au moyen du sulfure et fit connaître son mode de préparation, dans son ouvrage intitulé : *Currus triumphalis antimonii*.

Le sulfure noir était connu depuis les temps les plus reculés; les femmes des anciens Hébreux et les femmes des Grecs s'en servaient pour se noircir les sourcils; les Grecs l'employaient extérieurement comme astringent et siccatif. Pour les alchimistes, l'antimoine était d'origine démoniaque; ils le considéraient comme la substance primitive qui devait fournir l'or, et ils le soumettaient à toute espèce de manipulations.

Les religieux du moyen âge absorbaient les antimoniaux en si grandes quantités, que beaucoup en moururent et que François II, roi de France, dut prendre un arrêté portant défense de se servir d'antimoine. Il n'est pas exact cependant que le nom d'antimoine soit venu de là (*ἀντι, μόνη/ρος*), car Basilius Valentinus s'en servait déjà, quatre-vingts ans auparavant; on dit même que le nom latin d'*antimonium* se trouve déjà employé dans la traduction latine de l'ouvrage de Geber (viii^e siècle).

État naturel. — On rencontre rarement l'antimoine à l'état natif; il existe surtout à l'état de stibine ou de trisulfure : Sb^3S^3 .

Le sulfure d'antimoine se rencontre, uni à d'autres sulfures métalliques, dans différents minéraux, tels que la bournonite : $\text{Sb}^3\text{S}^5(\text{PbS})^2\text{Cu}^2\text{S}$, le fahlerz : $4\text{Cu}^2\text{S} + \text{Sb}^3\text{S}^3$, etc. On rencontre également, à l'état naturel, l'oxyde d'antimoine : Sb^3O^3 , ainsi que de petites quantités d'oxysulfure : $\text{Sb}^3\text{O}^5 + 2\text{Sb}^3\text{S}^5$.

Production. — On obtient l'antimoine métallique, en fondant la stibine avec du fer, ou bien en la grillant au contact de l'air. Dans le premier cas, il se forme du sulfure de fer et de l'antimoine; dans le second, il se dégage de l'anhydride sulfureux et l'antimoine est transformé en oxyde antimonique : Sb^3O^3 ; celui-ci est ensuite réduit par le charbon et le carbonate sodique.

Pour désulfurer la stibine au moyen du fer, on fond dans un creuset 100 p. de stibine, 42 p. de déchets de fer, 10 p. de sulfate sodique anhydre et $2\frac{1}{2}$ à 3 p. de charbon; on chauffe au rouge vif; l'antimoine se rassemble au fond du creuset, tandis que le sulfure de fer, mélangé du sulfure sodique qui provient de la réduction du sulfate par le charbon, se rassemble à la partie supérieure en une masse fusible que l'on sépare aisément après refroidissement.

Le métal ainsi obtenu renferme d'ordinaire de petites quantités de plomb, d'arsenic et d'autres métaux. Pour l'en débarrasser, on le fond plusieurs fois, avec un peu de sulfure d'antimoine et finalement avec du carbonate sodique et un peu de salpêtre; les métaux étrangers passent dans la scorie.

On obtient de l'antimoine plus pur en grillant le sulfure, au-dessous du rouge sombre, dans des fours à réverbère; pendant toute la durée de l'opération, il se

dégage outre l'anhydride sulfureux, de l'oxyde d'antimoine et un peu d'anhydride arsénieux. On recueille les produits gazeux, les fumées, et on les traite séparément. Le minéral grillé contient de l'oxyde d'antimoine, de l'antimoniate d'antimoine et du sulfure ayant échappé à l'oxydation; on le mélange avec du charbon et des fondants alcalins, et on le chauffe au rouge dans des creusets en terre; il se forme, comme dans le premier procédé décrit ci-dessus, une scorie composée de sulfure alcalin combiné au sulfure d'antimoine; en même temps, l'antimoine est réduit. On doit le refondre avec une portion des scories de l'opération précédente et un mélange de nitre et de carbonate sodique; par cette fusion on enlève le soufre, les métaux alcalins, le fer et le zinc. L'antimoine fourni par cette opération est l'antimoine cristallin du commerce.

Pour obtenir l'antimoine entièrement pur, on fond un mélange de 10 p. d'oxyde d'antimoine, obtenu de la poudre d'Algaroth, avec 8 p. de carbonate sodique anhydre et 2 p. de charbon.

Propriétés. — L'antimoine est un métal blanc, brillant, à texture lamelleuse-cristalline; il est cassant et facilement pulvérisable; sa pes. spéc. est de 6,715; il entre en fusion à 450° et cristallise en rhomboédres par le refroidissement; il distille au rouge blanc. A la température ordinaire, il est inaltérable à l'air; mais lorsqu'on le chauffe jusqu'à sa température de fusion, il brûle en se transformant en oxyde : Sb^2O^3 ; celui-ci se dégage, en partie, sous forme de vapeurs blanches et se dépose, en partie, sous forme de cristaux dans la masse métallique refroidie. L'antimoine est insoluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique dilué; l'acide sulfurique concentré et bouillant le transforme en sulfate en dégageant de l'anhydride sulfureux; l'acide nitrique ne le dissout pas, mais le transforme en un mélange d'oxyde d'antimoine : Sb^2O^5 , et d'acide antimonique. L'eau régale donne du chlorure antimonieux : $SbCl^3$, ou du chlorure antimonique : $SbCl^5$, suivant la durée de l'action; le chlore gazeux le transforme en chlorure antimonique.

Essai. — 2 g. du métal pulvérisé sont traités dans une capsule en porcelaine, par 6 c.c. d'acide nitrique à 25 % : on chauffe légèrement pour favoriser l'oxydation, puis on évapore à siccité et l'on fait bouillir le résidu avec de l'acide nitrique très dilué (à 5 %). On filtre, on évapore le filtrat à siccité, à une température modérée; on reprend le résidu par environ 6 c.c. d'acide chlorhydrique à 25 % et on le partage en 3 portions *A*, *B*, *C*.

La portion *A* est traitée par l'acide chlorhydrique fumant et le chlorure stanneux, puis chauffée; elle ne doit pas donner de précipité brun ou de coloration brune — absence d'arsenic —.

La portion *B* ne doit pas se troubler lorsqu'on la dilue de 8 fois son vol. d'eau — absence de bismuth —; on ajoute à la liqueur quelques c.c. d'acide sulfurique dilué, après l'avoir filtrée, si elle a donné un précipité de sel bismuthique basique. Un trouble blanc, qui se formerait instantanément ou après repos, serait un indice de plomb. On sépare le sulfate de plomb par la filtration, puis on divise la liqueur filtrée en 2 portions : la première est traitée par un excès d'ammoniaque; la seconde, par le ferrocyanate potassique; une coloration bleue, dans le premier cas, et un précipité brun, dans le second, seraient un indice de cuivre.

La portion *C* est également partagée en deux moitiés dont l'une est traitée par le ferrocyanure potassique; un précipité bleu décelerait le fer (en l'absence du cuivre); la seconde moitié incomplètement saturée par l'ammoniaque, puis

traitée par une solution d'acide tannique, donnerait un précipité bleu ou noir, en présence du même métal.

Le premier résidu du traitement par l'acide nitrique dilué peut encore renfermer de l'oxyde d'étain; on enlève la moitié de ce résidu, et on le chauffe jusqu'à l'ébullition, avec 6 c.c. d'acide chlorhydrique à 25 %; on filtre, puis on ajoute au liquide filtré 2 g. d'acide tartrique pulvérisé et, après solution, un excès d'ammoniaque; l'oxyde stannique (acide métastannique) est précipité; l'oxyde antimonique reste provisoirement en solution.

Usages. — L'antimoine sert à préparer certains composés d'antimoine; il entre dans la composition de différents alliages. L'alliage des caractères d'imprimerie renferme 15—25 % d'antimoine, 70—80 % de plomb, 2—6 % d'étain.

Détermination qualitative des combinaisons de l'antimoine. Fondues sur le charbon, à la flamme réductrice du chalumeau avec du carbonate sodique ou du cyanure potassique, elles donnent des globules métalliques cassants; ceux-ci se volatilisent en donnant des vapeurs blanches d'oxyde antimonique, qui se déposent partiellement sur le charbon en le revêtant d'un enduit blanc.

Les combinaisons d'antimoine solubles dans l'eau et dans les acides, donnent, lorsqu'on les traite par le sulfure hydrique, un précipité orangé de sulfure d'antimoine : Sb^2S^3 , facilement soluble dans le sulfure ammonique, dans les alcalis caustiques et dans l'acide chlorhydrique concentré, insoluble dans l'ammoniaque et dans le carbonate ammonique.

Lorsqu'on les fait digérer à l'état très divisé avec du sulfure ammonique jaune, les combinaisons d'antimoine insolubles dans les acides, sont transformées en sels doubles solubles, dont l'acide chlorhydrique précipite du sulfure orangé d'antimoine : Sb^2S^3 .

La liqueur fournie par la solution de sulfure d'antimoine dans l'acide chlorhydrique concentré, évaporée avec précaution, peut être soumise aux réactions suivantes :

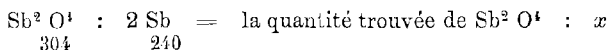
Additionnée d'eau, elle précipite de l'oxychlorure : $SbClO$, sous forme d'un dépôt blanc qui disparaît par addition d'acide tartrique.

L'hydrate potassique y produit un précipité blanc, soluble dans un excès du précipitant.

Lorsqu'on plonge dans une solution chlorhydrique d'un sel d'antimoine exempté d'acide nitrique, une lame de platine et que l'on repose un bâton de zinc sur cette dernière, la lame de platine se recouvre en peu de temps d'un enduit noir, adhérent, d'antimoine métallique, qui ne se dissout pas dans l'acide chlorhydrique à 25 %, lors même que l'on chauffe, mais qui entre en solution lorsqu'on ajoute une goutte de teinture d'iode. Cette réaction permettrait de constater 0,00005 g. d'antimoine dans 1 c.c. de liquide, après un quart d'heure de contact.

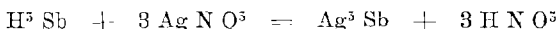
Détermination quantitative. Pour doser l'antimoine, on le transforme d'abord en sulfure, en précipitant sa solution étendue, légèrement acide, par le sulfure hydrique. Pour précipiter les dernières traces du sulfure d'antimoine, on chauffe la liqueur jusqu'à ce qu'elle ne dégage plus l'odeur de sulfure hydrique; on rassemble le précipité sur un filtre pesé, on le lave au moyen d'eau et on le dessèche à 100°, jusqu'à pesanté constante. On introduit une partie du sulfure desséché dans un creuset en porcelaine pesé, puis on dessèche de nouveau le filtre et le reste du sulfure à 100° et on le pèse afin de déterminer, par différence, la quantité de sulfure enlevée. On transforme le sulfure introduit dans le creuset en acide antimonique, en l'arrosant d'abord de quelques gouttes d'acide nitrique ordinaire, puis en y ajoutant 8—10 p. d'acide nitrique fumant. On recouvre immédiatement le creuset d'un verre de montre, puis, lorsque la réac-

tion a cessé à froid, on chauffe le mélange au bain-marie jusqu'à ce que tout dégagement de gaz ait cessé; on enlève ensuite le verre de montre, qu'on lave au-dessus du creuset au moyen de quelques gouttes d'eau distillée, puis on évapore à siccité. On obtient comme résidu une masse blanche, que l'on chauffe progressivement au rouge vif. Le contenu du creuset se compose alors d'antimoni-ate d'antimoine : $\text{Sb}^2 \text{O}^4$, et la quantité d'antimoine est donnée par la proportion :



Hydru-re d'antimoine, stibamine, hydrogène antimonie : $\text{H}^2 \text{Sb}$. Il se produit de l'hydru-re d'antimoine lorsque les combinaisons chlorurées ou oxygénées de l'antimoine se trouvent en présence de l'hydrogène naissant. On obtient un produit qui ne renferme pas trop d'hydrogène, lorsqu'on traite un alliage de zinc et d'antimoine par l'acide sulfurique dilué. Le procédé qui fournit l'hydrogène antimonie le moins impur, consiste à faire réagir le trichlorure d'antimoine en solution concentrée sur l'amalgame de sodium.

L'hydru-re d'antimoine est un gaz incolore, d'une odeur particulière, qui brûle avec une flamme verdâtre, en donnant d'épaisses fumées d'oxyde antimonieux : $\text{Sb}^2 \text{O}^3$. Lorsqu'on refroidit la flamme au moyen d'un corps froid, il se forme sur ce dernier des taches d'antimoine métallique, analogues à celles que l'arsenic donne dans les mêmes conditions, et dont nous avons vu plus haut les caractères distinctifs. L'hydru-re d'antimoine forme, comme l'arsénamine, des anneaux de métal réduit, lorsqu'on le fait passer dans un tube fortement chauffé. Il décompose une solution de nitrate d'argent en précipitant de l'antimoniure d'argent :



Dirigé dans l'acide sulfurique concentré, l'hydrogène antimonie y produit un précipité noir, mélange en proportions variables de sulfure d'antimoine et d'un hydru-re solide.

Lorsqu'on place du soufre en poudre, au soleil, dans une atmosphère contenant de l'hydru-re d'antimoine, il se colore en rouge par suite de la formation de sulfure rouge d'antimoine.

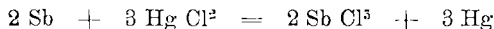
Chlorure d'antimoine, $\text{Sb Cl}^5 = 226,5$.

Trichlorure d'antimoine, chlorure antimonieux, beurre d'antimoine.

Stibium chloratum, butyrum stibii.

Il a été préparé pour la première fois par Basilius Valentinus qui l'obtint par la distillation d'un mélange de chlorure mercurique et de sulfure d'antimoine, ainsi que par la solution de l'oxysulfure d'antimoine (*vitrum antimonii*) dans l'acide chlorhydrique.

Préparation. — On obtient le chlorure d'antimoine solide en soumettant à la distillation un mélange intime de 1 p. d'antimoine et de 3 p. de chlorure mercurique :



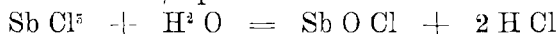
Ou bien encore en distillant un mélange de 3 p. de sulfure d'antimoine et de 7 p. de chlorure mercurique :



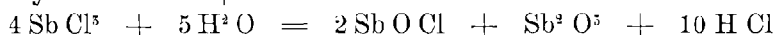
Le col de la cornue dans laquelle s'accomplit la distillation doit être maintenu à une température suffisamment élevée pour que le chlorure d'antimoine formé ne puisse s'y condenser.

Le chlorure d'antimoine solide n'existe ni dans la pharmacopée belge, ni dans la pharmacopée germanique. Le codex français le prépare en dissolvant le sulfure noir dans l'acide chlorhydrique; il fait ensuite concentrer la solution obtenue, jusqu'à ce que 1 goutte, qu'on fait tomber sur une lame de verre, se solidifie par le refroidissement, puis il la fait introduire dans une cornue de verre munie d'une allonge et d'un récipient; on distille au bain de sable, presque jusqu'à siccité. La masse cristalline condensée dans le récipient est souvent surmontée d'une petite quantité de liquide que l'on sépare par décantation.

Propriétés. — Le chlorure antimonieux pur forme une masse solide, blanche, cristalline, transparente, molle, qui entre en fusion à 73° et en ébullition à 223°, en donnant des vapeurs lourdes, incolores. La pes. spéc. des cristaux fondus est de 2,676. Il attire fortement l'humidité de l'air et se transforme en une masse trouble, déliquescence, qui, lorsqu'on y ajoute une plus grande quantité d'eau, se décompose en oxychlorure d'antimoine et en acide chlorhydrique. La composition de l'oxychlorure varie suivant les quantités d'eau employées, suivant la température et la durée des lavages. L'oxychlorure, précipité du chlorure par l'eau froide, a pour formule : Sb O Cl :



Le précipité cristallin que l'on obtient en traitant le chlorure d'antimoine par l'eau bouillante, est une combinaison d'oxychlorure et d'oxyde : $2 \text{Sb O Cl} + \text{Sb}^2 \text{O}^3$:



L'acide tartrique ou un excès d'acide chlorhydrique empêche la précipitation de l'oxychlorure.

Chlorure d'antimoine en solution.

Liquor stibii chlorati.

La liqueur officinale connue sous ce nom est une solution de chlorure d'antimoine dans l'eau, obtenue à la faveur d'un excès d'acide chlorhydrique. Elle est limpide, jaunâtre, de consistance oléagineuse, très caustique, et précipite abondamment par addition d'eau.

Préparation. — On chauffe dans un ballon de grande capacité 4 p. d'acide chlorhydrique concentré et 1 p. de sulfure d'antimoine finement pulvérisé, jusqu'à ce que le dégagement d'acide sulfhydrique ait cessé et que le sulfure d'antimoine soit presque entièrement dissous :



D'après la formule ci-dessus, 219 p. d'acide chlorhydrique décomposent 336 p. de sulfure d'antimoine. L'acide chlorhydrique de la pharmacopée belge ne renfermant que 35 % environ d'acide H Cl, nous devons en employer 626 p. pour transformer 336 p. de sulfure d'antimoine en chlorure, soit environ 2 p. d'acide chlorhydrique à 35 % pour 1 p. de sulfure; toutefois, il est préférable d'employer ici un grand excès d'acide chlorhydrique pour les raisons suivantes : par l'ac-

tion prolongée de la chaleur, une partie de l'acide chlorhydrique se volatilise; après quelque temps, l'acide devient moins concentré et n'attaque plus que faiblement le sulfure; enfin, le chlorure d'arsenic que pourrait renfermer le chlorure d'antimoine se volatilise aisément avec les vapeurs d'acide chlorhydrique; il en résulte que l'excès de cet acide aide jusqu'à un certain point à la purification du produit.

La dissolution du sulfure dans l'acide chlorhydrique est considérablement favorisée par l'addition de petites quantités d'acide nitrique; seulement, on doit avoir soin de chauffer la liqueur, après la dernière addition, jusqu'à ce que les vapeurs rouges soient entièrement dégagées.

On laisse déposer le produit, après avoir incliné le ballon; on décante la partie limpide de la liqueur et on filtre le restant à travers l'asbeste ou le verre filé. Le liquide filtré, introduit dans une capsule en porcelaine, est chauffé à la toile métallique jusqu'à réduction de moitié environ; on le laisse déposer de nouveau, puis on soumet la liqueur décantée à la distillation dans une cornue tubulée qui repose sur un bain de sable et à laquelle fait suite un récipient renfermant un peu d'eau. On continue à chauffer jusqu'à ce que les gouttelettes qui tombent dans l'eau du récipient y produisent un trouble laiteux. Il passe d'abord à la distillation de l'eau, puis de l'acide chlorhydrique et enfin le chlorure d'arsenic que contiendrait le produit; ce chlorure se volatilise à 134°, tandis que le chlorure d'antimoine ne passe qu'à 223°. L'apparition du trouble dans l'eau du récipient indique que le chlorure d'antimoine commence à distiller; à ce moment, le chlorure d'arsenic est complètement expulsé. On change alors le récipient et l'on continue à distiller jusqu'à ce qu'il ne reste plus dans la cornue qu'un faible résidu; celui-ci renferme, à l'état de chlorure, le plomb et le fer qu'aurait pu contenir le sulfure d'antimoine. Lorsque l'opération est terminée, le récipient est occupé par une masse cristalline, que l'on introduit immédiatement dans un flacon à fermeture hermétique. Pour obtenir au moyen de ce produit une solution de chlorure d'antimoine, on l'étend d'acide chlorhydrique à 10%, jusqu'à ce qu'il possède la pes. spéc. exigée.

Le codex français n'a que le chlorure d'antimoine solide. La première édition de la pharmacopée germanique préparait une solution d'une pes. spéc. de 1,34 — 1,36, qui a disparu de la seconde édition. La solution de la pharmacopée belge de 1854 marque 1,4 au densimètre.

Au lieu de continuer la distillation en changeant de récipient, lorsque le chlorure d'antimoine commence à distiller, on peut recueillir le contenu de la cornue, le laisser reposer pendant 1 jour, dans un endroit frais, pour permettre au chlorure de plomb de se séparer, décarter ensuite le liquide et le diluer jusqu'à la densité voulue, au moyen d'acide chlorhydrique à 10%; toutefois, le produit obtenu par ce procédé est moins pur que celui que fournit la distillation.

Essai. — La solution du chlorure d'antimoine dans l'acide chlorhydrique faible, doit être limpide et incolore; à la longue, toutefois, elle devient d'habitude un peu jaunâtre; cette coloration lui est donnée par les traces de fer qu'elle renferme. La solution doit se volatiliser sans laisser de résidu.

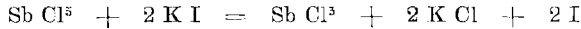
Chlorure de plomb. Cette solution ne doit pas donner de trouble ni de précipité, lorsqu'on la traite par plusieurs volumes d'alcool. On peut encore déceler le plomb en traitant la solution de chlorure d'antimoine par 2 fois son poids d'acide tartrique pulvérisé, puis en y ajoutant plusieurs volumes d'acide sulfurique dilué: il ne doit pas se former de précipité; au contraire, la solution, après avoir été fortement agitée, doit devenir entièrement limpide au bout de quelque temps.

Cuivre. On traite la solution de chlorure d'antimoine par un excès d'ammoniaque et l'on filtre; le liquide ne doit pas se colorer en bleu.

Métaux en général. Lorsqu'on ajoute à la solution de chlorure d'antimoine une notable quantité d'eau, il se forme un précipité blanc qui doit disparaître

par addition d'hydrate potassique, et la liqueur limpide ainsi obtenue ne doit pas être modifiée par le sulfide hydrique, ni par le sulphydrate ammonique.

Pentachlorure d'antimoine. On fait une solution tartrique diluée de chlorure d'antimoine et l'on ajoute cette solution, qui est limpide, à une solution diluée d'iodure potassique, exempte d'iodate; il ne doit pas se produire de coloration jaune et la liqueur agitée avec du chloroforme ne doit pas colorer ce dissolvant en violet :



Arsenic. La solution de chlorure d'antimoine, traitée par 2 fois son poids de solution saturée de chlorure stanneux dans l'acide chlorhydrique fumant et chauffée pendant longtemps au bain-marie, ne doit pas donner la coloration brune de l'arsenic réduit.

Usages. — Le chlorure d'antimoine est un caustique énergique, que l'on emploie parfois pour cautériser les chairs mortes des cancers et des abcès syphilitiques. Il est aussi usité contre les morsures des serpents et des chiens enragés; enfin, il sert à la préparation de l'oxychlorure d'antimoine.

Chlorure antimonique : Sb Cl^5 . Il constitue un liquide incolore, fumant à l'air, qui se décompose par la distillation en chlore et en chlorure antimonieux, et qui, à -6° , se change en une masse cristalline. Traité par l'eau, il se transforme en acide antimonique et en acide chlorhydrique.

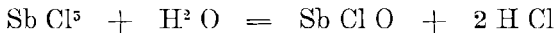
On le prépare en faisant arriver du chlore en excès dans du chlorure antimonieux, ou bien en chauffant de l'antimoine métallique dans un vif courant de chlore.

Oxychlorure d'antimoine, Sb Cl O .

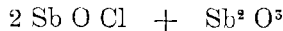
Poudre d'Algaroth.

Stibium oxychloratum.

C'est une poudre blanche, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique, que l'on obtient en laissant tomber, goutte à goutte, le chlorure d'antimoine liquide, dans une grande quantité d'eau :



Lorsqu'on emploie l'eau chaude à la précipitation, le produit est beaucoup plus basique, et répondrait alors à la formule :



L'oxychlorure d'antimoine sert à la préparation de l'oxyde antimonieux : $\text{Sb}^2 \text{O}^5$.

L'antimoine forme avec l'oxygène les combinaisons suivantes :

Oxyde d'antimoine, oxyde antimonieux, trioxyde d'antimoine, anhydride antimonieux	$\text{Sb}^2 \text{O}^5$
Oxyde antimonique, pentoxyde d'antimoine, an- hydride antimonique	$\text{Sb}^2 \text{O}^5$
Acide métantimonieux.	H Sb O^2
Acide antimonique	$\text{H}^3 \text{Sb O}^4$

Acide pyroantimonique	$\text{H}^1\text{Sb}^2\text{O}^7$
Acide métantimonique.	H Sb O^5

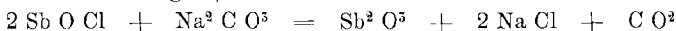
Oxyde antimonieux, $\text{Sb}^2 \text{O}^5 = 288$.

Oxyde d'antimoine, trioxyde d'antimoine, anhydride antimonieux.

Stibium oxydatum, flores antimonii.

Historique. — Dioscoride et Pline paraissent avoir connu un oxyde d'antimoine impur. Il est mentionné positivement par Ætius, au vi^e siècle, et par Geber, au viii^e. Basilius Valentinus donna un procédé explicite pour sa préparation.

Préparation. — On fait une bouillie avec de l'oxychlorure d'antimoine et de l'eau; on la chauffe au bain-marie et on y ajoute une solution bouillante de carbonate sodique, jusqu'à ce que le mélange prenne une réaction franchement alcaline. On fait digérer pendant quelque temps, puis on recueille le précipité; on le lave à l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage cessent de précipiter par le nitrate d'argent, et on le dessèche au bain-marie :



On peut encore préparer l'oxyde d'antimoine en faisant déflager dans un vase en terre, un mélange, par parties égales, de sulfure d'antimoine et de nitrate sodique desséché. On met le feu, au moyen d'un charbon ardent, à 30 g. environ du mélange, puis on y ajoute le reste, par petites portions, de façon à éviter une déflagration en masse qui causerait une perte d'oxyde d'antimoine. On pulvérise le résidu et on le traite dans un ballon par de l'acide chlorhydrique fumant, en quantité suffisante pour obtenir une dissolution presque complète. On abandonne la liqueur au repos pendant deux jours, puis on la décante ou bien on la filtre et on l'additionne d'un égal volume d'eau distillée; on la filtre de nouveau et on la précipite par 5000 p. d'eau. On lave le précipité par décantation d'abord, puis sur le filtre, jusqu'à ce que les eaux de lavage aient cessé d'être alcalines et qu'elles ne donnent plus la réaction du fer par le rhodanure potassique. L'oxychlorure ainsi obtenu est traité par le carbonate sodique, comme il est dit plus haut.

L'oxyde d'antimoine par voie sèche, *flores antimonii*, est obtenu par la fusion de l'antimoine métallique dans un creuset auquel est adaptée une allonge de grès, ouverte à l'air libre; il s'assemble dans l'allonge une poudre cristalline, brillante, d'oxyde $\text{Sb}^2 \text{O}^5$, renfermant de plus ou moins grandes quantités d'antimoniate d'antimoine : $\text{Sb}^2 \text{O}^4$.

On obtient un produit très analogue en chauffant, avec de l'acide nitrique, l'antimoine très finement pulvérisé, jusqu'à ce qu'il soit transformé en une poudre blanche; on lave celle-ci à l'eau bouillante, puis on la sèche.

Propriétés. — L'oxyde antimonieux est une poudre blanche, cristalline, neutre, qui, lorsqu'on la chauffe au contact de l'air, absorbe de l'oxygène et se transforme en antimoniate d'antimoine : $\text{Sb}^2 \text{O}^4$. En l'absence du contact de l'air, on peut le fondre et le sublimer sans qu'il se décompose. Il est insoluble dans l'eau et dans l'acide nitrique; il se dissout dans l'acide chlorhydrique en donnant du chlorure antimonieux; il se dissout également bien dans l'acide tartrique et les bitartrates alcalins, surtout lorsqu'il a été fraîchement préparé.

L'oxyde d'antimoine : $\text{Sb}^2 \text{O}^5$, se distingue de l'antimoniate d'anti-

moine : Sb^2O^4 , de l'anhydride antimonique : Sb^2O^5 et de l'acide métantimonique : HSbO^3 , auxquels il ressemble beaucoup extérieurement, en ce qu'il se fond aisément par la chaleur et en ce qu'il réduit à chaud la solution ammoniacale de nitrate d'argent, en se transformant en acide antimonique.

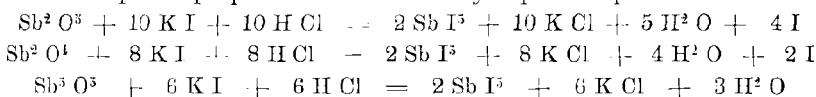
Essai. — L'oxyde d'antimoine doit être facilement soluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide tartrique. La solution chlorhydrique est soumise aux mêmes essais que la solution de chlorure antimonieux pour la recherche du plomb, du cuivre, du fer, du zinc et de l'arsenic.

Agité fortement avec de l'eau, l'oxyde d'antimoine donne un filtrat qui ne doit pas être modifié par la solution de nitrate d'argent et qui ne doit pas laisser de résidu lorsqu'on l'évapore — absence de chlorure sodique —.

On fait digérer le produit avec du carbonate sodique en solution et l'on filtre. Une partie du filtrat, acidulée par l'acide nitrique, ne doit pas se troubler lorsqu'on l'additionne de solution de nitrate d'argent — absence de oxychlorure —. Une autre partie de la solution, acidulée par l'acide chlorhydrique et traitée par le chlorure barytique, ne doit pas donner de précipité — absence d'acide sulfurique —. Une troisième partie, traitée par l'acide sulfurique et le sulfate ferreux, ne doit pas donner la réaction de l'acide nitrique.

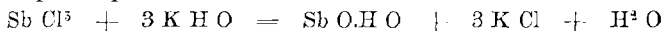
Pour rechercher l'oxyde antimonique : Sb^2O^5 , on dissout le produit dans l'acide chlorhydrique, on dilue la liqueur obtenue au moyen d'une solution d'acide tartrique, puis on l'ajoute à une solution diluée d'iode potassique, exempt d'acide iodique. Il se manifesterait une coloration jaune, due à de l'iode mis en liberté si le produit renfermait de l'oxyde antimonique.

On peut aussi chauffer directement l'oxyde d'antimoine soumis à l'essai, avec de l'iode potassique pur et de l'acide chlorhydrique exempt de chlore :



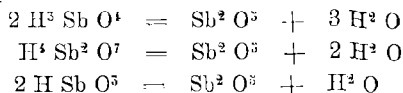
Usages. — L'oxyde antimonieux est quelquefois employé à l'intérieur, à la dose de 0,05—0,1—0,15 g., plusieurs fois par jour; il sert surtout à préparer l'émétique. C'est un médicament héroïque et qui doit être conservé séparément.

L'acide antimonieux normal : H^3SbO^3 , qui correspondrait à l'anhydride antimonieux ou oxyde antimonieux : Sb^2O^5 , dont nous venons de parler, n'existe pas; mais on connaît un acide métantimonieux : $\text{HSbO}^3 = \text{H}^3\text{SbO}^5 - \text{H}^2\text{O}$, qui répond à l'acide métarsénieux. C'est une poudre blanche, amorphe, que l'on obtient en traitant une solution de chlorure antimonieux par de l'hydrate ou du carbonate potassique :



L'acide métantimonieux se dissout dans un excès d'hydrate potassique (mais non dans l'ammoniaque), en formant du métantimonite potassique. Il est très instable et se transforme en oxyde d'antimoine par une simple coction avec l'eau. Il forme avec les métaux alcalins, des sels, dans lesquels il joue le rôle d'un acide faible; au contraire, en présence des acides forts, il donne des sels également peu stables, dans lesquels il joue le rôle d'une base faible. Il se combine aux acides, sous forme d'antimonyle : SbO , groupe monoatomique qui se substitue à un atome d'hydrogène, ou bien, sous forme de : Sb , antimoine, triatomique, remplaçant trois atomes d'hydrogène. On connaît, par exemple : $(\text{SbO})\text{NO}^3$, nitrate d'antimoine et $\text{Sb}^2(\text{SO}^4)^3$, sulfate d'antimoine. On obtient ces deux sels en dissolvant l'oxyde Sb^2O^5 dans l'acide nitrique bouillant ou dans l'acide sulfurique concentré et bouillant.

Anhydride antimonique ou oxyde antimonique : Sb^2O^3 . On l'obtient en chauffant avec précaution les acides antimonique, pyroantimonique et métantimonique, à la température de 275° :



Chauffé au rouge, il se décompose en oxygène et antimoniade d'antimoine : Sb^2O^4 .

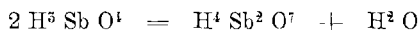
C'est une poudre amorphe, jaune pâle, infusible, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique. Chauffé avec de l'iodure potassique et de l'acide chlorhydrique, l'oxyde antimonique donne une solution brune, renfermant de l'iode en liberté. La solution ammoniacale de nitrate d'argent ne le réduit pas, même sous l'action de la chaleur.

Acide antimonique : H^3SbO^4 . On l'obtient sous forme de précipité gélatineux lorsqu'on laisse tomber, goutte à goutte, dans de l'eau froide, du chlorure antimonique : Sb Cl^5 :



Le précipité, lorsqu'on l'a desséché sur une plaque poreuse, a pour constitution : $2\text{H}^3\text{SbO}^4 + \text{H}^2\text{O}$. Desséché sur l'acide sulfurique, il est anhydre : H^3SbO^4 .

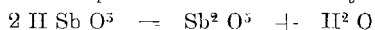
A 100° , l'acide antimonique abandonne de l'eau et se transforme en acide pyroantimonique :



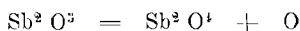
A 200° , ce dernier se transforme en acide métantimonique :



A 275° , l'acide métantimonique se transforme en anhydride :



Enfin, au delà de 300° , l'anhydride donne de l'antimoniade d'antimoine, ainsi que nous l'avons dit plus haut :



Acide pyroantimonique : $\text{H}^4\text{Sb}^2\text{O}^7$. On obtient cet acide en faisant réagir les acides sur les pyroantimoniades; il est très instable et se transforme rapidement en acide antimonique : H^3SbO^4 .

L'acide pyroantimonique présente peu d'importance, mais il forme des sels qui en ont davantage. Le pyroantimoniade acide de potassium : $\text{K}^2\text{H}^2\text{Sb}^2\text{O}^7$, sert de réactif des sels sodiques, qu'il précipite sous forme de pyroantimoniade acide de sodium : $\text{Na}^2\text{H}^2\text{Sb}^2\text{O}^7$ (voyez : sels potassiques).

Acide métantimonique : HSbO^5 . Il fut employé en médecine par Kerkring (1665), sous le nom de : *Materia perlata Kerkringii*. Au XV^{e} siècle déjà, Basilius Valentinus avait préparé son sel potassique : l'antimoine diaphorétique.

On obtient l'acide métantimonique en chauffant 1 p. d'antimoine finement pulvérisé avec 6 p. d'acide nitrique; on ajoute de temps à autre de petites quantités d'acide chlorhydrique. On chauffe jusqu'à ce que la coloration grise de l'antimoine ait disparu, puis on évapore à siccité et on lave soigneusement le résidu à l'eau distillée, afin de le débarrasser de toute trace d'acide nitrique; enfin, on le dessèche. C'est une poudre blanche, infusible, à réaction faiblement acide, pour ainsi dire insoluble dans l'eau, dans l'ammoniaque et dans l'acide nitrique. L'acide tartrique et l'acide chlorhydrique concentré le dissolvent facilement, mais il est précipité de ces solutions par l'eau. Il ne réduit pas une solution ammoniacale de nitrate d'argent avec laquelle on le met en digestion.

Sulfure noir d'antimoine, $\text{Sb}^2\text{S}^3 = 336$.*Stibium sulfuratum nigrum.*

État naturel.—Le sulfure noir d'antimoine ou stibine se rencontre à l'état naturel, en masses rayonnées ou foliacées; il est souvent accompagné de spath calcaire, de barytine, de quartz. On le trouve également uni au sulfure de plomb, dans la plagionite : $3\text{Sb}^2\text{S}^3 + 4\text{PbS}$, dans la zinkénite : $\text{Sb}^2\text{S}^3 + \text{PbS}$, uni aux sulfures de cuivre, d'argent de fer, etc.

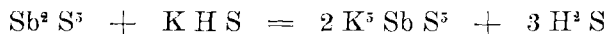
La plus grande partie du sulfure d'antimoine du commerce provient de Hongrie (Rosenau, Liptau), d'Espagne, d'Angleterre; on en retire également de Bohême, du Harz, de Chio, de Bornéo, etc.

Production. Comme le sulfure d'antimoine est fusible à basse température (450° environ), on le sépare facilement, par la fusion, des métaux étrangers qui l'accompagnent. L'opération s'accomplit dans des cruches en grès dont le fond est percé de trous, et qui reposent sur d'autres cruches, enfoncées en terre; on chauffe les cruches latéralement, le sulfure d'antimoine fondu s'écoule dans le vase inférieur. On opère aussi la fusion dans des tubes en grès, inclinés, analogues à ceux qui servent à la préparation du bismuth.

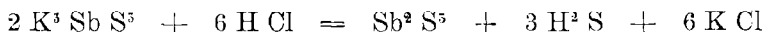
Propriétés.—Le sulfure d'antimoine du commerce se présente sous forme de gâteaux ou de fragments, à texture fibro-cristalline, ayant souvent conservé, sur l'une ou l'autre de leurs faces, la forme du vase dans lequel ils ont été fondus. A l'extérieur, ils sont gris et ternes; à l'intérieur, ils possèdent la couleur du graphite et un éclat métallique. Le sulfure d'antimoine est inaltérable à l'air; il est très cassant, et se transforme facilement en une poudre lourde, gris noirâtre, d'une pes. spéc. de 4,62. Il est facilement fusible; en l'absence de l'air, on peut le volatiliser sans qu'il se décompose. Lorsqu'on verse, en un mince filet, le sulfure d'antimoine fondu, dans de l'eau froide maintenue en agitation continuelle, il se solidifie en une masse amorphe, jaune, qui donne une poudre rouge brun, et possède une pes. spéc. de 4,2. Cette modification amorphe, rouge brun, du sulfure d'antimoine, que l'on peut aussi obtenir par voie humide, se transforme en sulfure cristallin normal par une longue exposition à la lumière, ou par l'application d'une température de 200°.

Quand on chauffe le sulfure d'antimoine à l'air, il dégage de l'anhydride sulfureux, en formant de l'antimoniote d'antimoine : Sb^2O^3 . L'hydrogène le réduit, à chaud, en donnant du sulfure hydrique et de l'antimoine métallique. L'acide chlorhydrique transforme le sulfure d'antimoine en chlorure, en dégageant du sulfure hydrique. L'acide nitrique, suivant sa concentration, le transforme en oxyde d'antimoine ou en acide métantimonique, en mettant une partie du soufre en liberté et en transformant l'autre partie en acide sulfurique. L'acide sulfurique concentré et chaud le transforme en sulfate d'antimoine, en dégageant de l'anhydride sulfureux et en précipitant du

soufre. Le sulfure d'antimoine se dissout facilement dans les sulfures et les sulphydrates alcalins, en formant des sulfosels ou sulfantimonites :



Les acides décomposent les sulfantimonites, en précipitant du sulfure d'antimoine amorphe, rouge :



Essai. — Le sulfure d'antimoine du commerce peut renfermer différentes altérations, notamment de l'arsenic, du cuivre, du plomb, du fer, des matières terreuses. On en a rencontré qui contenait jusque 70 % de sable de rivière, noirci par de la suie. On traite 1 g. de sulfure par 10 g. d'acide chlorhydrique, on chauffe et l'on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique pour favoriser la solution; le produit doit se dissoudre presque entièrement et, par le refroidissement, il ne doit pas se former de cristaux de chlorure de plomb dans la solution.

Les autres essais s'accomplissent de la façon indiquée ci-dessous, à l'article : sulfure d'antimoine lévigué.

La pharmacopée germanique tolère, dans le sulfure d'antimoine, 0,5 % de matières insolubles dans l'acide chlorhydrique; au nombre de celles-ci, il peut se trouver du sulfure d'arsenic en plus ou moins grande quantité.

Usages. — Le sulfure d'antimoine naturel est surtout employé en médecine vétérinaire et en pyrotechnie. D'après différents thérapeutes, il serait redevable de ses propriétés curatives aux petites quantités d'arsenic qu'il renferme; c'est sans doute pour cette raison que la seconde édition de la pharmacopée germanique a supprimé le sulfure lévigué et débarrassé, par l'ammoniaque, de l'arsenic qu'il contenait, et qu'elle autorise l'emploi d'un produit qui n'est pas entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique.

Sulfure noir d'antimoine lévigué.

Stibium sulfuratum nigrum levigatum.

Préparation. — On choisit les fragments les mieux cristallisés du sulfure d'antimoine du commerce; on les pulvérise aussi finement que possible, sur un porphyre ou dans un mortier de porcelaine, et l'on soumet la poudre obtenue à la lévigation.

Pour débarrasser le produit ainsi lévigué du sulfure d'arsenic qu'il renferme presque toujours, on le traite (100 p.) par de l'ammoniaque à 10 % (10 p.) et de l'eau chaude en quantité suffisante pour obtenir une bouillie que l'on puisse convenablement agiter. Après une digestion de 24 heures, à la température de 30°—40°, on ajoute encore du carbonate ammonique (5 p.), et on abandonne de nouveau le mélange à la digestion pendant 48 heures, en l'agitant souvent; après ce laps de temps, on ajoute de l'eau, on jette le tout sur un filtre de toile et on lave soigneusement à l'eau distillée. On peut avec avantage laver le produit, en suspendant, pendant 3 jours, le filtre et l'entonnoir qui le renferme, dans une colonne d'eau, que l'on renouvelle une fois par jour. On laisse égoutter et l'on dessèche à une température modérée.

Suivant Hager, l'addition du carbonate ammonique favorise la dissolution du sulfure d'arsenic.

Le codex français prépare artificiellement le sulfure d'antimoine pur, en fon-

dant un mélange de 1250 p. d'antimoine purifié et de 500 p. de soufre sublimé. Le culot est pulvérisé et passé au tamis de soie.

Propriétés. — Le sulfure d'antimoine, ainsi préparé, constitue une poudre noir grisâtre, peu brillante, inodore, insipide, qui ne croque pas sous le doigt. Il doit être exempt d'arsenic et ne renfermer que des traces de plomb et de cuivre.

Essai. — On dissout 1 g. du produit dans 10 g. d'acide chlorhydrique pur, à la faveur d'un peu d'acide nitrique, et l'on traite la solution limpide, ainsi obtenue, de la façon indiquée à l'article : Chlorure d'antimoine en solution.

Pour rechercher spécialement l'arsenic, on chauffe pendant longtemps, à l'ébullition, un mélange de 1 g. de sulfure et de 10 g. d'acide chlorhydrique; l'opération doit se faire dans un ballon fermé, dont le bouchon est traversé par un tube de 60 centimètres à 1 mètre de longueur, qui sert de réfrigérant ascendant et condense le chlorure d'arsenic; celui-ci est volatil dans les vapeurs d'acide chlorhydrique, et, sans cette précaution, il pourrait échapper à l'essai. On filtre sur l'asbeste, on traite le filtrat par un double volume de solution de chlorure stanneux et on le chauffe au bain-marie pendant $\frac{1}{2}$ heure. Il ne doit pas se former de coloration brune ou de précipité brun.

1,5 g. de sulfure d'antimoine est pulvérisé avec 6 g. de nitrate sodique sec, exempt de chlorure; le mélange est introduit, par petites portions, dans un creuset en porcelaine, chauffé au rouge sombre. L'antimoine se transforme en métantimoniate sodique, et l'arsenic en arséniate sodique. On extrait le culot du creuset, on le pulvérise pendant qu'il est encore chaud, on le fait bouillir avec 15 g. d'eau et l'on filtre. On acidule par l'acide nitrique, la liqueur filtrée, limpide, et on la chauffe, en ajoutant de temps à autre quelques gouttes d'acide nitrique, jusqu'à ce qu'une dernière addition de cet acide ne provoque plus de dégagement de vapeurs orangées. A ce moment, le nitrite sodique, formé par l'incinération du nitrate, est entièrement décomposé. On ajoute alors 10 gouttes de la solution de nitrate d'argent (1 : 20), on filtre, dans le cas où la solution serait trouble, puis on introduit la liqueur dans un tube à réaction et on fait arriver, avec précaution, quelques gouttes d'ammoniaque diluée. En présence d'arsenic, il se forme à la surface de contact, de l'arséniate d'argent : Ag^3AsO_4 . Pour de très petites quantités d'arsenic, on n'obtient qu'un trouble blanc. Lorsque le sulfure en renferme plus de $\frac{1}{10}$ %, le trouble est jaunâtre, couleur chair, rose ou rouge, suivant les quantités (Biltz).

Usages. — Le sulfure noir d'antimoine sert à préparer les antimoniaux; il entre dans la composition de différents remèdes : poudre antimoniale de James, tablettes antimoniales de Kunckel, tisane de Feltz, peu usités aujourd'hui, et qui, semble-t-il, n'avaient d'action sur l'organisme qu'en raison de l'arsenic renfermé dans le sulfure employé à leur préparation.

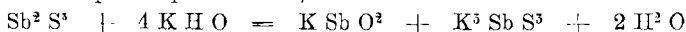
Trisulfure rouge d'antimoine.

Trisulfure d'antimoine amorphe.

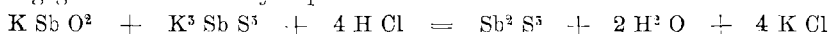
Stibium sulfuratum rubrum sine oxydo stibico.

Ainsi que nous l'avons dit, on produit cette modification du trisulfure d'antimoine, en refroidissant brusquement le sulfure noir, fondu. On peut l'obtenir plus facilement par voie humide : 1° en précipitant par le sulfide hydrique une solution diluée de chlorure d'antimoine, obtenue à la faveur de l'acide tartrique; 2° en saturant une solution aqueuse d'émétique par le sulfide hydrique, puis en

ajoutant un peu d'acide chlorhydrique; 3^o en faisant bouillir 1 p. de sulfure noir, pulvérisé, avec 1 p. d'hydrate potassique et 12 p. d'eau : il se forme du métantimonite potassique : $K Sb O^2$, et du sulfantimonite : $K^3 Sb S^3$:

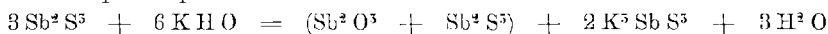


On verse ensuite dans la solution de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide; l'antimoine se précipite à l'état de sulfure rouge, sans qu'il se produise de dégagement de sulfide hydrique :

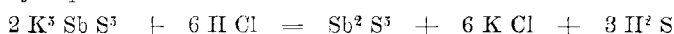


Si l'on n'employait pas l'hydrate potassique en grand excès, il se formerait, à côté des produits précédents, un composé rouge, mélange d'oxyde d'antimoine : $Sb^2 O^3$, de sulfure d'antimoine : $Sb^2 S^3$, et de quantités variables de métantimonite potassique : $K Sb O^2$.

C'est le *crocus antimonii* des anciens chimistes. Il reste en solution du sulfantimonite potassique :



Lorsqu'on filtre et que l'on ajoute de l'acide chlorhydrique en excès à la solution de sulfantimonite, il se précipite du sulfure rouge, avec dégagement de sulfide hydrique :



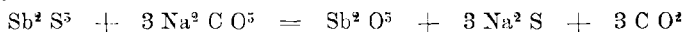
Kermès minéral.

Stibium sulfuratum rubeum. Kermes mineral. Stibium sulfuratum cum oxydo stibico. Pulvis Carthusianorum. Stibium oxysulfuratum.

Historique. — Le kermès minéral fut obtenu pour la première fois, en 1658, par Glauber. En 1707, Lemery enseigna à le préparer par la coction du sulfure noir d'antimoine avec l'hydrate ou le carbonate potassique. En 1720, le gouvernement français acheta à La Ligerie et au chartreux Simon, leur procédé de préparation, qui ne différait pas essentiellement de ceux de Glauber et de Lemery.

Préparation. — On fait bouillir 3 p. de sulfure d'antimoine finement pulvérisé avec une solution de 64 p. de carbonate sodique cristallisé, dans 640 p. d'eau. On prolonge l'ébullition pendant 2 heures et l'on remplace l'eau qui se volatilise par une quantité correspondante d'eau bouillante. On filtre alors la solution chaude dans une terrine en grès chauffée, renfermant environ 50 p. d'eau bouillante; on laisse refroidir la liqueur aussi lentement que possible. Après 2 jours, on rassemble le précipité brun qui s'est formé, on le jette sur un filtre et on le lave à l'eau distillée froide, jusqu'à ce que les eaux de lavage aient perdu leur réaction alcaline. On presse ensuite le produit entre des feuilles de papier à filtrer et on le dessèche, à la température de 25°, dans un endroit obscur; on le passe ensuite à travers un tamis de soie, on l'introduit dans des bocaux bien secs et on le conserve à l'abri de la lumière.

Par l'action du carbonate sodique sur le sulfure d'antimoine, il se forme de l'oxyde d'antimoine, du sulfure sodique, et il se dégage de l'anhydride carbonique :



A la température de l'ébullition, l'oxyde d'antimoine se dissout dans l'excès de carbonate sodique; d'autre part, le sulfure sodique dissout de grandes quantités de sulfure d'antimoine. Par le refroidissement, ce sulfure se précipite à l'état amorphe, de même que l'oxyde d'antimoine, dissous à chaud dans le carbonate

sodique; toutefois la précipitation de l'oxyde se produit très lentement et continue alors même que la liqueur est entièrement refroidie, de sorte que le kermès est d'autant plus riche en oxyde que le précipité est resté plus longtemps en contact avec l'eau-mère.

La composition du kermès varie encore suivant les quantités relatives employées des deux ingrédients : ainsi, plus la solution renferme de carbonate sodique, moins il se précipite d'oxyde d'antimoine. Au contraire, lorsqu'on fait bouillir les eaux-mères de la préparation du kermès avec le résidu insoluble de la première coction, on obtient un kermès plus riche en oxyde.

Propriétés. — Le kermès minéral, préparé suivant le procédé décrit ci-dessus, se compose de sulfure d'antimoine amorphe, renfermant 6—8 % d'oxyde d'antimoine, cristallisé en aiguilles brillantes parfaitement visibles au microscope; il renferme, de plus, 20 % d'eau environ. C'est une poudre fine, légère, rouge brun ou brune, inodore, insipide, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, soluble dans la solution des hydrates potassique et sodique, dans le sulfure ammonique et dans l'acide chlorhydrique. L'acide tartrique enlève l'oxyde d'antimoine qu'il contient. La lumière le force en couleur et peut même le rendre noir. Par la fusion, il se transforme en sulfure noir.

Essai. — On chauffe le kermès avec de l'acide chlorhydrique à 25 %; il doit se dissoudre en ne donnant qu'un léger trouble laiteux, produit par du soufre mis en liberté; un résidu pourrait être composé de brique pilée, de noir de fumée, de poudre de santal, etc.

La solution chlorhydrique est traitée de la façon indiquée à l'article : Chlorure d'antimoine.

Pour constater le fer dans une partie de la solution chlorhydrique, il faut ajouter quelques gouttes d'acide nitrique et faire bouillir, le fer ayant été ramené à l'état ferreux par le dégagement d'acide sulfhydrique qui s'est produit lorsqu'on a traité le kermès par l'acide; l'hydrate potassique précipitera alors l'hydrate ferrique.

Carbonates alcalins. On agite fortement le kermès avec de l'eau distillée et l'on filtre; le filtrat ne doit pas posséder une réaction alcaline et doit se volatiliser sans résidu.

Combinaisons sulfurées étrangères. Le résidu du traitement par l'eau, mis en digestion avec une solution d'acide tartrique, ne doit pas dégager l'odeur de sulfide hydrique.

1 g. de kermès doit se dissoudre, à la température de 90—100°, dans 75 g. de solution (1:2) de carbonate sodique, en donnant une solution incolore qui ne laisse qu'un très petit résidu, à l'évaporation.

Plusieurs moyens plus ou moins insuffisants, ont été indiqués pour constater une altération par le sulfure doré d'antimoine.

1° Traiter à froid le kermès par de l'ammoniaque à 0,935 pes. spéc. (17 %) et filtrer. Si le produit renferme du soufre doré, l'ammoniaque est colorée en jaune. Cet essai décele un contenu de 10 %.

2° Traiter le kermès par 8 p. d'essence de térébenthine et filtrer; la liqueur se colore en jaune, lorsque le produit renferme 12—15 % de soufre doré.

Usages. — Le kermès est un expectorant très usité en France, en Angleterre et en Belgique. A cause de son contenu variable en oxyde, les Allemands en font très peu usage et le remplacent par l'émétique. Dose : 0,025—0,05—0,1, trois à cinq fois par jour.

Kermès minéral impur.

Kermes mineralis communis.

La médecine vétérinaire fait usage d'un kermès impur que l'on obtient par voie sèche, de la manière suivante : on pulvérise finement 4 p. de sulfure d'antimoine naturel, 6 p. de carbonate potassique et 1 p. de soufre dépuré, puis on en fait un mélange intime que l'on introduit dans un creuset, et que l'on chauffe à un feu modéré. Quand la masse est en fusion, on la transvase dans une chaudière en fonte, on la réduit en poudre, on y ajoute 50 p. d'eau chaude et on la fait bouillir pendant $\frac{1}{4}$ d'heure, en agitant continuellement. Après l'avoir laissé reposer un instant, on verse la masse bouillante sur une toile recouverte d'un papier à filtrer; par le refroidissement, la liqueur dépose une poudre brune que l'on sépare de l'eau-mère. On fait bouillir cette dernière avec le résidu de la première opération, on filtre de nouveau et on laisse déposer. On répète quelquefois ces opérations, puis on réunit les précipités, on les mêle soigneusement, on les lave à l'eau froide et on les sèche à une température modérée.

Ce procédé diffère du procédé primitif de Berzélius, par l'addition du soufre au mélange de sulfure d'antimoine et du carbonate potassique.

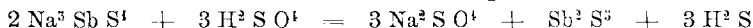
Pentasulfure d'antimoine, $\text{Sb}^2\text{S}^3 = 400$.

Sulfure antimonique, soufre doré d'antimoine.

Sulfur auratum antimonii.

Historique. — C'est Basilius Valentinus (xv^e siècle) qui prépara le premier le pentasulfure d'antimoine au moyen de la stibine et d'une solution alcaline; il précipitait par le vinaigre. Glauber l'introduisit dans la thérapeutique.

Préparation. — On dissout 100 p. de sulfantimoniade sodique ou sel de Schlippe : $\text{Na}^2\text{SbS}^4.9\text{H}^2\text{O}$, dans 400 p. d'eau distillée; on filtre, si c'est nécessaire, on dilue la solution de 2500 p. d'eau distillée, et on la verse, en un mince filet, dans un mélange refroidi de 38 p. d'acide sulfurique pur, concentré, et de 800 p. d'eau distillée. On jette le précipité sur un filtre, on le lave rapidement et complètement à l'eau distillée, jusqu'à ce que les eaux de lavage cessent de précipiter par le chlorure barytique, puis on le presse entre des feuilles de papier à filtrer, on le divise et on le dessèche à une température très modérée et à l'abri de la lumière. Rendement : environ 37 p.



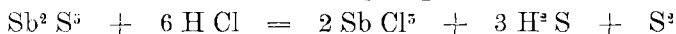
On doit s'assurer que l'acide sulfurique soit en léger excès, et laver rapidement, pour éviter que l'oxygène de l'air ne décompose le sulfide hydrique en solution dans la liqueur, en précipitant du soufre.

On prépare le sulfantimoniade sodique en faisant bouillir un mélange d'hydrate sodique, de sulfure d'antimoine et de soufre, en filtrant et en faisant cristalliser (voyez sels sodiques).

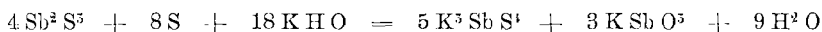
Propriétés. — Le pentasulfure ainsi préparé est une poudre orangée, inodore, insipide, insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. On peut le considérer comme une combinaison instable d'une molécule de trisulfure : Sb^2S^3 , avec 2 atomes de soufre, combinaison que le sulfure de carbone bouillant, l'essence de térébenthine et d'autres dissolvants peuvent décomposer en lui enlevant du soufre.

Lorsqu'on chauffe le soufre doré à l'abri de l'air, il se décompose en trisulfure et en soufre; au contact de l'air, il dégage de l'anhydride sulfureux et se transforme finalement en antimoniate d'antimoine : Sb^3O^4 . A la température ordinaire, déjà, notamment sous l'influence de l'air et de la lumière, il se transforme en trisulfure d'antimoine et en oxyde d'antimoine, en donnant en même temps de petites quantités d'anhydride sulfureux, d'acide sulfurique et des traces d'acide hyposulfureux. Un sulfure doré, ainsi altéré, communique une réaction acide à l'eau avec laquelle on l'agite. Des altérations analogues se produisent, à la longue, même dans le soufre doré, conservé dans des flacons bien bouchés.

L'acide chlorhydrique dissout le pentasulfure d'antimoine, en dégageant du sulfide hydrique et en précipitant du soufre :



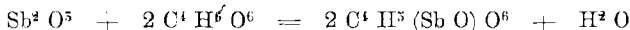
Anciennement, on préparait le pentasulfure d'antimoine, en ajoutant à une solution chaude d'hydrate potassique, un mélange de sulfure d'antimoine et de soufre. On faisait bouillir pendant longtemps, on filtrait et l'on traitait directement le liquide filtré par un acide. Dans la première phase de l'opération, on obtenait du sulfantimoniate potassique, correspondant au sel de Schlippe, et du métantimoniate potassique :



Il se formait, en outre, de petites quantités d'hyposulfite sodique, qui passaient dans la solution avec le sulfantimoniate, tandis que le métantimoniate, presque insoluble, restait sur le filtre. Lorsqu'on sursaturait la liqueur par un acide, il se précipitait du pentasulfure d'antimoine, en quantité correspondante au sulfantimoniate; en même temps, il se déposait du soufre, provenant de la décomposition de l'hyposulfite; ce soufre restait dans le produit.

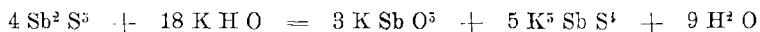
Essai. — On triture 2 g. du produit avec 20 g. d'eau distillée et on filtre; le liquide filtré ne doit pas rougir le papier de tournesol, ni laisser de résidu lorsqu'on l'évapore à séccité. Acidulé par l'acide nitrique, il ne doit pas précipiter par le nitrate d'argent — absence de chlorures —; acidulé par l'acide chlorhydrique, il ne doit pas précipiter par le chlorure barytique — absence de sulfates —. Ces altérations proviendraient d'un lavage incomplet.

Le résidu du traitement par l'eau est fortement agité avec 10 fois son poids de solution d'acide tartrique (1 : 10) et filtré; le liquide filtré, additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique et traité par le sulfide hydrique, ne doit donner qu'un très léger trouble orangé; un précipité de la même couleur indiquerait un contenu trop considérable en oxyde d'antimoine :



On traite le sulfure doré d'antimoine par 150 fois son poids d'ammoniaque et on le fait digérer pendant un certain temps; il se dissout, à l'exception d'un très faible résidu d'oxyde d'antimoine qui doit être soluble dans l'acide tartrique; un résidu insoluble dans cet acide, peut être composé de soufre, de trisulfure, et d'autres altérations ou de falsifications insolubles dans l'ammoniaque.

0,5 g. de soufre doré sont traités, avec le concours d'une chaleur modérée, par 5 g. de solution d'hydrate potassique; tout doit se dissoudre :



Un résidu pourrait se composer de différentes falsifications, telles que : cinabre, poudre de brique, ocre, oxyde de fer, etc.

Le pentasulfure d'antimoine doit se dissoudre entièrement dans le sulfhydrate ammoniac. On sursature la liqueur par l'acide chlorhydrique, on recueille le précipité qui s'est formé, on le lave, on l'agite fortement avec la solution de carbonate ammoniac et l'on filtre. La liqueur filtrée, sursaturée par l'acide chlorhydrique, puis imprégnée de sulfide hydrique, ne doit pas se colorer en jaune — absence de sulfure d'arsenic.

Usages. — Le pentasulfure d'antimoine se prend à la dose de 0,05—0,1—0,2 g. toutes les 2—3 heures. Il faut éviter de l'associer aux sirops acides, aux sels métalliques (le calomel excepté), aux alcalis. En médecine vétérinaire, on le donne à la dose de 5—15 g., deux ou trois fois par jour, aux grands animaux domestiques.

Verre d'antimoine, *Vitrum antimonii*. On connaît sous ce nom un oxysulfure, renfermant environ 94 % d'oxyde d'antimoine et 6 % de trisulfure; on l'obtient en chauffant, au contact de l'air, 100 p. de sulfure d'antimoine pulvérisé; on agite jusqu'à ce que les vapeurs sulfureuses aient cessé de se dégager et que la poudre ait pris une couleur grise. On mélange ensuite cette poudre (60 p.) avec du sulfure d'antimoine lévigné (7,5 p.) et l'on soumet à la fusion. On obtient ainsi une masse rouge foncé, vitreuse, translucide. Ce singulier produit n'est plus même employé en médecine vétérinaire.

Foie d'antimoine, *Hepar antimonii*, safran des métaux. On préparait autrefois ce produit en fondant un mélange de sulfure d'antimoine lévigné et de carbonate potassique. Il renferme des quantités, variables avec la proportion des ingrédients employés, de sulfantimonite potassique : K^3SbS^3 , et de combinaisons antimoniques.

Il est parfois encore usité en médecine vétérinaire.

Bismuth, Bi = 210.

Bismuthum.

Historique. — Le bismuth était plus ou moins connu des anciens, qui le confondaient toutefois avec l'étain et le plomb. Basilius Valentinus, au xv^e siècle, et Agricola, au xvi^e, le distinguèrent de ces deux métaux. En 1739, Pott fit connaître exactement ses propriétés principales.

État naturel. — Le bismuth se rencontre surtout à l'état natif, dans les granits et les gneiss. En Europe, on le trouve principalement en Saxe et en Bohême. Dans ces dernières années, on en a rencontré des gisements importants en Australie, en Californie, au Mexique et dans la Bolivie. Il existe aussi dans la nature à l'état de bismuthocène : Bi^2O^3 ; de bismuthine : Bi^2S^3 ; de bornine ou tétrady-mite : $2Bi^2Te^3 + Bi^2S^3$, etc.

Production. — Précédemment, on obtenait le bismuth par simple fusion, à basse température. L'opération s'accomplissait dans des tubes en fonte, inclinés, qui laissaient écouler le bismuth fondu. Actuellement, on grille le minerai, puis on l'introduit dans des pots semblables à ceux des verreries, après l'avoir mélangé de charbon et d'un fondant, tel qu'un mélange de 2 p. de carbonate et de 1 p. de chlorure sodique. On chauffe jusqu'à fusion; la masse métallique se

divise en deux couches parfaitement distinctes l'une de l'autre; l'inférieure se compose du bismuth métallique; la supérieure, d'un mélange d'arsenic, de cobalt, de nickel, de fer. Cette dernière couche se solidifie la première; on laisse alors écouler le bismuth, qui ne renferme plus que de petites quantités des métaux que nous venons de citer; on le purifie ultérieurement par fusion et refroidissement lent.

Purification. — Le bismuth du commerce est loin d'être pur; il renferme ordinairement de l'arsenic, de l'antimoine, du plomb, de l'argent, du zinc, du fer. On a proposé de nombreux procédés de purification, la plupart insuffisants; en général, on ne peut purifier convenablement le bismuth qu'en en sacrifiant une partie notable. Le procédé suivant, emprunté à la seconde édition de la pharmacopée germanique, donne de bons résultats lorsque le bismuth ne contient pas de trop fortes quantités d'arsenic :

On chauffe au rouge sombre, dans une capsule en fer, 2 p. de bismuth, grossièrement divisé, et 1 p. de nitrate sodique, préalablement desséché et pulvérisé. Lorsque la masse commence à se boursoufler, on la remue fortement avec une tige en fer, jusqu'à ce que le métal soit entièrement divisé et qu'il soit, pour ainsi dire, éteint. On laisse refroidir modérément la masse, on la pulvérise, si c'est nécessaire, et on la fait bouillir pendant quelques minutes avec une solution de 3 p. d'hydrate sodique liquide dans 5 p. d'eau. On recueille ensuite sur un filtre le métal finement divisé, qui est mélangé d'un peu d'oxyde; on le lave soigneusement jusqu'à ce que les eaux de lavage ne se montrent plus alcalines au papier réactif, puis on le sèche, après l'avoir étendu sur une surface de porcelaine.

L'arsenic est transformé en arséniate, le plomb et le zinc en oxydes et l'antimoine en acide antimonique; ces différentes combinaisons se dissolvent dans la solution diluée de soude et sont entraînées par les lavages.

On peut obtenir de petites quantités de bismuth pur, en dissolvant le métal dans l'acide nitrique, puis en sursaturant la solution par un excès d'hydrate potassique ou sodique; on ajoute alors de la glycérine, qui possède la propriété de rendre l'hydrate bismuthique soluble dans un excès d'hydrate alcalin, et, lorsque la solution est obtenue, on la filtre et on l'additionne de glucose dissous dans l'eau (4—5 fois le poids du bismuth employé). On abandonne alors la liqueur au repos, pendant assez longtemps, dans un endroit sombre; il se précipite de l'argent réduit et de l'oxyde cuivreux, si le bismuth contenait ces deux métaux; on filtre, on verse la liqueur dans une solution de chlorure sodique saturée à froid, et l'on fait bouillir le mélange. Le bismuth se précipite à l'état métallique; on le recueille, on le lave et on le sèche.

Comme le bismuth n'est usité en pharmacie que pour préparer différents sels, il est préférable de le purifier ou le transformant en oxyde, de la façon indiquée ci-dessous, à l'article : Nitrate bismuthique.

Propriétés. — Le bismuth est un métalloïde brillant, gris rougeâtre, cassant; il se laisse facilement pulvériser au mortier de fer; il fond à 265° et cristallise, par refroidissement, en rhomboèdres très voisins du cube; il augmente de volume en se solidifiant (*). Il se volatilise à une température très élevée. Sa pes. spéc. est de 9,6—9,8. A la température ordinaire, l'air est sans action sur lui; mais, lorsqu'on le chauffe fortement au contact de l'air, il se transforme en oxyde: Bi^2O^3 . Il est insoluble dans l'acide chlorhydrique; l'acide nitrique le

(*) Ce fait, généralement admis, est contesté par Tribé. Suivant ce chimiste, le bismuth solide serait plus dense que le bismuth fondu.

transforme en nitrate : $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$; l'eau régale, en chlorure : BiCl_3 ; l'acide sulfurique concentré et chaud, en sulfate : $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$. Il est précipité de ses solutions à l'état métallique, par l'étain, le cuivre, le zinc, le fer, le plomb et le cadmium. Le bismuth est triatomique.

Essai. — On fait un mélange de 10 g. de bismuth pulvérisé, avec 1,5 g. de nitrate potassique et 1,5 g. de nitrate sodique. On fond le tout dans un creuset en porcelaine; on extrait la masse, on la pulvérise après refroidissement, et on sépare la scorie par lévigation. On évapore ensuite le liquide contenant la scorie, on reprend le résidu de l'évaporation par l'acide nitrique à 20 %, on fait digérer pendant quelque temps; l'étain et l'antimoine oxydés restent à l'état insoluble. On filtre, et l'on étend le filtrat de son volume d'eau; s'il se produisait un trouble, on le ferait disparaître par quelques gouttes d'acide nitrique; on ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique: il ne doit pas se former de trouble ni de précipité — absence d'argent —.

On filtre pour séparer le chlorure d'argent, on neutralise la liqueur fortement acide, par l'ammoniaque, puis on y ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique de façon à aciduler légèrement; on chauffe à l'ébullition, et l'on fait passer un courant de sulfure hydrique dans la liqueur bouillante. Après une digestion de quelques heures, on recueille les sulfures précipités, on les lave, puis on les place en digestion avec du bicarbonate ammonique, qui dissout le sulfure d'arsenic. On fait ensuite macérer le résidu dans le sulfure ammonique; celui-ci enlève les traces de sulfure d'étain qui pourraient se trouver dans le précipité; enfin, on dissout dans l'acide nitrique les sulfures restants, on étend d'eau, on traite par le sulfate sodique en solution et on laisse reposer pendant quelques heures; un précipité blanc indiquerait le plomb. On filtre, et l'on traite le filtrat par l'ammoniaque en excès; un précipité blanc proviendrait d'un peu d'hydraté de bismuth resté en solution. Une coloration bleue indiquerait le cuivre (à reconnaître après filtration).

La solution nitrique, de laquelle on a séparé les sulfures, saturée par l'ammoniaque, puis additionnée de sulfure ammonique, ne doit pas donner de précipité — absence de fer, de zinc, de nickel —.

Pour constater spécialement l'arsenic, on chauffe jusqu'à fusion, dans un tube à réaction, 2 g. de bismuth pulvérisé; on prolonge la fusion pendant quelques minutes. Si le bismuth renferme plus que des traces d'arsenic, il se forme un enduit d'acide arsénieux, dans la partie froide du tube.

On peut enfin constater l'arsenic en dissolvant le bismuth dans l'acide nitrique, puis en ajoutant de l'acide sulfurique concentré et en chauffant, jusqu'à ce qu'il se dégage des vapeurs lourdes d'acide sulfurique. On introduit alors la liqueur dans l'appareil de Marsh ou dans le tube de Hager.

Usages. — Le bismuth sert à préparer différents sels et notamment le nitrate basique.

Détermination qualitative des combinaisons bismuthiques. Mélangés de carbonate sodique et chauffés à la flamme intérieure du chalumeau, les sels bismuthiques fournissent un globule métallique cassant, et recouvrent le charbon d'une auréole jaune d'oxyde bismuthique. Les sels de bismuth sont précipités par l'eau; le chlorure ammonique favorise la précipitation. Les sels basiques précipités par l'eau, sont insolubles dans l'acide tartrique et dans l'hydraté potassique; ils sont noircis par le sulfure ammonique — distinction d'avec l'antimoine —. Le bismuth se distingue du plomb par la fragilité de son globule métallique, ensuite par l'insolubilité de son hydraté et de son chromate, dans l'hydraté potassique, enfin par l'absence de précipité, lorsqu'on traite une solution de sel bismuthique par l'acide sulfurique dilué.

Les hydrates potassique, sodique et ammonique forment, dans les solutions

bismuthiques, un précipité blanc d'hydrate : BiO.HO , insoluble dans un excès de précipitant. Les carbonates alcalins donnent un précipité blanc de carbonate basique; le chromate potassique, un précipité jaune de chromate bismuthique, insoluble dans l'hydrate potassique.

Les phosphates alcalins précipitent du phosphate bismuthique, insoluble dans l'acide phosphorique dilué et dans l'acide nitrique très dilué, soluble dans l'acide chlorhydrique.

L'acide arsénique et les arséniates alcalins précipitent de l'arséniate bismuthique, insoluble dans l'acide nitrique dilué, soluble dans l'acide chlorhydrique.

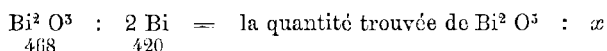
Le sulfide hydrique et le sulfhydrate ammonique précipitent du sulfure de bismuth brun noir : Bi^2S^3 , insoluble dans le sulfure ammonique, insoluble dans le cyanure potassique — distinction d'avec le cuivre —, soluble dans l'acide nitrique — distinction d'avec le mercure —.

Réactif de Schneider. On dissout 3 p. d'acide tartrique et 1 p. de chlorure stanneux dans une quantité d'hydrate potassique suffisante pour donner un liquide alcalin; on traite la solution neutre ou alcaline du bismuth par ce réactif, puis on chauffe pendant quelque temps à la température de 70—80°. Il se forme un précipité noir brun, même lorsque la solution ne renferme que 1 p. de métal pour 200 000 p. de liquide. On peut aussi traiter la solution soumise à l'essai par une notable quantité d'acide tartrique, la chauffer, la rendre légèrement alcaline par la potasse, ajouter quelques c.c. de solution de chlorure stanneux, et chauffer le mélange pendant 5 minutes à la température de 70—80°.

Détermination quantitative. On dose le bismuth à l'état d'oxyde : Bi^2O^3 , ou à celui d'oxychlorure : BiOCl .

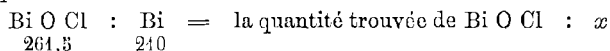
1° Pour doser le bismuth à l'état d'oxyde, on le précipite de sa solution nitrique bouillante, par le carbonate ammonique; on laisse la solution au repos pendant quelques heures, dans un endroit chaud, puis on filtre; on lave soigneusement le précipité, on le dessèche et on l'incinère dans un creuset en porcelaine, après avoir brûlé le filtre dans la spirale de platine et après avoir ajouté quelques gouttes d'acide nitrique, pour oxyder un peu de bismuth qui pourrait avoir été réduit.

On doit éviter de doser le bismuth en solution chlorhydrique, pour ne pas précipiter de l'oxychlorure. On doit employer le carbonate ammonique à la précipitation; un autre carbonate alcalin céderait au précipité un peu de potasse ou de soude :



2° Pour doser le bismuth à l'état d'oxychlorure, on évapore avec précaution, au bain-marie, sa solution chlorhydrique, afin de la débarrasser autant que possible de l'excès d'acide; puis on ajoute un peu de chlorure ammonique et beaucoup d'eau. Lorsque l'oxychlorure s'est déposé, on décante une partie de la liqueur surnageante et l'on s'assure, par une nouvelle addition d'eau, qu'elle ne renferme plus de sel bismuthique en solution. On rassemble le précipité sur un filtre, on le lave avec de l'eau renfermant une très petite quantité d'acide chlorhydrique, puis on le dessèche à 100°, jusqu'à pesanteur constante.

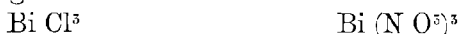
Si la solution bismuthique renfermait de l'acide sulfurique ou de l'acide phosphorique, le précipité contiendrait de petites quantités de ces acides; il serait alors préférable de réduire le bismuth à l'état métallique, par fusion avec du cyanure de potassium. On laverait à l'alcool faible, puis à l'alcool fort, et l'on pèserait après dessiccation :



On peut doser volumétriquement le bismuth au moyen d'une solution renfermant, pour 1000 c.c., 10 g. de dichromate potassique. On ajoute à la solution nitrique de bismuth, de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'il se produise un trouble lé-

ger; on chauffe, puis on ajoute la solution de dichromate potassique, jusqu'à ce qu'une goutte de la solution claire qui surnage le précipité de chromate bismuthique, ajoutée à un excès de solution de nitrate d'argent, produise un trouble rouge, après quelques instants. Chaque c.c. de la solution de dichromate répond à 0,0095 de bismuth métallique. De grandes quantités de chlorure rendent le dosage incertain. De plus, la méthode ne peut être employée en présence de nitrate calcique, de nitrate cuivrique ou d'acide arsénieux.

Le bismuth forme des sels normaux dans lesquels il joue le rôle d'un métal triatomique, c'est-à-dire dans lesquels il remplace 3 atomes d'hydrogène :



Il donne une autre série de sels, dans lesquels 1 atome d'hydrogène de l'acide est remplacé par le groupe monoatomique : Bi O :



Combinaisons chlorurées du bismuth.

Sous-chlorure de bismuth : $\text{Bi}^2 \text{Cl}^4$. Masse noire amorphe que l'on obtient en chauffant le chlorure bismuthique : Bi Cl^3 , avec du bismuth métallique finement pulvérisé.

Chlorure bismuthique : Bi Cl^3 . On l'obtient, comme le chlorure d'antimoine, en chauffant le bismuth métallique dans un courant de chlore sec, ou en distillant un mélange de 1 p. de bismuth et 2 p. de chlorure mercurique. C'est une masse blanche, fusible, que l'on peut distiller. Il est soluble dans l'alcool. En contact avec l'eau, il forme l'oxychlorure Bi O Cl .

Combinaisons oxygénées du bismuth.

Oxyde bismutheux : $\text{Bi}^2 \text{O}^2$. Poudre grise, cristalline, que l'on obtient en traitant, par l'hydrate potassique, un mélange de chlorure bismuthique : Bi Cl^3 , et de chlorure stanneux : Sn Cl^2 .

Oxyde bismuthique : $\text{Bi}^2 \text{O}^3$. Poudre jaune, cristalline, que l'on obtient en incinérant le nitrate ou le carbonate bismuthique.

Il n'existe pas d'hydrate normal répondant à la formule : Bi (OH)^3 ; on ne connaît que l'hydrate $\text{Bi O. O H} = \text{Bi (O H)}^3 - \text{H}^2 \text{O}$, que l'on obtient en précipitant à froid une solution bismuthique, par l'hydrate potassique.

Il existe aussi un anhydride bismuthique : $\text{Bi}^2 \text{O}^3$, et probablement un acide metabismuthique : $\text{H Bi O}^3 = \text{H}^3 \text{Bi O}^4 - \text{H}^2 \text{O}$.

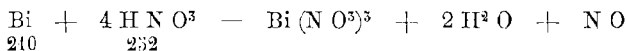
Nitrate bismuthique neutre, $\text{Bi (N O}^3\text{)}^3 + 5 \text{H}^2 \text{O}$.

Bismuthum nitricum crystallisatum.

Préparation.—On place dans un ballon 60 p. d'acide nitrique à 1,83 pes. spéc. (52,5 % H N O^3), on les dilue de 40 p. d'eau et l'on y ajoute, par petites portions, 25 p. de bismuth grossièrement pulvérisé. Lorsque l'action se ralentit, on chauffe le ballon au bain-marie ou au bain de sable, jusqu'à ce que la solution soit complète; on ajoute alors une nouvelle petite quantité de bismuth, de façon qu'il soit

en excès et l'on continue à chauffer pendant un certain temps. Quand la réaction est terminée, on sépare la liqueur de l'excès du métal, et on la filtre à travers une mèche de verre filé. On agite alors vivement et l'on ajoute de l'eau distillée en quantité suffisante pour obtenir un léger trouble blanc qui ne disparaisse pas par l'agitation. Dans cette opération, l'arsenic que pourrait contenir le bismuth, est précipité, à l'état d'arséniate insoluble : BiAsO_4 , avant le nitrate basique. On laisse déposer pendant 24 heures, on filtre au verre filé, on ajoute un peu d'acide nitrique, puis on évapore le liquide filtré à 65 ou 70 p. et on le place dans un endroit frais. On rassemble dans un entonnoir les cristaux qui se sont formés, on évapore les eaux-mères au tiers de leur volume et on les fait cristalliser; les nouveaux cristaux obtenus sont réunis aux précédents. On les laisse égoutter soigneusement, on les lave en les arrosant, goutte à goutte, au moyen d'un mélange froid de 3 p. d'acide nitrique et de 10 p. d'eau et on les dessèche, à la température de 25°, entre des feuilles de papier à filtrer.

On précipite les dernières solutions-mères par le carbonate sodique et l'on recueille le carbonate de bismuth pour le faire servir à une autre opération :



Nous voyons, par la formule ci-dessus, que 210 p. de bismuth exigent, pour se transformer en nitrate, 252 p. d'acide nitrique de la formule : HNO_3 , ou 480 p. d'acide nitrique à 52,5 % (52,5 : 100 = 252 : 480). C'est-à-dire que 1 p. de bismuth réclame exactement 2,3 p. d'acide nitrique à 52,5 %. Ces quantités relatives sont approximativement celles que nous avons employées; comme il s'échappe un peu d'acide nitrique pendant l'opération, elles nous donnent un léger excès de bismuth, réclamé par la préparation.

Pour obtenir un nitrate bismuthique pur, Mager conseille de dissoudre dans l'acide nitrique, de l'oxyde de bismuth pur : Bi_2O_3 , obtenu de la façon suivante :

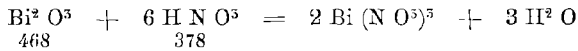
100 p. de bismuth du commerce sont pulvérisées et traitées par 230 p. d'acide nitrique à 52,5 % (1,33 pes. spéc.); on opère la solution comme nous venons de l'indiquer, en s'assurant qu'il y ait un léger excès de métal. On continue à chauffer au bain-marie pendant $\frac{1}{2}$ heure, puis on laisse déposer un moment et l'on décante la solution encore chaude, dans un entonnoir dont la douille est occupée par une mèche de verre filé; le liquide filtré est versé, sous agitation continue, dans 235 p. d'ammoniaque à 0,935 pes. spéc. (17 % NH_3), diluées de 8 fois leur volume d'eau distillée. On agite le mélange, on le fait déposer, on décante le liquide surnaissant, puis on ajoute de l'eau distillée au précipité, on agite de nouveau, on verse le tout sur un filtre de toile et on lave à l'eau distillée; on recueille le précipité dans un vase en verre ou en porcelaine et on y ajoute un mélange de 50 p. de solution concentrée de soude et de 225 p. d'eau distillée; on fait digérer pendant $\frac{1}{2}$ heure, on additionne d'un égal volume d'eau distillée, on agite, on recueille le dépôt dans un filtre en toile, on le lave soigneusement à l'eau distillée bouillante, enfin on le dessèche. Par l'ébullition, l'hydrate bismuthique s'est transformé en oxyde : Bi_2O_3 .

Lorsque l'on prépare l'oxyde bismuthique comme nous venons de l'indiquer, les métaux étrangers : fer, zinc, plomb, cuivre, antimoine, arsenic, sélénium, tellure, sont complètement éliminés. Le résidu de la solution nitrique renferme, outre l'excès de bismuth, l'antimoine et l'étain, à l'état d'oxydes insolubles; si la solution nitrique était jaune, il faudrait la faire bouillir pendant assez longtemps pour précipiter le fer à l'état de sel ferrique basique. La précipitation par l'ammoniaque écarte l'argent, le cuivre, le nickel, l'arsenic, le sélénium et le tellure. Le traitement par la soude enlève le zinc, le plomb et les dernières traces d'arsenic qui auraient pu parvenir jusqu'ici.

Il est indispensable d'employer à cette opération une eau exempte de fer.

Pour obtenir le nitrate bismuthique, on traite 100 p. de l'oxyde ainsi obtenu par 154 p. d'acide nitrique à 1,33 pes. spéc., on agite et, vers la fin, on chauffe pour obtenir une solution complète. Si le précipité ne se dissolvait pas entière-

ment, on ajouterait, goutte à goutte, de l'acide nitrique jusqu'à ce que l'on obtint une solution limpide; au besoin, on filtre au verre filé, puis on fait cristalliser, ou bien on précipite directement par l'eau, si le nitrate bismuthique, comme c'est le cas ordinairement, doit servir à la préparation du sous-nitrate.

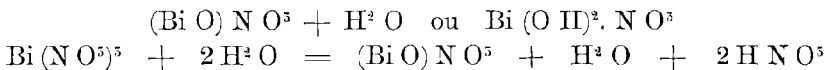


Comme l'indique la formule ci-dessus, 468 p. d'oxyde bismuthique exigent, pour se transformer en nitrate, 378 p. d'acide nitrique de la formule : H N O^3 , ou 720 p. d'acide à 52,5 % (52,5 : 100 = 378 : 720), et 100 p. d'oxyde bismuthique exigent 154 p. du même acide :

$$468 : 720 = 100 : 154$$

Propriétés. — Le nitrate bismuthique neutre forme de grands cristaux, incolores, transparents, qui renferment 5 molécules d'eau de cristallisation. Quand on le chauffe à 73°, il éprouve la fusion aqueuse; au delà de 80°, il abandonne de l'eau et de l'acide nitrique, en se transformant en un sel basique : $\text{Bi O} \cdot \text{N O}^3 + \frac{1}{2} \text{H}^2 \text{O}$. Il se dissout dans un peu d'eau, en donnant une solution acide, très caustique; lorsqu'on ajoute une plus grande quantité d'eau à cette solution, il se précipite du nitrate basique, et l'acide nitrique, mis en liberté, retient en solution une petite partie du sel. La composition du nitrate basique varie d'après la quantité d'eau employée à la précipitation, d'après la température de cette eau, suivant que le sel est resté plus ou moins longtemps en contact avec la solution-mère, enfin, suivant la durée du lavage et la quantité d'eau qu'on y a employée.

Lorsqu'on traite le nitrate bismuthique par une petite quantité d'eau, on obtient un sel basique de la constitution :



Usages. — Le nitrate bismuthique sert à la préparation du nitrate bismuthique basique.

Nitrate bismuthique basique.

Sous-nitrate de bismuth, magistère de bismuth.

Bismuthum subnitricum, magisterium bismuthi.

Préparation. — On triture, dans un mortier en porcelaine, 1 p. de nitrate bismuthique cristallisé avec 4 p. d'eau distillée, puis on verse la solution, en agitant continuellement, dans une grande quantité d'eau. La pharmacopée germanique ajoute le mélange obtenu par trituration à 21 p. d'eau bouillante; le codex français précipite dans 40—50 p. d'eau; la pharmacopée belge, dans 30 p. Il se forme un abondant précipité, qu'on laisse déposer; puis on le recueille sur un filtre, on le laisse égoutter et on le lave avec de petites quantités d'eau distillée; on le dessèche entre des feuilles de papier à filtrer, à une température qui ne doit pas dépasser 30°.

Pour préparer le magistère de bismuth, au moyen de l'hydrate bismuthique on dissout ce dernier dans l'acide nitrique, puis on partage la solution en deux parties inégales, dont l'une contient les $\frac{3}{4}$ de la liqueur environ. On traite celle-

ci par de l'eau distillée, en agitant, jusqu'à ce qu'il se produise un trouble persistant, puis on ajoute le $\frac{1}{4}$ réservé de la liqueur; on agite de nouveau, et l'on verse, en un mince filet, dans la quantité d'eau prescrite. En opérant comme nous venons de l'indiquer, on obtient une solution de nitrate bismuthique aussi diluée qu'on peut la préparer sans précipiter du sel basique, et qui est très propre à être ensuite précipitée par l'eau. On agite, on laisse déposer, on recueille le précipité, on le lave et on le sèche de la façon indiquée plus haut.

Les eaux-mères renferment encore du bismuth, retenu en solution par l'excès d'acide nitrique; on les traite par un excès de carbonate sodique et l'on recueille le carbonate bismuthique précipité pour le faire servir à une opération subséquente.

Propriétés. — Le sous-nitrate de bismuth officinal est une poudre blanche, cristalline, poreuse, inodore, presque insipide, composée de prismes rhombiques, microscopiques, brillants, dont le degré de ténuité varie suivant la température de l'eau employée à la précipitation. Il rougit le papier bleu de tournesol. Sa composition n'est pas constante; il renferme de 77—81 % d'oxyde Bi^2O^3 . La quantité d'oxyde augmente avec la température et la quantité de l'eau employée à la précipitation; elle est plus considérable lorsqu'on laisse le précipité en contact pendant longtemps avec l'eau-mère. En résumé, le magistère de bismuth se compose essentiellement du composé : $\text{BiO} \cdot \text{NO}^3 + \text{H}^2\text{O}$ et renferme en outre des quantités variables, mais assez petites, du sel plus basique : $\text{Bi O} \cdot \text{NO}^3 + \text{Bi O} \cdot \text{OH}$.

Le magistère de bismuth est insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans les acides minéraux pas trop dilués. Lorsqu'on le traite par beaucoup d'eau, surtout par de l'eau bouillante, il se transforme en sels de plus en plus basiques et donne finalement un produit de la formule : $\text{Bi O} \cdot \text{NO}^3 + \text{Bi O} \cdot \text{OH}$.

Quand on chauffe graduellement le sous-nitrate de bismuth jusqu'au rouge, il dégage de l'eau, de l'acide nitrique et abandonne finalement un résidu d'oxyde bismuthique jaune.

Essai. — Le sous-nitrate de bismuth doit posséder une réaction acide : il rougit un papier bleu de tournesol, mouillé, sur lequel on le dépose.

Métaux alcalino-terreux, plomb. On traite 0,5 g. de sous-nitrate bismuthique, par 25 g. d'acide sulfurique dilué; on agite plusieurs fois le mélange dans l'espace de 10—15 minutes. Après ce laps de temps, la solution doit être complète, et la liqueur obtenue doit être limpide; un trouble ou un précipité indiquerait la présence de métaux alcalino-terreux ou de plomb. Lorsqu'on ajoute l'acide sulfurique, il ne doit pas se produire d'effervescence — absence de carbonates —.

On doit opérer la solution dans l'acide sulfurique, à la température ordinaire; si l'on chauffait, il se formerait un abondant précipité de sulfate bismuthique basique, qui pourrait donner lieu à confusion.

Une partie de la solution sulfurique, traitée par l'ammoniaque en excès, puis filtrée, donne un liquide incolore — absence de cuivre; ce liquide ne doit pas se colorer, ni donner de précipité, lorsqu'on le sursature par le sulfide hydrique — absence de métaux —.

Une seconde partie de la solution sulfurique, diluée d'eau, est saturée à plusieurs reprises par le sulfide hydrique, puis filtrée; le liquide filtré ne doit pas laisser de résidu quand on l'évapore à siccité — absence de sels alcalins, alcalino-terreux ou terreux —.

Le sous-nitrate bismuthique doit se dissoudre entièrement dans l'acide nitrique et la solution limpide obtenue ne doit être précipitée, ni par le nitrate d'argent — absence de chlorures —, ni par une solution à 2 %, de nitrate barytique — absence d'acide sulfurique —. La solution nitrique diluée, sursaturée par le sulfide hydrique, filtrée et chauffée, jusqu'à ce que toute trace d'hydrogène sulfuré ait disparu, ne doit pas donner de précipité jaune, lorsqu'on la traite par la liqueur molybdique — absence d'acide phosphorique, provenant de phosphate calcique ajouté comme falsification —.

On chauffe le sous-nitrate bismuthique avec un excès de solution d'hydrate sodique; il ne doit pas se dégager de vapeurs d'ammoniacque, reconnaissables aux fumées blanches qu'elles donnent au contact d'un agitateur trempé dans l'acide chlorhydrique.

Arsenic. La pharmacopée germanique fait constater l'arsenic en chauffant le sous-nitrate de bismuth avec une solution de soude caustique; on filtre, on introduit la liqueur dans le tube de Hager, avec quelques fragments de fil de fer et quelques rapures de zinc. Le papier au nitrate d'argent ne doit pas se colorer dans l'espace d'une heure. Dans la pensée des auteurs de la pharmacopée germanique, l'hydrogène naissant transformerait l'arsenic en arsénamine; celle-ci réagirait de la façon habituelle sur le nitrate d'argent.

Diverses objections ont été faites à ce procédé : 1° L'ébullition avec la soude n'enlève pas au sous-nitrate de bismuth tout l'arsenic qu'il renferme; une partie de celui-ci est précipité à l'état d'arséniate bismuthique basique et reste mélangé à l'oxyde bismuthique que l'on obtient comme résidu. 2° En solution alcaline, l'hydrogène naissant ne réduit que les arsénites et non les arsénates; or, comme l'arsenic se trouve à l'état d'arséniate dans le magistère de bismuth, il ne peut être convenablement décelé par le procédé que nous venons d'indiquer. Lorsqu'on a traité par la soude, on doit sursaturer la liqueur alcaline par l'acide chlorhydrique, et alors seulement l'introduire dans le tube de Hager avec quelques globules de zinc. Suivant Reichardt, les petites quantités d'acide nitrique qui se trouvent en solution, n'empêchent pas la production de l'arsénamine. Enfin, on devrait examiner de la même façon le résidu de la coction avec la soude, après l'avoir dissous dans l'acide chlorhydrique.

Schlickum fait chauffer le magistère de bismuth au rouge, dissoudre le résidu dans l'acide chlorhydrique et introduire la solution dans le tube de Hager, avec un globule de zinc. Par l'action de la chaleur, l'acide nitrique se dégage; l'arséniate bismuthique, au contraire, se trouve dans le résidu avec l'oxyde bismuthique; il donne de l'arsénamine lorsqu'on le soumet, en solution acide, à l'action de l'hydrogène naissant.

Le procédé suivant, indiqué par Hager et légèrement modifié par Beckurst, décelé bien l'arsenic dans le magistère de bismuth : On arrose 2 g. de sous-nitrate bismuthique de 5 g. d'ammoniacque à 10 % (ou de 3 g. d'ammoniacque à 17 % dilués de 2 g. d'eau). On agite le mélange, on le chauffe modérément et on le filtre. On reçoit 10 gouttes du liquide filtré, dans un petit verre de montre, on les évapore et on chauffe avec précaution le résidu jusqu'à ce qu'il ne dégage plus de vapeurs blanches, c'est-à-dire jusqu'à ce que le nitrate ammonique que renfermait la liqueur soit volatilisé. Examiné au microscope, le résidu montre l'arséniate ammonique cristallisé en barbes de plume. On ajoute une goutte d'eau, puis une goutte de solution de nitrate argentique; il se manifeste un trouble brun, dû à la formation d'arséniate d'argent.

L'arséniate ammonique oppose une grande résistance à l'action de la chaleur; il ne se dissocie pas même à 450°, de façon qu'on l'obtient comme résidu, alors que les autres sels ammoniques sont volatilisés.

On peut rendre l'essai plus certain encore, en ajoutant à la liqueur ammoniacale filtrée un peu d'acétate sodique pur. On agite, on chauffe, on place 4—5 gouttes de liquide sur un porte-objet et on les évapore à siccité, à une température modérée, au-dessus de la cheminée d'une lampe à pétrole, par exemple.

A la place de la liqueur évaporée se montre un enduit blanc; on laisse entièrement refroidir le porte-objet, puis on ajoute une gouttelette de solution de nitrate d'argent à 5 %. La tache se colore en rouge ou en jaune, suivant que la liqueur renfermait de l'arséniate ou de l'arsénite. L'addition d'acétate de soude a pour objet de transformer l'arséniate ou l'arsénite ammoniacale en sels sulfuriques, plus fixes, et de favoriser l'expulsion de l'ammoniacale à l'état d'acétate ammoniacal.

On peut enfin rechercher l'arsenic en chauffant le magistère de bismuth avec de l'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce que l'on voie se dégager des vapeurs blanches, lourdes, puis en introduisant le liquide obtenu dans l'appareil de Marsh ou dans le tube de Hager. Toutefois, comme l'a fait remarquer Biltz, si le sous-nitrate renfermait de l'oxychlorure et de l'arsenic à l'état arsénieux, celui-ci s'échapperait sous forme de chlorure; il ne resterait dans le mélange sulfurique que l'arsenic qui s'y trouve à l'état d'acide arsénique.

Sélénium et tellure. On dissout le magistère dans l'acide chlorhydrique et l'on fait bouillir la solution pendant quelques minutes, afin de transformer le sélénium et le tellure en acides sélénieux et tellureux. On traite la solution, encore chaude, par l'anhydride sulfureux et on l'abandonne au repos; il ne doit pas se former de dépôt rouge: — absence de sélénium —, ni de dépôt noir: — absence de tellure —.

Usages. — Le sous-nitrate bismuthique est prescrit dans différentes maladies de l'estomac; crampes, vomissements chroniques, diarrhées, dysenteries. On le donne également à l'extérieur, en pommades. Dose, à l'intérieur: 0,1—0,5—1—2 g. et davantage, plusieurs fois par jour.

Carbonate bismuthique.

Bismuthum carbonicum, bismuthum subcarbonicum.

Le carbonate bismuthique est une poudre blanche, lourde, sèche, inodore, insipide, composée de petits cristaux prismatiques, insoluble dans l'eau et dans l'hydrate potassique, soluble, avec effervescence, dans les acides.

On l'obtient en pulvérisant 100 p. de nitrate bismuthique et en les introduisant, par petites portions et sous agitation, dans une solution bouillante de 41 p. de carbonate ammoniacal dans environ 1.000 p. d'eau distillée (carbonate ammoniacal en excès). On laisse digérer pendant 2 heures au bain-marie, on filtre après refroidissement, on lave sur le filtre et l'on dessèche à une température modérée.

Au lieu de 100 p. de nitrate neutre, on peut employer 250 g. de sous-nitrate officinal.

Essai. — On y procède comme pour le nitrate basique, après avoir dissous le carbonate dans l'acide nitrique.

Usages. — Ils sont analogues à ceux du sous-nitrate.

Bore, B = 11.

Historique. — Le bore a été découvert presque simultanément, en 1808, par Davy et par Gay-Lussac et Thénard. Il a été étudié par Dumas, Wœhler, Sainte-Claire Deville et Hampe.

État naturel. — On ne rencontre pas le bore à l'état de liberté, mais il existe en combinaison, dans la nature, sous forme de sassolin :

H^3BO^3 ; de borax ou tinkal : $Na^2B^4O^7 \cdot 10H^2O$; de boracite, de borocalcite, de stassfurtite, etc.

Propriétés. — Le bore est une poudre verdâtre, amorphe, inodore, insipide, infusible, même au rouge blanc, brûlant rapidement dans l'oxygène ou dans l'air, en se transformant en acide borique. C'est, comme le carbone, un réducteur énergique; il décompose les chlorures de plomb, de mercure et d'argent, en en réduisant le métal. Il possède la propriété d'absorber l'azote au rouge sombre, en dégageant de la chaleur et de la lumière et en formant de l'azoture de bore : BN .

On a décrit sous le nom de bore cristallisé ou bore adamantin, des produits cristallins, de couleur jaune ou noire, que l'on obtient en chauffant l'anhydride borique avec l'aluminium, en présence du charbon. Ces produits sont des borures ou des borocarbures d'aluminium.

Préparation. — On obtient le bore amorphe en projetant dans un creuset de fonte, chauffé au rouge, un mélange d'anhydride borique et de sodium métallique divisé; on recouvre le mélange de sel marin fondu. On agite avec une tige en fer; puis on coule la masse fluide dans de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. Le borate et le chlorure de sodium se dissolvent et l'on recueille sur un filtre le bore amorphe; on le sèche à la température ordinaire.

Le bore s'unit au chlore, au brome et au fluor pour former un chlorure, un bromure et un fluorure.

Avec l'oxygène, il donne un anhydride : B^2O^3 ; l'acide borique : H^3BO^3 ; l'acide pyroborique : $H^2B^4O^7$, et l'acide métaborique : HBO^2 .

L'anhydride borique : B^2O^3 , est une masse vitreuse, incolore, que l'on obtient en chauffant l'acide borique jusqu'à fusion tranquille.

Acide borique. $H^3BO^3 = 62$.

Acidum boricum, acidum boracicum, sal sedativum Hombergii.

Historique. — L'acide borique fut découvert, en 1702, par Homberg, médecin particulier du duc d'Orléans, qui le prépara en distillant un mélange de borax et de sulfate ferreux.

Production. On retire en partie l'acide borique de la boracite de Stassfurt : $2Mg^3B^8O^{13} + MgCl^2$; mais c'est surtout le sassolin ou acide borique naturel, et le borax qui servent à sa préparation. Le sol de la Toscane (Sasso, Castelnuovo) est, en certains endroits, crevassé d'un grand nombre de fissures, d'où s'échappent continuellement des jets de vapeurs (*soffioni*) dont la température est de 92° - 99° . Ces vapeurs sont chargées d'acide borique. Pour recueillir cet acide, on construit autour des soffioni de petits bassins en maçonnerie, recouverts de terre glaise; on les remplit d'eau de source; après 24 heures, les vapeurs des soffioni ont amené cette eau à une température voisine de l'ébullition; en même temps, elles lui ont cédé 1 % environ d'acide borique; on fait écouler cette eau, par des canaux en bois, dans des réservoirs disposés en gradins, autour d'autres soffioni, jusqu'à ce qu'elle soit suffisamment chargée d'acide

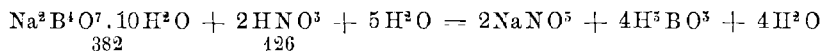
borique; on l'évapore ensuite dans des réservoirs de plomb, chauffés par les soffions dont les vapeurs ne peuvent recevoir d'autre utilisation. L'acide ainsi obtenu renferme 18—25 % d'impuretés; on le purifie en le transformant en borate sodique, ou en le faisant cristalliser.

Dans les laboratoires, on peut préparer l'acide borique en traitant le pyroborate sodique, par l'acide chlorhydrique, ou même par l'acide sulfurique; mais dans ce cas, l'acide borique retient toujours de petites quantités de ces acides, que l'on ne peut enlever par les lavages. Aussi est-il préférable d'employer ici l'acide nitrique :

On dissout 100 p. de borax dans 300 p. d'eau distillée bouillante; on filtre et on traite la liqueur encore chaude par 66 p. d'acide nitrique à 1,33 pes. spéc. et on la place, pendant un jour, dans un endroit très froid. Après ce temps, on rassemble dans un filtre de toile les petits cristaux d'acide borique qui se sont déposés; on les fait égoutter, on les exprime, puis on les redissout dans 200 p. d'eau distillée bouillante; on fait cristalliser une seconde fois par refroidissement. Les nouveaux cristaux sont recueillis, égouttés et séchés à une chaleur modérée. L'eau et l'acide nitrique qui servent à la préparation, doivent être entièrement exempts de fer, sinon les cristaux entraînent de l'oxyde ferrique en se colorant en jaune.

Lorsqu'on prépare l'acide borique en grand, on emploie d'ordinaire l'acide chlorhydrique à la précipitation; le produit obtenu est alors chauffé à 120°—130°. A cette température, l'excès d'acide chlorhydrique se volatilise.

On obtient un acide en belles lamelles en le faisant cristalliser d'une solution chaude, mélangée de blanc d'œuf :



126 p. d'acide HNO^3 ré pondent à 340 p. d'acide à 1,33 pes. spéc. (52,5 %)
En effet :

$$52,5 : 100 = 126 : 240$$

Et comme 382 p. de borax sont décomposés par 240 p. d'acide nitrique à 1,33 pes. spéc., 100 p. de borax seront entièrement décomposés par 66 p. de cet acide :

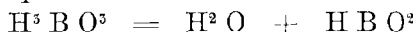
$$382 : 240 = 100 : 65,5$$

Propriétés. — L'acide borique cristallisé forme des écailles cristallines blanches, peu transparentes, à éclat satiné, à toucher gras, d'une saveur à peine acide, qui se dissolvent dans 26 p. d'eau à la température moyenne, dans 3 p. d'eau bouillante, dans 15 p. d'alcool froid (à 90%) et dans 6 p. d'alcool bouillant; dans 10 p. de glycérine, dans 100 p. d'éther et dans 250 p. de benzol. Sa pes. spéc. est de 1,435. C'est un acide faible; sa solution colore le papier de tournesol en rouge vineux et le papier jaune de curcuma en rouge brun; cette dernière réaction est surtout sensible lorsqu'on abandonne à la dessiccation un papier de curcuma imbibé d'acide borique. Quand on ajoute un peu de solution étendue d'hydrate potassique au papier de curcuma brun, la coloration passe au bleu sale. La présence d'acide chlorhydrique libre n'empêche pas la coloration brune du papier de curcuma de se manifester, surtout après la dessiccation. Bien que l'acide borique soit fixe aux températures les plus élevées, il se volatilise abondamment avec la vapeur d'eau et la vapeur d'alcool. Lorsqu'on transporte un peu d'acide borique dans une flamme non éclai-

rante, au moyen d'un fil de platine, la flamme se colore en vert. Cette coloration est encore plus manifeste lorsqu'on enflamme une solution alcoolique de l'acide.

L'acide borique est un acide tribasique. Les borates dérivent en partie de l'anhydride. Les borates alcalins sont solubles dans l'eau, et communiquent à ce liquide une réaction alcaline.

L'acide borique, lorsqu'on le chauffe au delà de 100°, se transforme en acide métaborique :



Quand on le chauffe pendant longtemps entre 140° et 160°, il donne de l'acide pyroborique ou tétraborique :



Au rouge vif, il se transforme en anhydride : $\text{B}^2 \text{O}^3$.

Essai. — L'acide borique doit se dissoudre entièrement dans 26 p. d'eau à 15°; sa solution aqueuse (1 : 50) ne doit précipiter ni par le nitrate d'argent — absence d'acide chlorhydrique et de chlorures —, ni par la solution de chlorure barytique — absence d'acide sulfurique —, ni par le sulfide hydrique, ni le sulfhydrate ammoniacal — absence de métaux —. Elle ne doit pas devenir rouge lorsqu'on la traite par le sulfocyanate potassique — absence de fer —; enfin elle ne doit pas bleuir lorsqu'on la sursature par l'ammoniaque — absence de cuivre —.

On agite doucement 0,5 g. d'acide borique et 0,5 g. de sulfate ferreux, avec 2—3 c.c. d'eau, puis on fait arriver avec précaution une couche d'acide sulfurique concentré, le long des parois du tube; il ne doit pas se former de zone brune à la limite des deux liquides — absence d'acide nitrique et de nitrates —.

Pour reconnaître le borax, on traite 0.5 g. de l'acide par 9 g. d'alcool à 90 %, on chauffe à l'ébullition, puis on laisse refroidir à la température moyenne; un résidu insoluble ou un précipité qui se formerait en l'espace de 8 heures, pourrait être du borate sodique, surtout si le chlorure barytique a donné un résultat négatif. Par un long repos, il se précipite des cristaux qui sont de l'acide borique.

Usages. — L'acide borique est employé contre la carie des dents, comme caustique léger. Récemment, on l'a conseillé comme antiseptique, dans le pansement de Lister; il présente l'avantage de ne pas irriter la plaie. Il sert à la conservation de la viande, à la préparation de certains émaux et de pierres artificielles. Les tissus imprégnés d'acide borique brûlent sans flamme.

Détermination qualitative. On décèle l'acide borique en pulvérisant la substance qui renferme cet acide ou l'un de ses sels. On ajoute de l'alcool et on l'enflamme, puis on renne le mélange avec un agitateur; la flamme se montre bordée de vert. On doit d'abord écarter les sels de cuivre par le sulfide hydrique.

Lorsqu'on plonge une languette de papier de curcuma dans la solution chlorhydrique d'un borate, puis que l'on dessèche le papier, celui-ci se colore en brun; un peu de solution d'hydrate potassique, ajoutée au papier complètement desséché, fait passer la couleur au bleu vert sale.

La détermination quantitative de l'acide borique est excessivement difficile, par la raison qu'aucun réactif ne précipite complètement cet acide. Autant que possible, on le dose par différence.

Suivant E.-F. Smith, lorsqu'on ajoute, à une solution de borate, une solution titrée de sulfate manganéux et de l'alcool, il se forme du borate de manganèse : $Mn B^4 O^7$, insoluble. On filtre, on lave le précipité et l'on dose l'excès de sulfate manganéux, dans le liquide filtré. Par différence, on obtient la quantité de manganèse qui s'est unie à l'acide borique.

Carbone, C = 12.

Carboncum, carbonium, carbone.

Historique. — Le charbon est connu depuis la plus haute antiquité ; cependant, jusqu'à l'époque de Lavoisier, on n'eut pas d'idée bien exacte de sa nature. Ce fut ce chimiste qui découvrit dans le charbon un corps simple, auquel il donna le nom de carbone. Lavoisier reconnut que l'acide carbonique était une combinaison du carbone avec l'oxygène et que le diamant n'était rien autre que du carbone pur.

État naturel. — Le diamant est du carbone pur, cristallisé. Le carbone impur se rencontre dans la nature à l'état de graphite, de charbon, d'antracite et de lignite. À l'état combiné, il existe en très grande quantité dans les carbonates naturels, ainsi que dans toutes les substances organiques.

Diamant. On le rencontre aux Indes, au Brésil, au Cap, en Californie, généralement détaché de la roche-mère, dans le sable d'alluvion ou le lit des rivières. Il cristallise dans le système régulier, sous forme d'octaèdre, de rhombododécaèdre et de solide à 48 faces. Sa pes. spéc. est de 3,51 ; il est très dur et raye tous les autres corps ; il possède un vif éclat et un pouvoir réfringent considérable. Sous l'influence de l'électricité, il peut se convertir en une masse noire, analogue à du coke ; au contact de l'air, il brûle en donnant de l'anhydride carbonique et en laissant 0,05 - 0,2 % de cendres, tantôt sous forme de poussière rougeâtre, tantôt sous forme de petits cristaux (Dumas et Stas).

Hannay (1880) aurait obtenu artificiellement des cristaux analogues au diamant en chauffant certains hydrocarbures à une chaleur presque rouge et sous une très haute pression, en présence d'un composé azoté, stable. Cette découverte n'a pas été confirmée depuis.

Graphite, plombagine. *Graphites, plumbago.* Le graphite naturel se rencontre dans différentes contrées, ordinairement en compagnie du granit et du gneiss. Il forme des masses noires, opaques, à éclat métallique, à texture généralement foliacée, possédant une pes. spéc. de 2,14—2,25 ; il est bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. Les oxydants, tels que le chlorate potassique ou le dichromate potassique et l'acide sulfurique, ou encore l'acide sulfurique et l'acide nitrique réunis, le transforment en acide graphitique : $C^{11} H^1 O^3$

(Bro die). L'acide graphitique varie avec la nature du graphite qui l'a fourni; celui que l'on obtient du graphite de Styrie, est une poudre amorphe, jaune; celui qui est préparé au moyen du graphite de Ceylan, forme des lamelles microscopiques cristallines.

Suivant sa provenance, le graphite renferme des proportions variables de matières minérales; le graphite d'Allemagne renferme environ 95 %, de carbone; d'autres variétés ne laissent que 0,33 % de cendres. Le résidu de l'incinération se compose de silice, de silicates, d'oxydes calcique et ferrique.

On employait autrefois en médecine, sous le nom de graphite dépuré, du graphite pulvérisé et traité par l'acide chlorhydrique. Aujourd'hui, le graphite ne sert plus qu'à la fabrication des crayons et de certains creusets, ainsi que pour polir la poudre à tirer, pour noircir les poêles, etc.

On désigne généralement sous le nom de charbon organique ou amorphe, celui que l'on retire des substances organiques: le charbon de bois, la suie, le charbon naturel, enfin les charbons d'origine animale : charbon d'os, de viande. Tous ces produits renferment des matières minérales, des combinaisons hydrogénées ou parfois azotées, etc.

On obtient le carbone amorphe pur en chauffant fortement la suie à l'abri de l'air d'abord, ensuite dans un courant de chlore sec; celui-ci lui enlève son hydrogène.

Le charbon amorphe est une masse noire, infusible, insoluble dans tous les dissolvants connus, excepté les métaux en fusion. Il brûle à l'air en donnant une vive lumière, en dégageant une chaleur considérable et en se transformant en anhydride carbonique. La pes. spéc. du carbone amorphe est d'environ 1,57; elle varie dans des limites assez étendues; en tout cas, elle est inférieure à celle du graphite. Le charbon amorphe absorbe de grandes quantités de gaz, de sels, de matières colorantes, d'alcaloïdes et de matières amères. A une température élevée, il enlève l'oxygène aux combinaisons qui en renferment; il agit ainsi comme un réducteur énergétique.

Charbon végétal.

Carbo vegetabilis.

Préparation. — On obtient de grandes quantités de charbon en entassant du bois en un monceau auquel on met le feu; on recouvre ensuite l'amas d'un revêtement de terre ou de gazon dans lequel on perce, par-ci par-là, des ouvertures, qui permettent de régler le tirage de façon que la combustion, lente et incomplète, marche de l'intérieur vers l'extérieur.

D'autres fois, on accomplit l'opération dans de grands espaces murés, et l'on recueille les produits accessoires de la distillation : acide pyroligneux, goudron

végétal, etc. Enfin, on peut préparer de petites quantités de charbon en chauffant du bois dans une cornue de fonte.

Le charbon obtenu par ces procédés renferme encore un peu d'oxygène et d'hydrogène ainsi que les matières inorganiques, les cendres, renfermées dans le bois.

Un bon charbon végétal se compose de gros fragments friables, sonores au choc, montrant encore la texture du bois; il brûle sans dégager de mauvaise odeur et sans donner de flamme fuligineuse.

Pour l'usage médical, on doit purifier le charbon de bois des laboratoires, c'est-à-dire celui qui sert au chauffage des appareils. Ce dernier renferme généralement de l'humidité, de l'ammoniaque, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone; de plus, il a souvent été incomplètement carbonisé. On le réduit en fragments de la grosseur du pouce, on le place dans un fourneau et on y met le feu; aussitôt qu'il ne dégage plus ni vapeurs ni fumée, on le retire, on l'étend sur des pierres froides ou bien on le laisse refroidir dans un vase en terre parfaitement fermé. Ensuite, on écarte, au moyen d'un soufflet, les cendres qui le recouvrent superficiellement, puis on le pulvérise et on le renferme dans des flacons bouchant hermétiquement.

Le tilleul, le peuplier et généralement les bois légers fournissent un charbon léger, poreux, friable.

La suie, *fuligo*, est du carbone très divisé, renfermant de petites quantités de créosote, de phénol et d'autres produits empyreumatiques; on en préparait autrefois une teinture : *tinctura fuliginis*, qui ne renfermait que ces derniers produits.

Le Charbon de terre ou houille peut être considéré comme un charbon végétal. Sa formation est due à d'immenses quantités de débris végétaux qui, dans les temps géologiques, ont été englobés dans les assises rocheuses en formation; sous l'influence de la chaleur terrestre, alors plus considérable qu'aujourd'hui, et grâce aux terrains superposés qui constituaient un gigantesque vase clos, les débris végétaux ont subi une distillation lente, à l'abri de l'atmosphère; une grande partie de leur oxygène et de leur hydrogène s'est dégagée sous forme d'eau en laissant un carbone plus ou moins pur et plus ou moins minéralisé par les roches encaissantes. L'anhracite, la houille, les lignites et la tourbe sont des degrés différents de la carbonisation naturelle des substances végétales.

Leur contenu relatif en carbone augmente avec l'âge des dépôts, c'est-à-dire en raison de la durée de la distillation lente à laquelle les débris végétaux ont été soumis. Ainsi :

Le bois	renferme	52,6	%	de carbone
La tourbe	"	56—60	%	"
Le lignite	"	60—70	%	"
La houille	"	75—90	%	"
L'anhracite	"	94	%	"

On nomme coke le charbon obtenu comme résidu de la fabrication du gaz. On prépare aussi le coke en chauffant le charbon dans des fours particuliers (fours à coke); il se dégage différents gaz, notamment de l'acide sulfureux qui se produit dans la combustion des houilles pyriteuses et diminue l'inflammabilité et la puissance calorifique de la houille. Le coke ainsi obtenu est susceptible de s'enflammer rapidement et de donner une température élevée.

Charbon animal.*Carbo animalis.*

On obtient le charbon animal en carbonisant la viande, le sang et surtout les os; il se distingue du charbon végétal par son contenu en azote, ainsi que par la grande quantité de substances minérales qu'il renferme. Pour le préparer, on traite les ossements par le sulfure de carbone, ou bien on les fait bouillir avec de l'eau afin de les dégraisser, puis on les chauffe dans des cornues de fonte. Les produits condensés de la distillation constituent l'huile animale fétide : *oleum animale fœtidum*; cette huile renferme des amines, des nitriles, de nombreuses bases pyridiques, de la quinoline, etc., etc.

Le charbon animal du commerce se présente sous forme de fragments anguleux de la grosseur d'un pois à celle d'une fève, parfois poreux, de couleur noire mate. Les meilleures qualités renferment environ 10 % de carbone; le reste se compose de phosphate calcique (78 %), de carbonate calcique (8 %), de 0,25 % de sulfate calcique, de 1,25 % de phosphate magnésique, d'un peu de chlorure sodique, d'oxyde ferroso-ferrique et de soufre.

On purifie le charbon animal, pour l'usage pharmaceutique, en le faisant digérer avec l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il ne cède plus rien à cet acide; on le lave ensuite à l'eau distillée, et on le chauffe de nouveau dans un creuset fermé.

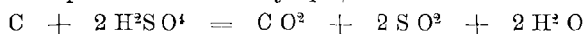
Le charbon animal constituait la partie essentielle des anciennes préparations connues sous les noms de *Soleæ usta*, semelles brûlées; *Hirundines usta*, hirondelles brûlées; *Talpeæ usta*, taupes brûlées, etc.

Usages. — Le charbon animal est surtout employé comme absorbant et décolorant. Il absorbe de grandes quantités de différents gaz : 90 fois son vol. d'ammoniac, 55 fois son vol. de sulfure hydrique, 35 fois son vol. d'anhydride carbonique; des matières odorantes, même celles qui sont liquides : huiles de fusel, l'alcool éthylique; enfin des matières colorantes, des glycosides, des matières amères, des sels, des oxydes métalliques, des alcalis et des alcaloïdes.

On peut revivifier un charbon ayant déjà servi, en le soumettant à une nouvelle carbonisation.

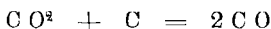
On en fait des tablettes avec la pâte de cacao.

Détermination qualitative. Le charbon est caractérisé par sa couleur noire, son insolubilité dans les dissolvants et les acides et par la propriété qu'il possède de brûler au contact de l'oxygène, en se transformant en anhydride carbonique. Traité par l'acide sulfurique concentré, il dégage de l'anhydride sulfureux et de l'anhydride carbonique; ce dernier, reçu dans une solution ammoniacale limpide de chlorure barytique, la trouble immédiatement :

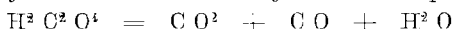


Le carbone forme avec l'hydrogène de nombreuses combinaisons que l'on connaît sous le nom d'hydrocarbures. Leur histoire appartient à la chimie organique. Avec l'oxygène, le carbone forme l'oxyde de carbone : CO, et l'anhydride carbonique : CO².

Oxyde de carbone : CO. On l'obtient en faisant passer l'anhydride carbonique sur des charbons ardents :



En chauffant l'acide oxalique avec l'acide sulfurique concentré, il se décompose en eau, en oxyde de carbone et en anhydride carbonique :



On retient l'anhydride carbonique en faisant passer le mélange gazeux dans une solution alcaline.

L'oxyde de carbone est un gaz incolore, inodore, qui brûle avec une flamme bleue en se transformant en anhydride carbonique. Il se liquéfie à -200° , sous une pression de 300 atmosphères. Sa pes. spéc. est de 0,9674 par rapport à l'air. Il est peu soluble dans l'eau, mais il se dissout abondamment dans une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux. Il est très toxique : l'air qui en contient $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ % produit à la longue une action délétère sur l'organisme.

Détermination qualitative. L'oxyde de carbone, conduit à travers une solution entièrement neutre de chlorure palladeux, la colore en noir, en réduisant le palladium à l'état métallique. Des bandes de linge imprégnées de la même solution et suspendues dans une atmosphère contenant de l'oxyde de carbone, noircissent en peu de minutes. Les carbures d'hydrogène, l'hydrogène, etc., produisent une réaction semblable, mais on ne les rencontre généralement pas en compagnie de l'oxyde de carbone.

L'oxyde de carbone réduit la solution de chlorure d'or.

On peut déceler l'oxyde de carbone au spectroscope, en agitant l'air qui le renferme avec un peu de sang normal fortement dilué, de façon que la solution n'ait plus qu'une coloration rose très faible; l'oxyde de carbone est fixé par l'hémoglobine. On emplit de ce sang un flacon à parois parallèles et distantes de 1 c. environ (flacon à parfumerie), et l'on place ce flacon contre la fente du spectroscope; on aperçoit alors 2 lignes noires d'absorption qui répondent presque exactement à celles du sang normal; mais, tandis que, par addition de quelques gouttes de sulfure ammoniac, le sang normal ne montre plus, après quelques minutes, qu'une seule ligne d'absorption, placée dans le champ limité par les 2 lignes primitives, le sang renfermant de l'oxyde de carbone montre les 2 lignes primitives pendant plusieurs jours encore.

Anhydride carbonique, CO^2 .

Acidum carbonicum.

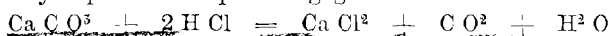
Historique. — Au commencement du xvii^e siècle, Van Helmont distingua l'anhydride carbonique des autres gaz, sous le nom de *Gaz sylvestre*; Hoffmann, qui reconnut sa présence dans les eaux minérales, l'appela *Spiritus mineralis*; les propriétés acides de l'anhydride carbonique ne lui échappèrent point. Black (1757) lui donna le nom d'air fixe, parce qu'on pouvait le fixer au moyen des alcalis. Ce fut Lavoisier qui détermina sa composition et le nomma acide carbonique.

État naturel. — L'anhydride carbonique se trouve à l'état libre dans l'atmosphère (0,4 % en vol.) et dans toutes les eaux naturelles; il s'échappe des terrains volcaniques (grotte du chien). A l'état combiné il constitue les roches calcaires : CaCO^3 , le marbre, la craie et le calcaire cristallisé : arragonite, spath calcaire; il existe encore dans la dolomie : $\text{MgCO}^3 + \text{CaCO}^3$; la magnésite : MgCO^3 ; la

withérite: BaCO_3 ; la strontianite: SrCO_3 ; la smithsonite: FeCO_3 , etc.

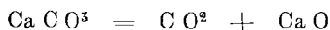
L'anhydride carbonique de l'air provient de la combustion des substances carbonées, des fermentations, des putréfactions et enfin de la respiration des animaux.

Préparation. — On prépare l'anhydride carbonique, dans les laboratoires, en traitant un carbonate par un acide dilué. On introduit dans un ballon des fragments de marbre blanc de la grosseur d'une noisette, puis de l'acide chlorhydrique dilué; le gaz traverse un flacon laveur contenant de l'eau qui retient l'acide chlorhydrique entraîné par le dégagement :



L'appareil de Kipp (fig. 6) peut servir à la production de l'anhydride carbonique.

En grand, on prépare l'anhydride carbonique en chauffant fortement le calcaire :



Ou bien en faisant passer de l'air sur du coke chauffé.

Propriétés. — L'anhydride carbonique est un gaz incombustible, d'une odeur piquante, d'une saveur faiblement acide. Sa pes. spéc. est de 1,521 par rapport à l'air. A 0°, et sous une pression de 760 mm., 1 litre d'anhydride carbonique pèse 1,9712. Sous une pression considérable, il peut se condenser en un liquide mobile, incolore, qui ne se mêle pas à l'eau; lorsque l'anhydride liquide s'évapore, il produit un abaissement de température considérable (—79°) et se transforme lui-même partiellement en flocons solides, neigeux.

Il n'entretient ni la combustion, ni la respiration; au contraire, il éteint les corps enflammés et produit l'asphyxie; l'air qui contient 1% de ce gaz peut, à la longue, produire une action délétère sur l'organisme. A 0°, l'eau en dissout 1 $\frac{3}{4}$ fois son vol.; à 15°, environ 1 fois son vol.; sous une pression de 2—5 atmosphères, elle en absorbe une plus grande quantité qu'elle abandonne lorsque la pression diminue (siphons, eaux minérales).

Les hydrates alcalins et alcalino-terreux absorbent l'anhydride carbonique en se transformant en carbonates.

Détermination qualitative de l'anhydride carbonique libre. Lorsqu'on le reçoit dans une solution limpide d'hydrate calcique ou barytique, il y produit un précipité blanc de carbonate, qui se dissout à l'état de bicarbonate dans un excès d'anhydride carbonique; un acide étendu décompose le carbonate en produisant une effervescence.

Le dosage de l'anhydride carbonique dans l'eau et dans l'air a été indiqué précédemment (pages 23 et 86).

L'acide carbonique: H_2CO_3 , n'est pas connu à l'état de liberté. On peut admettre sa présence dans la solution aqueuse de l'anhydride, car cette solution rougit le tournesol, et l'anhydride gazeux ne possède pas cette propriété. Dans les carbonates, l'acide carbonique joue le rôle d'un acide bibasique. Il forme des sels neutres et des sels acides; les premiers sont insolubles dans l'eau, à l'exception des carbonates alcalins, qui s'y dissolvent en lui communiquant

une réaction fortement alcaline. Il en résulte que les carbonates alcalins précipitent les solutions métalliques. Les bicarbonates alcalino-terreux, magnésique et ferreux sont un peu solubles dans l'eau, mais lorsqu'on fait bouillir leurs solutions, elles dégagent de l'anhydride carbonique en précipitant du carbonate neutre ou basique. Les carbonates alcalins (le carbonate ammoniac excepté), ainsi que ceux de baryum et de strontium, sont fixes aux températures les plus élevées; les autres se décomposent sous l'action de la chaleur.

Les acides décomposent les carbonates en dégagant de l'anhydride carbonique, qui, lorsqu'on le reçoit dans l'eau de chaux ou de baryte, y forme un précipité de carbonate.

Sous l'influence de la lumière solaire, l'anhydride carbonique de l'air est absorbé par les végétaux qui le transforment en hydrates de carbone; ceux-ci sont employés à la nourriture des animaux, ou comme combustible, et sont décomposés en différents produits, parmi lesquels se trouve l'anhydride carbonique, qui est reversé dans l'air.

Dosage de l'anhydride carbonique dans les carbonates. On l'accomplit au moyen du petit appareil de Geissler (fig. 12). Cet appareil est formé de deux parties *A B* et *C*; la partie *C* s'adapte, à frottement dur, sur le col *a*, usé à l'émeri, du ballon *A*. A l'intérieur de *C* se trouve un tube *bc* ouvert aux deux extrémités, mais dont le bout inférieur *c*, usé à l'émeri, peut fermer hermétiquement le vase *C*. Ce tube passe, à frottement doux, dans le bouchon de *C*, qui le maintient dans la position convenable. La substance pesée est mise en *A* avec de l'eau et l'on agite pour opérer le mélange. On remplit presque entièrement *C* d'acide nitrique dilué, en soulevant le bouchon traversé par le tube *bc*, mais en ayant soin de maintenir celui-ci en place, de façon qu'il bouche hermétiquement, en *c*, le vase *C*. On adapte *C* sur *A*, on remplit la moitié de *B* avec de l'acide sulfurique concentré, et l'on ferme *bc* à son extrémité supérieure *b*, au moyen d'un tube en caoutchouc et d'un fragment de baguette de verre. On pèse

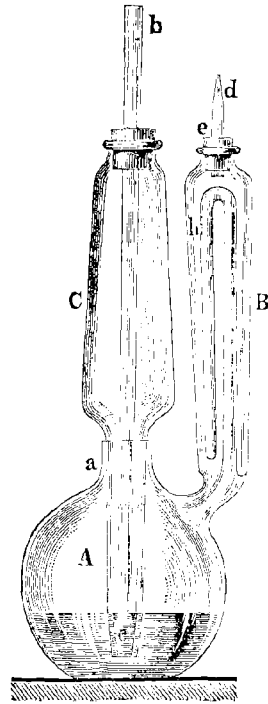


Fig. 12.

exactement l'appareil, puis on provoque la décomposition du carbonate, en soulevant légèrement le tube *bc*, de façon à permettre à l'acide de s'écouler lentement dans le ballon *A*. L'acide carbonique se dégage par le tube recourbé *b*; il est forcé, pour s'échapper par le tube *d*, de traverser la couche d'acide sulfurique, où il se dessèche. Quand la réaction est achevée, on chauffe avec précaution le ballon *A* presque jusqu'à l'ébullition, on débouche *b* et l'on aspire par le tube *d* pour enlever tout l'acide carbonique de l'appareil; quand celui-ci est entièrement refroidi, on le pèse de nouveau. La perte de poids représente l'anhydride carbonique contenu dans la substance.

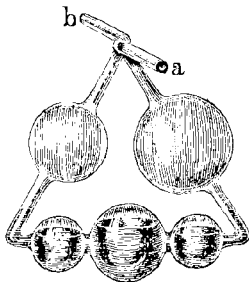


Fig. 13.

Au lieu de déterminer le contenu en acide carbonique, par différence, on peut doser directement cet acide en le recevant dans un appareil à boules (fig. 13, p. 161), rempli de solution concentrée d'hydrate potassique, après lui avoir fait traverser un tube à chlorure calcique qui le dessèche. On pèse l'appareil à boules avant et après l'opération; l'augmentation de poids donne la quantité d'anhydride carbonique contenue dans la substance soumise à l'analyse.

Le carbone forme différentes combinaisons avec le soufre : un protosulfure : CS, que l'on obtient en exposant le sulfure de carbone : CS₂, à la lumière solaire; un sulfure : C³S₂, et enfin le sulfure de carbone proprement dit : CS₂.

Sulfure de carbone : CS₂ = 76.

Anhydride sulfocarbonique, sulfide carbonique.

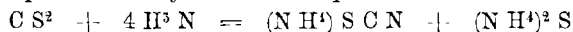
Carboneum sulfuratum.

Il a été préparé pour la première fois, en 1796, par Lampadius, qui l'obtint en distillant une tourbe pyriteuse.

On l'obtient, dans l'industrie, en faisant passer sur des charbons ardents, des vapeurs de soufre produites par la combustion des pyrites; on condense le sulfure de carbone dans des récipients appropriés. Le produit ainsi obtenu renferme du soufre et du sulfide hydrique, dont on le débarrasse en le rectifiant et en faisant passer ses vapeurs, successivement, à travers des solutions d'hydrate potassique, de sulfate ferreux et de sulfate cuivrique. Pour lui enlever les dernières traces des combinaisons sulfurées, qui lui donnent une odeur désagréable, on rectifie le sulfure de carbone, à basse température, après l'avoir additionné de la moitié de son volume de lait de chaux; on peut aussi l'agiter avec un peu de mercure métallique, ou encore avec 1/2 % de chlorure mercurique; on le rectifie ensuite après addition de 2 % d'huile grasse.

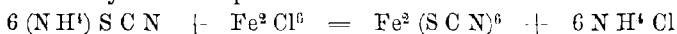
Propriétés. — Le sulfure de carbone est un liquide limpide, incolore, fortement réfringent, qui entre en ébullition à 46°; sa pes. spéc. est de 1,2665 à 17°. Lorsqu'il est entièrement pur, son odeur n'est pas désagréable: elle est analogue à celle du chloroforme. Il brûle avec une flamme bleue en donnant de l'anhydride carbonique et de l'anhydride sulfureux. Il est insoluble dans l'eau; il dissout le soufre, le phosphore, les huiles, les résines, les graisses, l'iode, ce dernier en se colorant en violet. Les acides sulfurique et nitrique concentrés ne l'attaquent pas; il s'unit aux sulfures alcalins pour former des sulfo-carbonates : K²S + CS₂ = K²CS₃, dont la constitution répond à celle des carbonates K²CO₃. L'acide chlorhydrique les décompose en mettant en liberté l'acide sulfocarbonique : H²CS₃, liquide oléagineux, rouge brun, instable.

Lorsqu'on ajoute 1 goutte de sulfide carbonique à 4—5 gouttes d'ammoniaque en solution alcoolique, et que l'on évapore le mélange au bain-marie, le résidu se compose de sulfocyanate ammonique :



Celui-ci, lorsqu'on le traite par une trace de chlorure ferrique en solution et

par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, donne la coloration rouge caractéristique du sulfocyanate ferrique :



Lorsqu'on agite le liquide avec de l'éther, la coloration passe dans ce dissolvant et le colore en rouge vif.

Essai. — Le sulfide carbonique doit être neutre aux papiers réactifs et doit se volatiliser sans laisser de résidu. Sa pes. spéc. et son point d'ébullition doivent être ceux que nous avons indiqués ci-dessus. On l'agite avec un peu d'eau colorée en bleu pâle par de la teinture de tournesol; en présence d'acides sulfureux ou sulfurique, la teinture de tournesol passe au rouge.

Le sulfide carbonique ne doit pas se colorer en brun quand on l'agite avec un peu d'acétate plombique — absence d'hydrogène sulfuré —.

Lorsqu'on agite 1-2 g. de sulfide carbonique avec un globule de mercure, ce dernier ne doit pas se recouvrir d'un enduit noirâtre de sulfure mercurique — absence de soufre —.

Usages. — On a prescrit le sulfure de carbone à la dose de 2-6 gouttes dans du lait, de l'eau sucrée ou un mucilage (jamais seul), contre la goutte, le rhumatisme, les maladies de la peau, et à l'extérieur, comme anesthésique local. C'est un excellent antiparasitique et antiseptique.

Combustion. Caractère des flammes.

Ainsi que nous l'avons dit précédemment, la combustion est une oxydation des corps, accompagnée d'une élévation considérable de température et d'une production de lumière. Certains corps brûlent avec flamme : ce sont les corps gazeux (gaz d'éclairage), ou ceux dont la combustion donne naissance à des produits gazeux combustibles (pétrole, huiles, graisses, etc.); les corps qui ne sont pas gazeux et qui ne se gazéifient pas, à la chaleur de la combustion, sont portés au rouge, mais ils brûlent sans donner de flamme (charbon de bois pur).

Parmi les corps brûlant avec flamme, les uns possèdent une flamme obscure, peu lumineuse : ceux dont la combustion ne donne naissance qu'à des produits gazeux (hydrogène, mélange d'hydrogène et d'oxygène, etc.); d'autres, au contraire, fournissent une flamme éclairante : ce sont les corps dont la combustion donne naissance à des particules solides. Ces dernières, portées au rouge blanc dans l'intérieur de la flamme, lui communiquent la propriété d'être lumineuse.

Les flammes obscures deviennent éclairantes, lorsqu'on introduit dans leur intérieur, une substance solide, telle qu'un fragment d'oxyde calcique ou magnésique (lumière de Drummond), ou bien un peu de magnésium ou de zinc, qui, par leur combustion, fournissent des oxydes fixes. En revanche, certaines flammes lumineuses peuvent être rendues obscures : ce sont les flammes qui doivent leur éclat à du carbone finement divisé. Ainsi la flamme du gaz d'éclairage est lumineuse, dans nos appareils d'éclairage, l'oxygène lui arrivant en quan-

tité insuffisante pour amener la transformation en anhydride carbonique de tout le carbone qu'elle renferme. Il en est de même de la flamme du pétrole, de celle des bougies stéariques, etc.; mais si l'on fournit à ces flammes un supplément d'oxygène, ainsi que cela est réalisé dans le brûleur de Bunsen, elles perdent leur éclat, elles deviennent obscures. On peut les rendre de nouveau lumineuses, en y introduisant un peu de chaux ou de chlorure sodique.

Lorsqu'on examine la flamme d'une bougie ou une flamme éclairante quelconque, on remarque qu'elle se compose de 3 parties bien distinctes : 1° un noyau central, peu lumineux, renfermant les gaz incomplètement brûlés que dégage la combustion; 2° un cône très lumineux, enveloppant le noyau central; dans ce cône, les gaz sont en contact plus immédiat avec l'oxygène; la combustion y est assez vive pour porter au rouge blanc les particules de carbone mises en liberté; 3° enfin, un second cône mince, obscur, tout à fait externe, entourant la partie éclairante et dans lequel les produits sortant du cône médian achèvent de s'oxyder et de se transformer en gaz. On conçoit que les différentes parties d'une flamme, ainsi constituée, réagissent différemment sur les corps. Ainsi, le cône médian, qui renferme du carbone chauffé au rouge, réduit les combinaisons oxygénées;

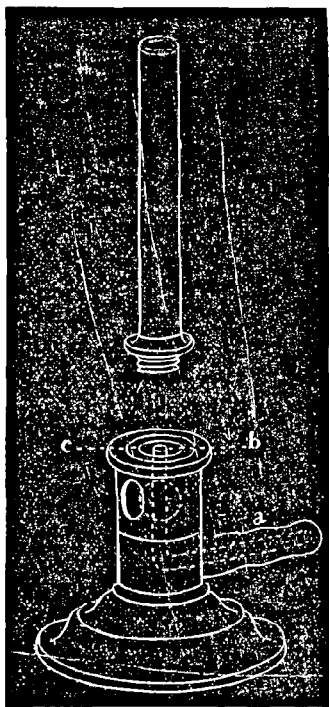


Fig. 44.

contraire, les corps, chauffés au contact de l'oxygène de l'air, sont oxydés, de là, les noms de flamme d'oxydation et de flamme de réduction que l'on a donnés aux deux cônes dont nous venons de parler.

Lorsqu'une flamme, d'abord éclairante, est rendue obscure par un afflux plus considérable d'oxygène, sa température augmente dans une proportion notable, la combustion devenant plus complète et plus intense.

Le brûleur de Bunsen (fig. 14), généralement employé dans les laboratoires, est construit d'après ce principe.

Le bec qui laisse échapper le gaz est percé d'une ouverture en forme d'étoile à 3 rayons *b*; il est surmonté d'une cheminée métallique, suffisamment large pour livrer passage au jet de gaz et à une quantité considérable d'air, qui vient s'y mêler. Cet air s'introduit par deux ouvertures opposées, pratiquées vers la base de la lampe, un peu au-dessous du bec. Le mélange de gaz et d'air est enflammé à la partie supérieure de la cheminée, où il brûle sans donner de lumière, mais en émet-

tant une chaleur considérable. L'effet est le même que celui qui est produit lorsqu'on place une cheminée en verre un peu au-dessus d'un bec de gaz ouvert et qu'on approche une flamme du sommet de la cheminée. La partie inférieure du brûleur de Bunsen est pourvue d'une bague élargie, mobile, portant deux ouvertures correspondant aux trous à air; en faisant tourner la bague, on peut obturer plus ou moins ces derniers, lorsque l'afflux de gaz est moins considérable; on peut même les boucher entièrement, alors la flamme redevient éclairante. Généralement le brûleur de Bunsen porte encore un large cône en tôle, qui entoure la partie inférieure de la flamme et l'empêche de vaciller, *d' d d d'*, fig. 15.

La flamme du brûleur de Bunsen (fig. 15) se compose de deux ou de trois parties distinctes, suivant la manière dont elle est réglée : 1° un noyau central, sombre (*a' a a'*), constitué par le mélange non encore brûlé d'air et de gaz; 2° le cône extérieur (*a' c a' b*), formé par le mélange en combustion, et enfin, 3° la pointe lumineuse (*a b a*), que l'on obtient lorsqu'on modère, dans une certaine mesure, l'arrivée de l'air. On peut y distinguer 6 régions distinctes : 1° en α , la base de la flamme qui possède la température la moins élevée; 2° en β , la chambre de fusion, qui est la partie la plus chaude de la flamme; 3° en γ , la chambre d'oxydation inférieure, dans laquelle on peut introduire les corps facilement oxydables; 4° en δ , la chambre de réduction inférieure, pour les substances aisément réductibles; 5° en ϵ , la chambre d'oxydation supérieure, qui possède un pouvoir oxydant énergique; et 6° en ζ , la chambre de réduction supérieure, dont la puissance réductrice est considérable.

Le dard que l'on obtient au moyen du chalumeau est analogue à la flamme de Bunsen; il possède une région réductrice intérieure et un cône oxydant, qui enveloppe cette région et constitue la pointe du dard.

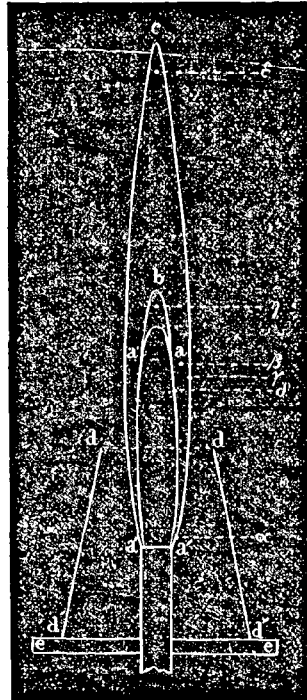


Fig. 15.

Analyse spectrale.

Lorsqu'on fait passer à travers un prisme un rayon solaire ou une lumière blanche pure, telle que celle qui nous est fournie par le gaz d'éclairage ou par une bougie, cette lumière est décomposée et donne un spectre dans lequel on peut distinguer les sept couleurs suivantes : violet, indigo, bleu, vert, jaune, orange, rouge.

Lorsqu'on examine attentivement ce spectre au moyen d'un bon spectroscopie, on remarque qu'il est traversé par des lignes foncées, parallèles aux limites des différentes couleurs, mais séparées les unes des autres par des intervalles irréguliers. Ces lignes ont une position invariable; on les connaît sous le nom de lignes de Fraunhofer, non pas qu'elles aient été découvertes par ce savant, Wollaston les avait déjà signalées, mais parce que Fraunhofer reconnut l'importance qu'elles possédaient au point de vue de l'analyse spectrale. Il découvrit 600 de ces lignes dans le champ du spectre et les divisa en 8 groupes principaux, qu'il désigna par les huit premières majuscules de l'alphabet. Outre ces huit groupes; Fraunhofer en reconnut encore deux autres, situés, l'un

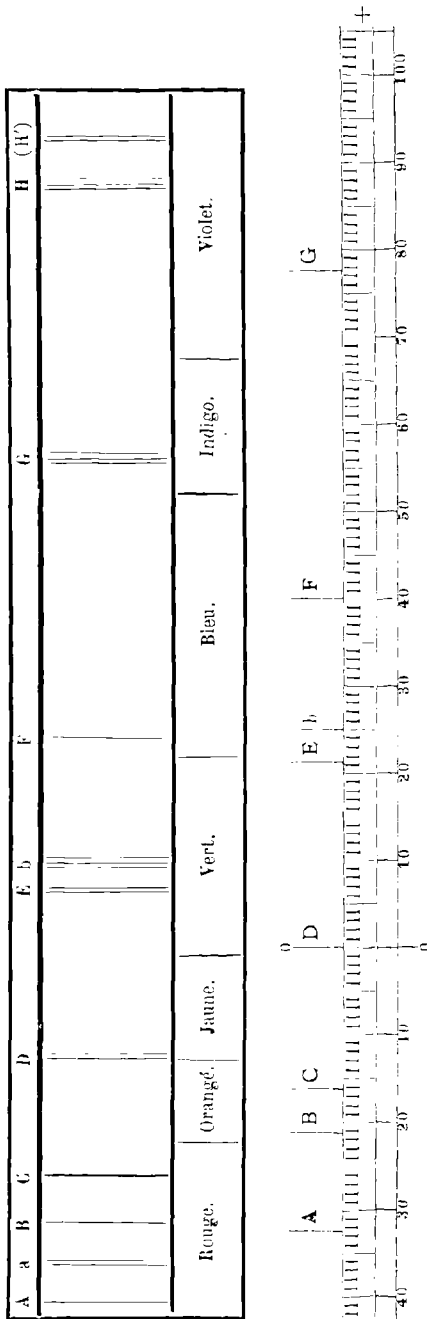


Fig. 16.

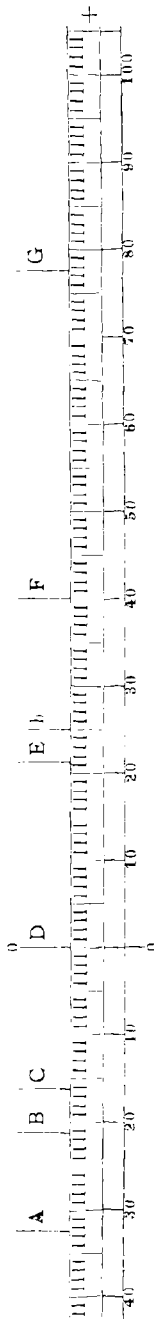


Fig. 17.

entre *A* et *B*, l'autre, entre *E* et *F*, au voisinage de la première de ces deux lettres; il désigna le premier groupe par la lettre *a* et le second par la lettre *b* (fig. 16).

Depuis l'époque de Fraunhofer, le nombre de lignes découvertes dans le spectre s'est considérablement augmenté, grâce aux recherches de Kirchhoff, de Cooke, etc.; ainsi, il existe entre *D* et *E*, de même qu'entre *E* et *F*, un nombre de lignes quadruple de celui qu'avait indiqué Fraunhofer.

Afin de déterminer aisément un endroit quelconque du spectre, on a partagé celui-ci en un certain nombre de divisions (fig. 17). Généralement, la ligne *D* est prise pour point de départ de la graduation et désignée par 0; à droite et à gauche de cette ligne, on divise le spectre en parties égales, de telle façon qu'il y ait 33 divisions de *D* jusque *A*, et $77\frac{1}{2}$ de *D* à *G* (échelle de Bunsen). Comme certains chiffres se répètent à droite et à gauche du zéro, on place le signe - devant les degrés compris entre *D* et l'extrémité de l'échelle, dans la direction de *A*, et le signe + devant les degrés partant de *D* vers *G*. Il existe une autre graduation dans laquelle les degrés, tout en ayant la même valeur que les précédents, sont numérotés différemment. La ligne *D* porte le chiffre 50; de cette façon, le chiffre 0 se trouve à l'extrémité du rouge et la graduation est ascendante d'un bout à l'autre du spectre.

Ainsi que nous venons de le dire, la lumière solaire, la flamme du gaz d'éclairage, celle d'une bougie, etc., fournissent un spectre continu, montrant de la façon la plus distincte les sept couleurs primitives. Lorsqu'on introduit dans la flamme d'une lampe de Bunsen, différents sels métalliques, le spectre est entièrement modifié et d'une façon caractéristique pour chacun des différents métaux qui entrent dans la composition des sels; certaines parties du spectre sont obscurcies au point de devenir invisibles et l'on voit apparaître un certain nombre de raies isolées, brillantes, colorées comme la région du

spectre qu'elles occupent. Ces raies sont toujours les mêmes pour un même métal et peuvent servir à le déceler avec une très grande précision. Ainsi le potassium et ses combinaisons donnent un spectre très obscurci, dans lequel on distingue deux raies brillantes dans le rouge (α) (fig. 18), et une raie plus foncée (β) dans le violet.

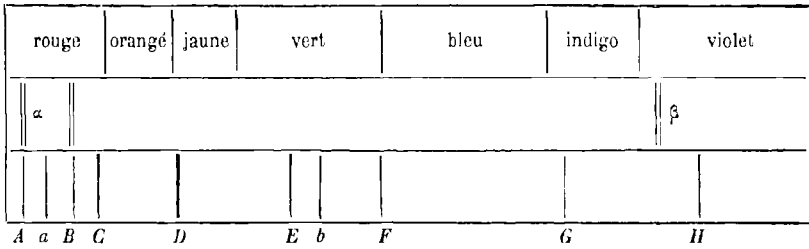


Fig. 18.

Le spectre du sodium est plus obscurci encore que le précédent; il ne montre qu'une seule raie jaune, brillante, correspondant à la ligne D de Fraunhofer (fig. 19).

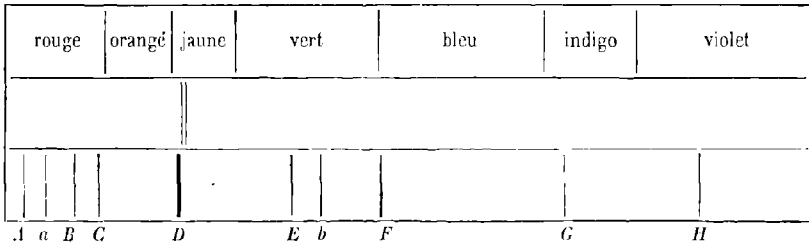


Fig. 19.

Le lithium, dans un spectre également très sombre, montre une raie d'un carmin vif α (fig. 20) et une seconde raie orangée, moins apparente, β .

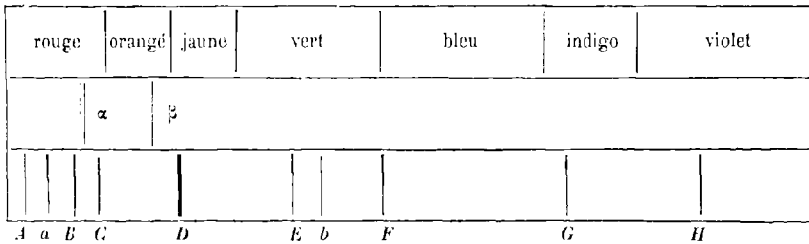


Fig. 20.

Le strontium donne un spectre obscur avec huit raies distinctes, situées dans le rouge et dans l'orangé, entre les lignes B et D de Fraunhofer, enfin une raie bleue (fig. 21).

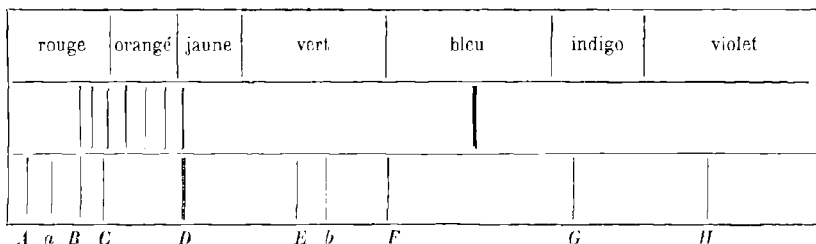


Fig. 21.

Le calcium possède deux raies rouges et deux raies orangées placées entre *C* et *D*, deux raies jaunes et une verte, cette dernière très apparente, entre *D* et *E* (fig. 22).

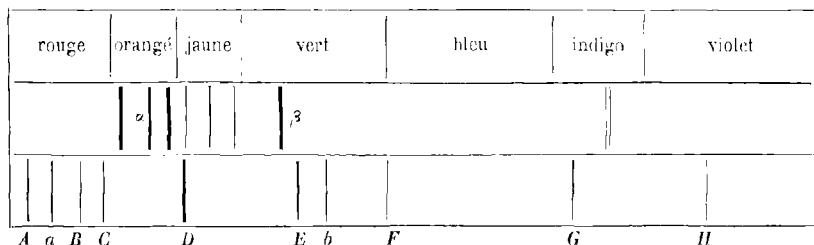


Fig. 22.

Le spectre du baryum possède de nombreuses raies, comprises entre *B* et *F*, à l'exception d'une seule, qui chevauche sur cette dernière ligne. La plupart des raies sont vertes ou jaunes, quelques-unes sont orangées ou rouge orangé (fig. 23).

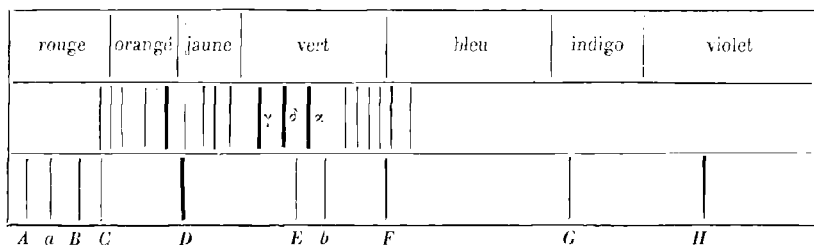


Fig. 23.

Le rubidium, le cæsium, le cadmium, le cuivre, le plomb, le bismuth, fournissent des spectres particuliers; quelques métaux: l'or, le platine, le zinc, donnent des spectres en partie indistincts, en partie très fugaces; le magnésium, l'aluminium et généralement les métaux terreux ne donnent pas de spectre particulier.

Certains métalloïdes, tels que le fluor et le bore, peuvent aussi se reconnaître à leur spectre. Enfin, Geissler a construit des tubes qui permettent de faire passer l'étincelle électrique à travers les gaz et de déterminer leurs spectres

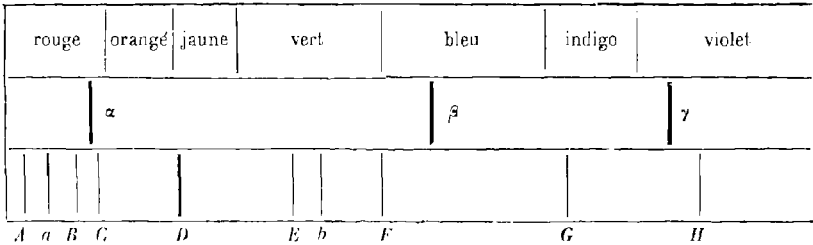


Fig. 24.

particuliers. Ainsi le spectre de l'hydrogène (fig. 24) possède une raie rouge entre *B* et *C*; une ligne bleu verdâtre entre *F* et *G*, enfin une ligne violette entre *G* et *H*.

Spectre d'absorption. Lorsqu'on interpose un milieu coloré transparent, solide, liquide ou gazeux, sur le chemin du rayon lumineux, avant qu'il pénètre dans le tube du spectroscopie, on obtient l'affaiblissement ou l'extinction de certaines parties du spectre; généralement, il se forme des lignes noires plus ou moins nombreuses, que l'on nomme bandes d'absorption. Le spectre d'absorption pour une seule et même substance varie avec la concentration du liquide ou du milieu quelconque interposé, ainsi qu'avec l'épaisseur de la couche traversée; aussi, lorsqu'on décrit le spectre d'absorption d'un liquide, par exemple, doit-on indiquer l'épaisseur de la couche interposée et son degré de concentration. L'examen des spectres d'absorption fournit des renseignements importants à la chimie organique.

Il nous reste à décrire d'une façon sommaire l'instrument qui sert à la production et à l'observation des spectres. Le spectroscopie (fig. 25) se compose

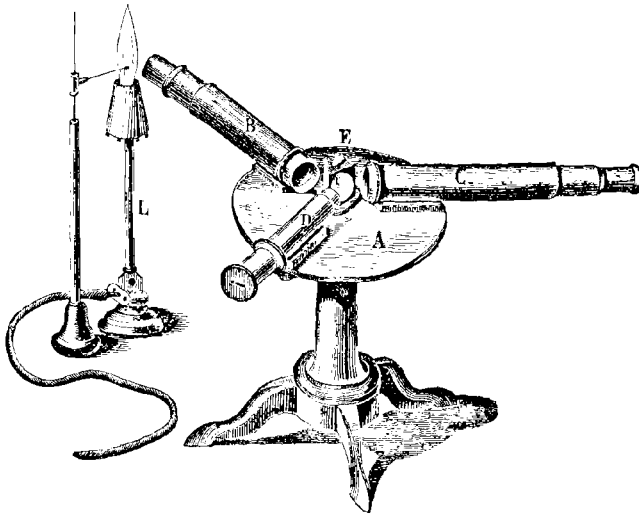


Fig. 23.

d'une tablette arrondie *A*, supportée par un pied, sur laquelle reposent horizonta-

lement trois tubes *B*, *C*, *D* dirigés vers le centre, suivant trois rayons du cercle formé par la tablette. Ces tubes n'atteignent pas le centre du disque; celui-ci est occupé par un gros prisme en flintglas, *E*. Le tube *B* porte à son bout extérieur, dirigé vers la source lumineuse *L*, une fente qui peut être élargie ou rétrécie au moyen d'écrans mis en mouvement par une vis micrométrique. Cette fente se trouve au foyer d'une lentille placée à l'autre extrémité du tube *B* de façon que les rayons arrivant par la fente soient concentrés et tombent en un faisceau sur le prisme *E*, qui les décompose et réfracte le spectre formé dans la direction du second tube *C*, qui sert de lunette oculaire. Le troisième tube *D*, porte l'image photographique d'une échelle divisée en millimètres; lorsqu'on éclaire cette échelle, en plaçant une flamme de gaz devant l'extrémité du tube, son image vient se produire sur l'une des faces du prisme et l'incidence est réglée de façon que l'image soit renvoyée par réflexion totale, dans la lunette oculaire. De cette façon, on peut observer en même temps le spectre et l'échelle et fixer exactement la position des raies observées.

L'analyse spectrale a été introduite dans la science par Kirckhoff et Bunsen. On lui doit la découverte du rubidium, du cæsium, de l'indium et du thallium et des notions importantes sur la composition chimique du soleil, des comètes et des étoiles fixes. Elle permet de déceler des quantités infinitésimales de différents corps.

Silicium, Si = 28.

Le silicium est un des éléments les plus répandus dans la nature; toutefois, on ne l'y rencontre qu'en combinaison, sous forme de silice ou d'acide silicique — quartz, sable, silex —. A l'état de silicate d'alumine, il forme les schistes et une grande partie de nos terres arables; on le rencontre aussi à l'état de silicate potassique, magnésique, zincique, calçique, etc. Le silicium se présente sous forme amorphe et sous forme cristallisée.

On obtient le silicium amorphe par le procédé de Berzélius, en chauffant 10 p. de fluosilicate potassique avec 9 p. de potassium; il se forme du fluorure de potassium et le silicium est mis en liberté. La masse est traitée par l'eau, d'abord à froid, puis à chaud, jusqu'à ce que tout le fluorure potassique soit enlevé.

Le silicium amorphe se présente sous la forme d'une poudre brun foncé, plus lourde que l'eau; il tache les doigts. Il n'est pas attaqué par les acides nitrique et sulfurique, mais il se dissout aisément dans l'acide fluorhydrique et dans l'hydrate potassique. Il brûle à l'air en se transformant en silice. Lorsqu'on le chauffe dans un creuset, il s'agglomère, augmente de densité, prend une coloration plus foncée et se transforme en silicium graphitoïde. Celui-ci possède une pes. spéc. de 2,49; il n'est pas altéré, lorsqu'on le chauffe au blanc dans l'oxygène; il est inattaquable par les acides, sauf par un mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique; une solution concentrée d'hydrate potassique ou d'hydrate sodique le dissout lentement en dégageant de l'hydrogène.

On peut obtenir le silicium cristallisé en octaèdres, en chauffant

au rouge un mélange de 15 p. de fluosilicate potassique, de 4 p. de sodium et de 20 p. de grenaille de zinc.

Le silicium s'unit à l'hydrogène pour former un hydrure SiH^4 . Avec les corps halogènes, il donne des combinaisons dans lesquelles un seul atome de silicium est uni à quatre atomes de métalloïde.

Le fluorure de silicium : SiF^4 , est un gaz fumant à l'air, que l'on obtient en chauffant un mélange d'anhydride silicique : SiO^2 (sable), et de fluorure calcique, avec un excès d'acide sulfurique concentré.

Acide hydrofluosilicique : H^2SiF^6 . On l'obtient en faisant arriver du fluorure de silicium dans l'eau; il se sépare de la silice gélatineuse, et l'acide hydrofluosilicique reste en solution. Lorsqu'on évapore cette solution au delà d'une certaine limite, elle se décompose en acide fluorhydrique et en fluorure de silicium. L'acide hydrofluosilicique donne avec les sels barytiques et calciques des précipités peu solubles dans l'eau.

Anhydride silicique : SiO^2 . Il est très répandu dans la nature, sous forme de sable, de quartz, etc. Il existe aussi dans les plantes, notamment dans les graminées, les équisétacées, les diatomées, etc. Ces plantes abandonnent un squelette de silice lorsqu'on les soumet à l'incinération; les diatomées employées pour déterminer la force de pénétration des objectifs de microscope, sont incinérées avant d'être enveloppées dans le baume de Canada et transformées en préparations microscopiques. Le tripoli est en grande partie composé de carapaces siliceuses de diatomées.

Le quartz est de l'anhydride silicique pur. Il cristallise dans le système hexagonal; il est très dur, possède une pes. spéc. de 2,6 et n'est fusible qu'à une température très élevée. Il n'est attaqué que par l'acide fluorhydrique; l'hydrate potassique a peu d'action sur lui.

L'anhydride silicique amorphe, préparé par incinération de la silice gélatineuse, forme une poudre blanche amorphe, d'une pes. spéc. de 2,3. Il se dissout dans l'acide fluorhydrique et dans les solutions des hydrates et des carbonates alcalins, surtout à la faveur de la chaleur.

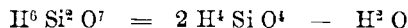
Acides siliciques.

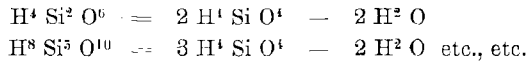
Les acides siliciques ou hydrates siliciques existent à l'état naturel dans les eaux des geysers; ils constituent différents minéraux : opale, jaspe, agathe, calcédoine, etc.

L'acide silicique normal : $\text{Si}(\text{OH})^4$, n'a pas encore été obtenu à l'état de liberté, mais les éthers siliciques normaux et la composition des grenats et des péridots, etc., rendent son existence probable. Il se trouve en solution dans le liquide que l'on obtient en soumettant à la dialyse une solution étendue de silicate alcalin, additionnée d'un excès d'acide chlorhydrique; on peut évaporer la liqueur dialysée, sans lui enlever de sa limpidité, jusqu'à ce qu'elle contienne 14 % environ de silice, mais lorsqu'on cherche à la concentrer davantage, ou qu'on l'abandonne au repos, elle ne tarde pas à se prendre en gelée. A l'état combiné, l'acide silicique normal constitue de nombreux minéraux.

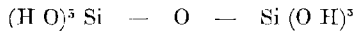
Acide métasilicique : H^2SiO^3 . Il se rencontre à l'état combiné, dans la wollastonite : CaSiO^3 , l'enstatite : MgSiO^3 , et dans les pyroxènes.

L'acide silicique possède la propriété de constituer, par élimination d'eau entre plusieurs molécules, des groupes de condensation qui peuvent être compliqués; ainsi :





Dans ces groupements, les atomes de silice sont reliés par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène :



La plupart des silicates naturels sont des sels des acides polysiliciques.

Détermination qualitative de la silice et des silicates. Les silicates sont insolubles dans l'eau, sauf ceux de potassium et de sodium. Un grand nombre d'entre eux, notamment les silicates hydratés et ceux qui ne renferment pas une trop forte proportion de silice, sont attaquables par l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique, après avoir été réduits en poudre. L'acide sulfurique étendu décompose également un grand nombre de silicates; tous sont attaqués par une digestion avec l'acide fluorhydrique ou par fusion avec le fluorure ammonique : il se dégage du fluorure silicique. Tous deviennent attaquables par les acides chlorhydrique et nitrique étendus, après avoir été fondus avec 4—5 fois leur poids d'un carbonate ou d'un hydrate alcalin.

La silice est insoluble dans la perle de sel de phosphore. Lorsqu'on introduit une petite quantité de silice ou d'un silicate, dans une perle de sel de phosphore et qu'on chauffe cette dernière au chalumeau, on obtient un squelette de silice opaque. Lorsque le silicate renferme du fluor, on doit au préalable l'en débarrasser, si l'on veut obtenir le squelette dont nous venons de parler; à cet effet, on le fond dans un creuset de platine avec 4 fois son poids de carbonate sodique anhydre, puis on ajoute un peu d'eau bouillante afin de ramollir la masse, on la fait digérer avec du carbonate ammonique et l'on filtre. La partie insoluble contient l'acide silicique, et la liqueur filtrée, du fluorure sodique. On évapore celle-ci à siccité et l'on recherche le fluor dans le dépôt laissé par l'évaporation. Quant au résidu renfermant l'acide silicique, on le lave soigneusement, on l'additionne d'acide chlorhydrique, puis on le dessèche entièrement au bain-marie. On fait ensuite digérer pendant $\frac{1}{4}$ d'heure la partie insoluble avec de l'acide chlorhydrique concentré, pour dissoudre les sels basiques d'aluminium et de fer, qui pourraient s'être formés pendant l'évaporation, puis on lave au moyen d'eau distillé. Le résidu, chauffé au chalumeau dans la perle de sel de phosphore, donne le squelette d'acide silicique.

Détermination quantitative. L'acide silicique libre se dose toujours de la même manière : par évaporation et dessiccation complète, on transforme la modification soluble en acide insoluble que l'on calcine, après avoir éliminé tous les corps étrangers; on pèse ensuite.

Le mode de dosage de l'acide silicique combiné varie avec la nature du silicate à analyser; en tous cas, il est indispensable de commencer par réduire la substance en une poudre aussi ténue que possible. On la traite ensuite par l'une des méthodes suivantes :

1^o Silicates qui peuvent être décomposés par une simple digestion avec l'acide chlorhydrique. A ce groupe appartient tous les silicates solubles dans l'eau et beaucoup d'autres qui y sont insolubles (zéolithes). On dessèche, à la température de 100°, le composé réduit en poudre, puis on le délaie avec un peu d'eau, dans une capsule en platine, et l'on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré; si la substance contenait du plomb ou de l'argent, on emploierait l'acide nitrique. On fait digérer au bain-marie en remuant de temps en temps, jusqu'à ce que la décomposition soit complète, c'est-à-dire jusqu'à ce que l'on ne sente plus de grains sablonneux sous la baguette de verre qui sert à agiter la matière, et qu'il ne se produise plus de grincements lorsqu'on la frotte contre la capsule. Dans ce traitement, la plupart des silicates se changent en une masse gélatineuse; avec d'autres, la silice se sépare à l'état de précipité pulvérulent et léger. Quand la décomposition est complète, on évapore

la masse à siccité et on chauffe le résidu, en agitant, jusqu'à ce qu'il soit devenu pulvérulent; lorsqu'il est refroidi, on l'humecte avec de l'acide chlorhydrique de façon à lui donner une consistance à demi-fluide, on laisse reposer pendant une demi-heure, on chauffe au bain-marie, on ajoute de l'eau bouillante, on remue, on laisse déposer, on décante sur un filtre, on agite le résidu avec un peu d'acide chlorhydrique, on chauffe, on étend d'eau, on décante de nouveau sur le filtre, on répète une troisième fois l'opération, puis on jette le précipité sur le filtre, on le lave à l'eau froide, on le dessèche, on le chauffe au rouge vif et on le pèse comme SiO_2 , après refroidissement.

2° Silicates qui ne peuvent être décomposés par une simple digestion avec l'acide chlorhydrique. On les désagrège en les fondant dans un creuset en platine, avec 4 fois leur poids de carbonate sodique pur et anhydre ou de carbonate sodico-potassique; on maintient la masse en fusion pendant 10—15 minutes. Il se forme du silicate sodique et du carbonate de la base à laquelle la silice était unie dans la substance analysée. On place le creuset avec son contenu dans un vase en verre, on y ajoute de l'eau bouillante, on chauffe pendant une demi-heure et l'on verse peu à peu de l'acide chlorhydrique ou de l'acide nitrique, suivant les circonstances, en ayant soin de recouvrir le vase d'un grand verre de montre ou d'une capsule en porcelaine. Cette précaution a pour but d'empêcher qu'une partie de la substance soit projetée au dehors par le dégagement d'acide carbonique. On chauffe pour favoriser la solution, puis on retire le creuset et on le lave au-dessus du vase, avec un peu d'acide chlorhydrique étendu.

Si la désagrégation a été complète, on obtient une liqueur limpide, dans laquelle flottent quelques légers flocons d'acide silicique. S'il se dépose une poudre lourde, grinçant sous la baguette de verre, cela provient généralement de ce que la substance soumise à l'analyse n'a pas été pulvérisée assez finement; on devrait, dans ce cas, procéder à une nouvelle désagrégation. Le liquide obtenu serait évaporé à siccité avec le précipité qu'il renferme, et traité de la façon indiquée ci-dessus.

3° Silicates renfermant des alcalis. On les désagrège généralement au moyen de l'acide fluorhydrique ou du fluorure ammonique. Dans une capsule en platine, on arrose le silicate d'un mélange, à volumes égaux, d'eau et d'acide sulfurique, puis on ajoute une dissolution concentrée et un peu fumante d'acide fluorhydrique, en remuant avec un fil de platine. On évapore à siccité au bain-marie, afin de volatiliser le fluorure de silicium et l'acide fluorhydrique en excès; à la fin, on chauffe plus fortement, à la flamme directe, pour chasser l'excès d'acide sulfurique. On laisse refroidir la masse, on l'humecte d'acide chlorhydrique concentré, on laisse reposer une heure, on ajoute de l'eau et on chauffe légèrement. S'il y avait un résidu, on le dessècherait et on le soumettrait une seconde fois à l'action de l'acide fluorhydrique. Les dissolutions réunies contiennent les bases à l'état de sulfates. Un précipité persistant après une seconde désagrégation, pourrait être dû à la présence de baryte, de strontiane (ou de plomb). On dose les bases, dans la solution, par les procédés ordinaires.

Au lieu de l'acide fluorhydrique, on peut faire usage du fluorure ammonique. Dans une capsule en platine, on mélange le silicate en poudre très fine avec sept fois son poids de fluorure ammonique et un peu d'eau, puis on élève lentement la température jusqu'au rouge sombre, et on la maintient à ce degré aussi longtemps que des vapeurs se dégagent. Les fluorures obtenus comme résidu sont décomposés par l'acide sulfurique concentré; on évapore, finalement, afin de chasser l'excès d'acide sulfurique. Le silicium se dégage à l'état de fluorure silicique.

Étain, Sn = 118.*Stannum.*

Historique. — L'étain est un des métaux les plus anciennement connus. Il paraît que les Phéniciens, déjà, le rapportèrent d'Angleterre; toutefois, il semble avoir été confondu pendant longtemps avec d'autres métaux, notamment avec le plomb.

État naturel. — On a trouvé l'étain à l'état natif en Bolivie et dans la Guyane française; mais on le rencontre rarement sous cette forme. Il existe généralement à l'état d'oxyde stannique, cassitérite : Sn O_2 ; parfois aussi, mais plus rarement, à l'état de stannique : $2 \text{RS} \cdot \text{Sn S}^2$ (R représentant Cu^2 , ou Fe ou Zn). Les gisements stannifères les plus abondants se trouvent dans le comté de Cornouailles, en Espagne, en Saxe, en Bohême, au Chili, au Mexique et aux Indes.

Extraction. On retire exclusivement l'étain de la cassitérite; cet oxyde est très facilement réduit par le charbon. Le minerai cru est trié, écrasé (bocardé) et l'évigué, puis soumis à un grillage, qui a pour but d'en séparer le soufre et l'arsenic; on le mélange ensuite avec un peu de quartz, quand il est très ferrifère, et avec 2—4 % de chaux, quand il contient du wolfram et du molybdène sulfuré, puis on le réduit par le charbon dans des fours appropriés. On raffine l'étain en le fondant à basse température sur une aire de liquation faiblement inclinée.

Pour obtenir l'étain pur, on dissout le produit du commerce dans l'acide chlorhydrique, on précipite la solution bouillante par le carbonate sodique, puis on traite l'hydrate stanneux précipité, par l'acide nitrique, afin de le transformer en acide métastannique que l'on réduit en le chauffant avec du charbon.

Propriétés. — L'étain pur est d'un blanc d'argent; il est très malléable, très ductile, d'une texture cristalline; lorsqu'on le plie, il fait entendre un bruit particulier, qu'on appelle cri de l'étain; le plomb, le fer, le cuivre, le rendent plus cassant. L'étain peut être laminé en feuilles de 0,00027 mm. d'épaisseur; ces feuilles nommées tain servent à l'étamage des glaces. Il est peu tenace. Lorsqu'on le frotte, il répand une odeur caractéristique. L'étain fond à 228° et possède une pes. spéc. de 7,29 par rapport à l'eau. Il ne s'oxyde pas à la température ordinaire, mais lorsqu'on le chauffe au rouge blanc, il se transforme entièrement en oxyde stanneux, puis en oxyde stannique : Sn O_2 . A 200°, l'étain devient cassant et peut être pulvérisé; lorsqu'on le refroidit, après l'avoir fondu, il cristallise en tables quadrangulaires du système régulier; cette cristallisation devient bien apparente lorsqu'on lave la surface du culot refroidi avec de l'acide chlorhydrique.

L'acide chlorhydrique chauffé transforme l'étain en chlorure stanneux : Sn Cl^2 ; l'eau régale, en excès, donne du chlorure stannique : Sn Cl^4 . L'acide nitrique concentré ne dissout pas l'étain, mais le transforme en acide métastannique; l'acide nitrique dilué et froid le dissout, sans dégager de gaz, en formant du nitrate stanneux et du

nitrate ammonique; cette dissolution se produit très lentement. L'acide sulfurique concentré et froid n'attaque pas l'étain, mais l'acide chauffé forme du sulfate stanneux : SnSO_4 , en dégageant de l'anhydride sulfureux; lorsqu'on traite l'étain par l'acide sulfurique dilué, il se dégage surtout de l'hydrogène sulfuré. La lessive de potasse chauffée dissout l'étain en dégageant de l'hydrogène et en formant du métastannate potassique : K^2SnO_5 .

L'étain forme deux séries de sels : dans la première, il joue le rôle d'un élément diatomique; ce sont les combinaisons stanneuses :



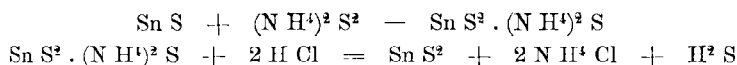
Dans la seconde série, qui renferme les composés stanniques, l'étain est tétratomique :



Essai. — L'étain du commerce contient souvent des métaux étrangers, notamment du plomb. On le fait bouillir, avec de l'acide nitrique à 30 %, après l'avoir finement divisé; on filtre pour séparer l'acide métastannique formé, on traite le filtrat par une grande quantité d'acide sulfurique dilué, puis on l'additionne d'un égal volume d'alcool. Un précipité blanc serait indice de plomb; on filtre et l'on recherche les autres métaux dans le liquide filtré.

Détermination qualitative de l'étain. Les combinaisons de l'étain sont réduites à l'état de métal lorsqu'on les fond dans un creuset en porcelaine, avec un excès de cyanure potassique. On peut caractériser le métal en le dissolvant dans l'acide chlorhydrique chauffé et en le soumettant aux réactions suivantes :

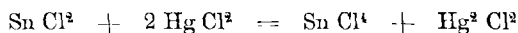
Le sulfure hydrique forme dans la solution de chlorure stanneux un précipité brun noir de sulfure stanneux : SnS , insoluble dans le sulfure ammonique incolore, mais qui se dissout dans le sulfure ammonique jaune (polysulfuré), en se transformant en sulfure double : $\text{SnS}^2 \cdot (\text{NH}^4)^2\text{S}$. Les acides décomposent cette combinaison en précipitant du sulfure stannique et en dégageant de l'hydrogène sulfuré :



Lorsqu'on chauffe une solution de chlorure stanneux avec de l'acide nitrique, puis que l'on ajoute du sulfure hydrique, il se forme un précipité jaune de sulfure stannique, soluble dans le sulfure ammonique incolore.

Lorsqu'on acidule une solution de chlorure stanneux ou de chlorure stannique par l'acide chlorhydrique et qu'on y plonge un bâton de zinc, l'étain se sépare sous forme d'une poudre grise, soluble dans l'acide chlorhydrique. Lorsqu'on accomplit l'expérience dans une capsule en platine, celle-ci se recouvre d'un enduit métallique gris. Dans les mêmes conditions, l'antimoine donne un enduit noir, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on traite une solution de chlorure mercurique par le chlorure stanneux, il se forme un précipité blanc de chlorure mercurieux; un excès de chlorure stanneux décompose le calomel en réduisant le mercure :



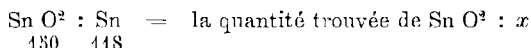
Lorsqu'on traite une solution de chlorure d'or par le chlorure stanneux, il se forme un précipité de couleur rouge — pourpre de Cassius — qui se compose d'or réduit renfermant de l'étain.

Détermination quantitative. Pour doser l'étain, on précipite sa solution

faiblement acide, par le sulfure hydrique; on obtient ainsi du sulfure stanneux ou du sulfure stannique, suivant la nature du sel d'étain. Le sulfure stannique se précipite beaucoup plus lentement; aussi, doit-on abandonner au contact de l'air, la liqueur dans laquelle s'est faite la précipitation, jusqu'à ce qu'elle ait presque entièrement perdu l'odeur de sulfure hydrique. Le sulfure d'étain est rassemblé sur un filtre et lavé avec une solution d'acétate ammonique et un peu d'acide acétique, ceci, pour empêcher le précipité d'être entraîné par les lavages; enfin, il est desséché et transformé en oxyde stannique: SnO_2 , de la façon suivante: on sépare le précipité du filtre, on le dépose sur une feuille de papier glacé, puis on brûle le filtre dans la spirale de platine et l'on introduit les cendres qu'il a laissées, dans un creuset du même métal, que l'on a taré au préalable; on les incinère, en ajoutant un peu d'acide nitrique pour oxyder l'étain, qui aurait pu être réduit par la combustion du filtre. On introduit alors le sulfure dans le creuset refroidi, on le chauffe d'abord modérément après avoir placé le couvercle, puis on enlève celui-ci et l'on chauffe graduellement jusqu'à une température très élevée. Pour éliminer des traces d'acide sulfurique qui se forment, on a recommandé d'ajouter à plusieurs reprises, une fois l'incinération finie, un petit fragment de carbonate ammonique, puis d'incinérer fortement après chaque addition. On pèse le produit comme oxyde stannique: SnO_2 .

Les combinaisons d'étain insolubles dans les acides, doivent être fondues dans un creuset d'argent, avec de l'hydrate potassique; le stannate formé est repris par l'eau, acidulé par l'acide chlorhydrique et précipité par le sulfure hydrique.

On peut aussi précipiter l'étain d'une solution de stannate, légèrement acide, au moyen de l'ammoniaque, du nitrate ammonique ou du sulfate sodique. La précipitation doit se faire à chaud. L'hydrate ainsi obtenu est lavé, puis incinéré:



Chlorure stanneux: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. On obtient le chlorure stanneux cristallisé en chauffant de la limaille d'étain avec de l'acide chlorhydrique concentré. Quand la solution est accomplie, on décante et l'on évapore à cristallisation. Le chlorure stanneux cristallise en prismes clinorhombiques; il est très soluble dans l'eau; toutefois, lorsqu'on ajoute une grande quantité de ce liquide, il se forme un précipité d'oxychlorure: $\text{SnO} \cdot \text{HCl}$; il est également soluble dans l'alcool. Lorsqu'on le chauffe avec précaution, il distille sans se décomposer. Le chlorure stanneux est un réducteur énergique; on l'emploie comme réactif des sels mercuriques, de l'arsenic, etc. Dans l'industrie, on s'en sert, sous le nom de sel d'étain, comme d'un mordant pour certaines couleurs de garance et de cochenille, et parfois aussi comme désoxydant.

Chlorure stannique, liqueur fumante de Libavius: SnCl_4 . On l'obtient en chauffant du chlorure stanneux déshydraté ou de l'étain, dans un courant de chlore, ou bien encore, en distillant un mélange de chlorure stanneux et de chlorure mercurique. C'est un liquide incolore, fumant à l'air, d'une pes. spéc. de 2,27 à 0°, qui entre en ébullition à 120°. Lorsqu'on l'additionne du $\frac{1}{3}$ de son poids d'eau, il se prend en une masse cristalline: $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, le beurre d'étain. Lorsqu'on le chauffe avec une grande quantité d'eau, le chlorure stannique se décompose en acide chlorhydrique et en acide métastannique. Le chlorure stannique est également employé dans l'industrie de la teinture.

Oxyde stanneux: SnO . C'est une poudre brun foncé que l'on obtient en chauffant l'hydrate correspondant dans un courant d'anhydride carbonique.

Hydrate stanneux: $\text{Sn}(\text{OH})_2$. Il se produit lorsqu'on précipite une solution de chlorure stanneux par le carbonate sodique.

Oxyde stannique: SnO_2 . A l'état naturel, il constitue la cassitérite des

minéralogistes. On l'obtient sous forme d'une poudre blanche amorphe, en chauffant au rouge l'hydrate stannique (acide métastannique). Il n'est pas attaqué par les acides; par fusion avec l'hydrate sodique, il se transforme en métastannate sodique.

Acide stannique, hydrate stannique. Il se présente sous deux modifications: l'acide orthostannique: H^1SnO^1 ou $Sn(OH)^1$, que l'on obtient en précipitant le chlorure stanneux par l'ammoniaque ou le carbonate sodique, et l'acide métastannique: H^2SnO^2 , ou hydrate métastannique: $SnO(OH)^2$, qui se forme lorsqu'on chauffe le précédent à 100° , ou lorsqu'on traite l'étain par l'acide nitrique de moyenne concentration. Le premier de ces deux acides se dissout dans les acides chlorhydrique et nitrique, ainsi que dans une solution diluée de potasse et de soude; le second est insoluble dans ces acides et dans la soude caustique; toutefois, il devient soluble dans l'eau, après avoir été traité par l'acide chlorhydrique concentré ou par une lessive de soude.

Le sel sodique de l'acide métastannique: $Na^2SnO^2 + 3H^2O$ est employé, dans l'industrie, à l'impression des cotons.

Sulfure stanneux: SnS . C'est une poudre brun foncé que l'on obtient en précipitant le sel stanneux par le sulfide hydrique. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, mais il ne se dissout pas dans le sulfure ammoniac incolore.

Sulfure stannique: SnS^2 . Il se précipite lorsqu'on traite une solution de chlorure stannique par le sulfide hydrique. C'est une poudre d'un beau jaune, qui se dissout dans le sulfure ammoniac, en formant un sulfostannate. Il est également soluble dans l'acide chlorhydrique.

On prépare par voie sèche un sulfure stannique, cristallisé en écailles jaune d'or, en chauffant avec précaution un amalgame d'étain avec un mélange de soufre et de chlorure ammoniac — or mussif —. Ce composé n'est attaqué ni par l'acide chlorhydrique, ni par l'acide nitrique.

MÉTAUX, BASES & SELS.

Groupe des métaux alcalins.

Ce groupe renferme le potassium, le sodium, le lithium, le rubidium et le cæsium.

Ces métaux se ressemblent par leurs propriétés physiques et chimiques. Ils possèdent la consistance de la cire, un éclat métallique prononcé, un point de fusion peu élevé et une densité peu considérable : à l'exception du rubidium, ils sont tous plus légers que l'eau. Ils ont une grande affinité pour l'oxygène, au point qu'ils décomposent l'eau à la température ordinaire en dégageant de l'hydrogène et en se transformant en hydrate; les bases ainsi formées, les alcalis caustiques, bleussent le papier de tournesol rougi par les acides, verdissent le suc de violettes et colorent en brun le papier jaune de curcuma. Les sels qu'ils forment sont pour la plupart solubles dans l'eau.

On doit joindre au groupe des métaux alcalins le radical ammonium : H^4N , qui n'est pas connu à l'état de liberté, mais dont les combinaisons présentent la plus grande ressemblance avec celles de ces métaux.

Potassium, K — 39.

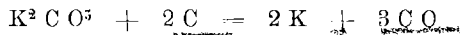
Kalium.

Historique. — Le potassium a été découvert en 1837 par Humphry Davy, qui l'obtint en décomposant un fragment d'hydrate potassique par le courant galvanique dégagé par une pile de 250 plaques. Il se produisait des globules métalliques dont quelques-uns brûlaient avec une flamme brillante au fur et à mesure qu'ils se formaient, dont les autres perdaient graduellement leur éclat en se recouvrant d'une croûte blanche.

État naturel. — Le potassium est très répandu dans la nature à l'état combiné. Uni à l'acide silicique, il entre dans la constitution de différentes roches : feldspaths, phyllades, etc. Les terres arables

renferment des produits de désagrégation de ces roches dont les plantes retirent les sels potassiques qu'elles contiennent. On rencontre le potassium à l'état de chlorure et de sulfate dans différentes eaux minérales et dans les eaux de la mer. Uni à l'acide nitrique, il constitue le salpêtre naturel des contrées chaudes.

Préparation.—On peut obtenir le potassium en décomposant l'hydrate potassique par le courant électrique, ou en le chauffant au rouge blanc, avec du fer. On le prépare ordinairement en distillant un mélange intime de charbon et de carbonate potassique, dans des cornues en fer chauffées au rouge blanc :



Les vapeurs de potassium sont condensées dans des allonges en fer-blanc contenant du pétrole. On rectifie dans un appareil analogue.

Propriétés.—Le potassium est un métal brillant, blanc d'argent, possédant à la température ordinaire la consistance de la cire, mais devenant cassant par le refroidissement. Sa pes. spéc. est de 0,865 par rapport à l'eau; il fond à 62,5°; au rouge vif il se transforme en une vapeur verte. Au contact de l'air, il s'oxyde immédiatement en se recouvrant d'un enduit blanchâtre; aussi doit-on le conserver dans un liquide non oxygéné, dans le pétrole par exemple. A la température ordinaire, le potassium décompose l'eau avec tant d'énergie que l'hydrogène mis en liberté s'enflamme et brûle avec une flamme violette; la coloration est due au mélange d'un peu de vapeur de potassium. L'union de ce métal avec les autres métalloïdes se produit avec la même vivacité.

Détermination qualitative des combinaisons potassiques. Les sels du potassium sont incolores et fixes, lorsque leur acide est incolore et fixe; à peu d'exceptions près, ils sont très solubles dans l'eau.

Les combinaisons du potassium, introduites au moyen d'un fil de platine dans la partie obscure de la flamme, la colorent en bleu violet. Lorsqu'on regarde la flamme à travers une lame de verre colorée en bleu par le cobalt ou à travers une solution étendue d'indigo, elle paraît colorée en rouge cramoisi, même en présence de la flamme jaune du sodium, qui, sans cette interposition, masque entièrement la coloration propre aux combinaisons potassiques.

Le chlorure de platine donne dans les solutions neutres ou acides, pas trop étendues, des sels potassiques, un précipité jaune cristallin de chloroplatinate potassique (chlorure double de platine et de potassium) : $\text{Pt Cl}^4 + 2\text{K Cl}$. Les solutions étendues doivent être concentrées par évaporation, après l'addition du chlorure de platine et d'un peu d'acide chlorhydrique; on peut ensuite ajouter un peu d'alcool, dans lequel le chloroplatinate est très insoluble.

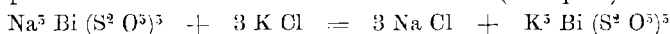
Lorsqu'on ajoute à une solution pas trop étendue de sel potassique une solution de tartrate acide de sodium, il se forme un précipité blanc, grumeleux, cristallin, de tartrate acide de potassium : $\text{C}^4\text{H}^2\text{K O}^6$. Les solutions alcalines doivent être sursaturées par l'acide acétique avant l'addition du bitartrate sodique.

L'acide hydrofluosilicique donne, après un certain temps, un précipité gélatineux, transparent, de fluosilicate potassique : $\text{K}^2\text{Si F}^6$.

L'acide perchlorique forme un précipité blanc, cristallin, de perchlorate potassique : K Cl O^4 .

Le nitrite cobaltique forme dans les sels potassiques en solution, un précipité jaune de nitrite cobaltico-potassique (de Koninek).

Lorsqu'on traite un sel potassique par une solution alcoolique d'hyposulfite sodico-bismuthique, il se forme de l'hyposulfite potassico-bismuthique, jaune citron, qui est entièrement insoluble dans l'alcool fort (Campari).



On prépare le réactif en dissolvant à la température ordinaire 1 p. de nitrate bismuthique basique dans la plus petite quantité possible d'acide chlorhydrique.

D'autre part, on fait une solution, dans très peu d'eau, de 2 p. d'hyposulfite sodique cristallisé et l'on ramène les deux solutions à un même volume en ajoutant un peu d'eau distillée à celle dont le volume est le moins considérable. On mélange 2 — 3 gouttes de chacune des solutions avec 5 c.c. d'alcool. On obtient ainsi une liqueur limpide, qui produit dans les solutions potassiques la réaction que nous venons d'indiquer.

Détermination quantitative. Lorsque le potassium n'est pas accompagné du sodium, on le dose ordinairement à l'état de sulfate ou même de chlorure.

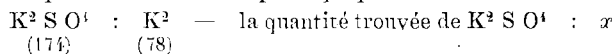
Pour le doser à l'état de sulfate, lorsqu'il est uni à l'acide sulfurique, on se borne à évaporer à siccité, au bain de vapeur, la solution renfermant le sel potassique, puis on introduit la masse saline dans un creuset en platine taré, on rince la capsule dans laquelle s'est faite l'évaporation, au moyen de quelques gouttes d'eau, qui sont ajoutées dans le creuset de platine; on évapore à une douce chaleur l'eau ajoutée, puis on reconvre le creuset et on le chauffe au rouge.

Lorsque le potassium n'est pas uni à l'acide sulfurique, on ajoute à la solution un peu d'acide sulfurique pur, avant d'évaporer à siccité. Le résidu de l'incinération peut renfermer des traces d'acide sulfurique et de sulfate acide de potassium, que l'on éloigne en ajoutant à plusieurs reprises un petit fragment de carbonate ammoniac, puis en chauffant au rouge après chaque addition. On laisse refroidir dans l'exsiccateur, on pèse le creuset, on le chauffe une seconde fois, on le pèse et l'on continue jusqu'à ce que deux pesées successives donnent un poids constant.

Si le sulfate potassique est mélangé de sels ammoniacs, comme c'est souvent le cas, l'incinération doit être conduite avec beaucoup de précaution. Le mieux est d'introduire par petites portions le mélange desséché dans le creuset en platine taré.

Enfin, si la masse renfermait beaucoup de sulfate ammoniac, il serait bon d'y ajouter encore un peu de chlorure ammoniac pour éviter les projections, mais, alors, le résidu de l'incinération devrait être arrosé d'un peu d'acide sulfurique dilué et incinéré de nouveau; cette opération décompose un peu de chlorure potassique qui se serait formé. Enfin, on chauffe au rouge avec un peu de carbonate ammoniac, comme il est dit plus haut.

Le poids du potassium est donné par la proportion suivante :



Chlorure potassique, $\text{K Cl} = 74,5$.

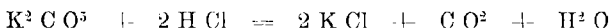
Kalium chloratum, *kali muriaticum*, *sal digestivum*, *sal febrifugum Sybrii*.

Historique.—Le chlorure potassique a été longtemps confondu avec le chlorure sodique. Ce fut Sylvius de le Boë qui l'introduisit le premier dans la pratique médicale.

État naturel. — Le chlorure potassique se rencontre à l'état de sylvine : K Cl , autour des fumeroles du Vésuve. A Stassfurt, on exploite un chlorure double de potassium et de magnésium, la carnallite : $\text{K Cl} + \text{Mg Cl}^2 + 6 \text{H}^2 \text{O}$. Il existe en petites quantités dans

les eaux de la mer, dans différentes sources minérales; les cendres des plantes en renferment également.

Préparation. — On peut préparer le chlorure potassique en neutralisant par l'acide chlorhydrique pur une solution de carbonate potassique chauffée au bain de vapeur :



On filtre la solution et on l'évapore à cristallisation. Au lieu du carbonate, on peut employer le bicarbonate potassique.

Par des cristallisations successives, on obtient aussi du chlorure potassique pur, de la carnallite de Stassfurt. A cet effet, on agite la carnallite pulvérisée avec $\frac{3}{4}$ p. d'eau, puis on fait arriver dans le mélange de la vapeur d'eau comprimée; la carnallite se dédouble en chlorure potassique et en chlorure magnésique. On fait cristalliser le chlorure potassique par refroidissement; le chlorure magnésique, plus soluble, reste dans les eaux-mères. Les cristaux égouttés et lavés avec un peu d'eau froide, peuvent être purifiés par des cristallisations successives.

Propriétés. — Le chlorure potassique se présente sous forme de cristaux cubiques, incolores, inaltérables à l'air, solubles dans 3 p. d'eau froide et dans environ deux p. d'eau bouillante : 100 p. d'eau à 15° dissolvent 33,4 p. de sel; à 100°, elles en dissolvent 56,6 p. Le chlorure potassique est inodore et possède une saveur salée, amère; il est peu soluble dans l'alcool anhydre, mais il est plus soluble dans l'alcool aqueux. Chauffés à 100°, ses cristaux decrepitent; ils fondent à la chaleur rouge et se volatilisent peu à peu. Lorsqu'on dissout le chlorure potassique dans 4 fois son poids d'eau, la température de la solution s'abaisse de 11° C.

Essai. — Le chlorure potassique doit être complètement blanc et sec; il doit donner avec l'eau une solution limpide, à réaction neutre. Sa solution (1: 10) ne doit se troubler ni par le chlorure barytique — absence de sulfates —, ni par le carbonate sodique — absence de combinaisons calciques ou magnésiques —, ni, enfin, par le sulfide hydrique et le sulfhydrate ammoniac — absence de métaux —.

Le chlorure potassique pur ne doit pas communiquer à la flamme la coloration jaune du sodium. Les sels sodiques peuvent encore se constater de la façon suivante : Une notable quantité du produit est réduite en poudre et soigneusement desséchée; on en prend 0,2 g., que l'on traite dans un tube à réaction par 0,46 g. de nitrate d'argent, quelques c.c. d'eau et un peu d'acide nitrique dilué; on chauffe, on agite fortement et on filtre après refroidissement. Le liquide filtré ne doit plus précipiter par le nitrate d'argent. Cet essai dénote une quantité de chlorure sodique supérieure à 3 %.

Enfin, le chlorure potassique, traité par l'hydrate potassique, ne doit pas dégager l'odeur d'ammoniacque.

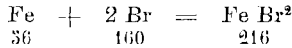
Usages. — Le chlorure potassique possède une action analogue à celle du bromure; on le donne à la dose de 1.—2—3—4 g., de 3 à 5 fois par jour. De fortes doses attaquent les voies digestives. On cite un cas d'empoisonnement produit par l'ingestion de 35 g. de chlorure potassique.

Bromure potassique, KBr = 119.

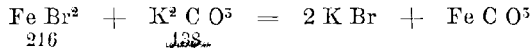
Kalium bromatum, kalium hydrobromicum, kalium hydrobromatum.

Le bromure potassique a été préparé pour la première fois, en 1826, par Balard. Il existe dans les eaux de la mer, dans certaines sources minérales naturelles (Kreuznach, Stassfurt, etc.), ainsi que dans les eaux-mères des salines de l'Ohio et de la Pensylvanie. Ces dernières sont deux fois plus riches en bromure que toutes les salines actuellement connues.

Préparation. — On introduit dans un ballon 10 p. de limaille ou de fil de fer et 100 p. d'eau distillée, puis on fait arriver 25 p. de brome, par portions de 5—10 c.c., en agitant, et en ayant soin de n'ajouter une nouvelle portion que lorsque la coloration brune, produite par une addition précédente, est entièrement disparue :



La solution de bromure ferreux, ainsi obtenue, est verdâtre pâle; on la porte à l'ébullition dans une capsule en porcelaine ou dans un vase en fer, sans en séparer l'excès de fer, puis on y ajoute, en remuant continuellement, une solution de carbonate ou de bi-carbonate potassique pur, jusqu'à ce qu'elle ait pris une réaction très faiblement alcaline :

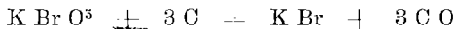


On fait bouillir le mélange pendant quelque temps pour transformer le carbonate ferreux qui s'est précipité, en oxyde ferroso-ferrique, plus compact, qui se dépose beaucoup mieux. On peut aussi abandonner le mélange à la température de digestion, pendant un jour entier; on filtre ensuite, on lave le résidu à l'eau bouillante, on filtre de nouveau, puis on évapore les solutions réunies, jusqu'à ce qu'une goutte du liquide, que l'on fait tomber sur un corps froid, se prenne en cristaux. Par une digestion de 24 heures, au contact de l'air, les traces d'oxyde ferreux qui restent souvent dans la liqueur, sont transformées en oxyde ferrique, qui se précipite.

On obtient aussi le bromure potassique en préparant une solution étendue d'hydrate potassique, au moyen de carbonate ou de bicarbonate potassique et d'hydrate calcique, et en ajoutant à cette solution du brome en léger excès. Il se forme du bromure et du bromate potassique :



On évapore à siccité la solution ainsi obtenue, après l'avoir mélangée d'un peu de charbon de bois en poudre ($\frac{1}{10}$ en poids de la quantité de brome employée), puis on introduit la masse saline dans un creuset en fer et on la chauffe au rouge sombre; le bromate potassique se décompose en donnant du bromure :



Le bromate, seul, se décompose à la température rouge sombre, mais l'addition de charbon facilite sa réduction à l'état de bromure. On reprend le culot par de l'eau distillée bouillante, on filtre et l'on évapore le liquide filtré à cristallisation.

Propriétés. — Le bromure potassique cristallise en cubes brillants, incolores; il est inodore, il possède une saveur salée, âcre. Il est anhydre; sa pes. spéc. est de 2,7 à 15°. Il est soluble dans 1 $\frac{1}{2}$ p. d'eau à 20°,

dans 1 p. d'eau bouillante et dans 180 p. d'alcool à 90%. Il décrépite par la chaleur, comme le chlorure sodique; il fond à la chaleur rouge et se volatilise à une température supérieure. Lorsqu'on traite sa solution aqueuse par 1—2 gouttes d'eau de chlore, le brome est mis en liberté et si l'on agite ensuite la liqueur avec du chloroforme, ce dissolvant se colore en jaune orangé. Un excès d'eau de chlore fait disparaître la coloration, en formant du chlorure de brome.

Essai. — Bromate potassique. On ajoute à la solution (1 : 10) du bromure suspect, un peu d'acide sulfurique dilué et 1—2 c.c. de chloroforme ou de sulfure de carbone; on agite; ces dissolvants ne doivent pas se colorer en jaune, et la liqueur ne doit pas dégager l'odeur de brome.



L'acide sulfurique dilué met en liberté des acides bromhydrique et bromique, qui se décomposent en réagissant l'un sur l'autre.

Biltz conseille de placer dans une capsule en porcelaine blanche du bromure pulvérisé et d'y ajouter 1 ou 2 gouttes d'acide sulfurique dilué. En opérant de cette façon, la couleur jaunâtre que prend le bromure est encore perceptible pour un contenu en bromate potassique, de $\frac{1}{200}$ %. Pour $\frac{1}{100}$ %, la couleur jaunâtre est très visible, et l'on peut même percevoir l'odeur du brome mis en liberté. Pour $\frac{1}{10}$ %, le produit se colore en jaune citron et dégage une forte odeur de brome.

Carbonate potassique. On peut le constater par le chlorure barytique; suivant Biltz, il serait avantageux d'opérer de la façon suivante: on place un fragment de bromure potassique sur un papier de tournesol rougi, mouillé (*); en présence de carbonate, le papier se colore, soit immédiatement, soit après un certain laps de temps, en un bleu plus ou moins intense. Suivant Biltz, la coloration bleue se produit:

Avec $\frac{1}{20}$ % de $\text{K}^2 \text{CO}_3$,	après très longtemps,	coloration à peine perceptible.
" $\frac{1}{10}$ %	" , après longtemps,	" violet bleu.
" $\frac{1}{5}$ %	" , immédiatement,	" violet bleu.
" $\frac{1}{2}$ %	" "	" bleu.
" 1 %	" "	" bleu vif.

Sulfate potassique. La solution (1 : 10) additionnée d'acide chlorhydrique ne doit pas donner de trouble, même après plusieurs heures, lorsqu'on la traite par le chlorure barytique en solution.

Iodure potassique. a. On additionne la solution de bromure (1 : 10) de quelques gouttes d'empois d'amidon, puis on fait arriver quelques gouttes d'eau de chlore à la partie supérieure du mélange; il ne doit pas se former de zone bleue à la surface de contact.

On peut étendre une petite quantité de la même solution, mélangée d'empois d'amidon, sur une plaque en porcelaine blanche et faire arriver au milieu du liquide, au moyen d'un agitateur, une goutte d'acide sulfurique concentré; en présence d'iode, l'endroit touché s'entoure d'un anneau bleu.

b. La solution aqueuse de bromure (1 : 20), traitée par 1—2 gouttes d'acide nitrique fumant (renfermant de l'acide nitreux), puis agitée avec du chloroforme doit laisser ce dissolvant incolore. La présence de bromate potassique contrarie la réaction, à cause du brome mis en liberté.

c. La solution de bromure (1 : 20) est traitée par un peu d'acide sulfurique

(*) Le papier de tournesol employé par Biltz est du papier rougi par une solution aqueuse (1 : 400) d'acide phosphorique.

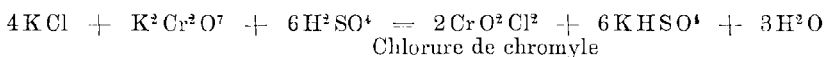
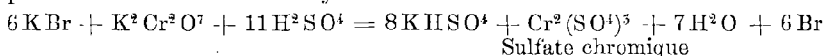
dilué, et par un peu d'empois d'amidon et de solution de nitrite potassique lorsque le bromure renferme de l'iode, le liquide se colore en bleu.

d. Quelques gouttes de solution de chlorure ferrique, ajoutées à du bromure renfermant de l'iode, mettent en liberté de l'iode, que l'on peut reconnaître par le chloroforme. Cette réaction est moins sensible que les précédentes.

e. On peut aussi ajouter à la solution de bromure une très petite quantité d'eau de chlore ou de brome, qui met l'iode en liberté; mais comme un excès de ces réactifs forme avec l'iode un chlorure ou un bromure incolore, des traces d'iode échappent facilement.

f. On pulvérise une assez grande quantité de bromure prise dans toute la masse; on en prélève 0,1 g. et on le dissout dans 10—12 c.c. d'ammoniaque (à 10 %). On introduit, au moyen d'un agitateur, une seule goutte de solution de nitrate d'argent et on agite vigoureusement. Un trouble qui ne disparaîtrait pas par agitation, décèlerait l'iode.

Chlorure potassique. a. On mélange intimement 1,5 g. de bromure potassique avec 1,5 g. de bichromate potassique (ce dernier doit être complètement exempt de chlorure, c'est-à-dire qu'il ne doit pas donner de trouble quand on le traite par une solution nitrique de nitrate d'argent); on introduit le mélange dans une petite cornue à long col, en prenant toutes les précautions possibles pour éviter que le col de la cornue soit souillé par des particules du produit. On fait arriver ensuite dans la cornue, 5 à 8 c.c. d'acide sulfurique concentré, puis on ferme la tubulure et l'on chauffe la cornue au moyen d'une lampe à alcool. Le col de la cornue plonge dans un peu d'eau. Lorsque le bromure renferme du chlorure, il passe à la distillation un mélange de brome et de chlorure de chromyle : CrO_2Cl_2 . On sursature par l'ammoniaque le liquide renfermant les produits distillés; cette opération réclame quelque temps, surtout s'il a passé à la distillation de notables quantités de brome. Au contact de l'eau, le chlorure de chromyle se décompose en acide chlorhydrique et en acide chromique; l'ammoniaque forme avec ce dernier acide, du chromate ammonique qui colore la liqueur en jaune. Si le bromure est pur, il ne passe à la distillation que du brome qui, lorsqu'il a été sursaturé par l'ammoniaque, donne une liqueur incolore. Le brome ne forme pas avec l'acide chromique de composé correspondant au chlorure de chromyle :



Différents composés, notamment l'iodure potassique, empêchent la formation du chlorure de chromyle. Si le bromure renfermait de l'iodure potassique, il faudrait au préalable chasser l'iode en fondant le produit avec du dichromate potassique, comme il est dit à la page 57.

b. Hager indique le procédé suivant : On dissout dans 2—3 c.c. d'eau distillée, 0,1 g. de bromure potassique pris dans une grande quantité de ce sel pulvérisé; on y ajoute une solution de 0,16 g. de nitrate d'argent (un excès) dans 3—4 c.c. d'eau; quand le mélange est accompli, on ajoute encore 10—12 c.c. de solution (15—17 : 100) de carbonate ammonique; on laisse en contact, pendant dix minutes, en agitant souvent. On filtre, et l'on reverse le liquide sur le filtre aussi longtemps qu'il ne passe pas tout à fait limpide. On prend 3—4 c.c. du filtrat et on y ajoute, goutte à goutte, de l'acide nitrique jusqu'à sursaturation. Lorsque le bromure est pur, la solution reste limpide; s'il renferme du chlorure, elle devient opalescente ou plus ou moins laiteuse, suivant les quantités de chlorure que contient le produit.

c. Vortmann emploie la méthode suivante basée sur le fait que les iodures sont décomposés par les peroxydes de plomb et de manganèse en solution acétique, que les bromures sont décomposés par le peroxyde de plomb, mais non

par le peroxyde de manganèse, et que les chlorures ne sont décomposés ni par l'un ni par l'autre. On dissout 1 g. de bromure dans 10 c.c. d'acide acétique dilué, on ajoute 3 g. de peroxyde de plomb et l'on fait bouillir jusqu'à ce que tout le brome (et l'iode) soit dégagé et que la solution paraisse incolore; on filtre; la liqueur renferme le chlorure que contenait le produit.

On obtient difficilement l'élimination complète du brome par ce procédé.

d. On peut déterminer quantitativement le chlorure contenu dans un bromure au moyen de la solution normale décime de nitrate d'argent (17 : 1000). D'après les équations suivantes :



119 p. de bromure potassique précipitent 170 p. de nitrate argentique, tandis que cette même quantité du dernier réactif ne réclame que 74,5 p. de chlorure potassique pour être entièrement précipitée; par conséquent, si le bromure renferme du chlorure, 170 p. de nitrate argentique seront insuffisantes pour précipiter 119 p. du bromure altéré, et il faudra ajouter une quantité de nitrate argentique d'autant plus forte que la quantité de chlorure potassique sera elle-même plus considérable. Voici comment on procède :

On réduit en poudre 4 g. environ de bromure potassique pris dans toute la masse; on les dessèche complètement à la température de 100°, puis on en pèse exactement 3 g., que l'on dissout dans 100 c.c. d'eau distillée. On prend 10 c.c. (0,3 g. K Br) de cette liqueur, on les introduit dans un vase de Berlin, on les étend d'environ 100 c.c. d'eau, on ajoute encore quelques gouttes de solution de chromate potassique, puis on fait arriver de la solution normale de nitrate d'argent, jusqu'à coloration rouge faible, persistante.

Comme la solution argentique contient, par litre, 17 g. de nitrate d'argent, chaque c.c. de cette solution renferme 0,017 g. de ce sel et répond, d'après l'équation ci-dessus, à 0,0119 g. de bromure potassique. Si le bromure est pur, les 10 c.c. ou les 0,3 g. employés au titrage, réclameront exactement 25,21 c.c. de solution argentique pour être précipités :

$$0,0119 : 1 - 0,3 : 25,21$$

Lorsque le bromure renferme des sels étrangers (sulfate, nitrate potassique), une quantité moins considérable de solution argentique suffit déjà à la précipitation complète; par contre, lorsqu'il renferme du chlorure, on doit employer une quantité plus considérable de cette solution pour obtenir la coloration rougeâtre du chromate argentique. Ainsi, il faudra employer pour :

Bromure renfermant	1 % de chlorure,	25,36 c.c. de solution argentique
2 "	" "	25,51 "
3 "	" "	25,66 "
4 "	" "	25,81 "
5 "	" "	25,96 "
6 "	" "	26,11 "
7 "	" "	26,26 "
8 "	" "	26,41 "
9 "	" "	26,56 "
10 "	" "	26,71 "
15 "	" "	27,47 "
20 "	" "	28,22 "

Nitrate potassique ou sodique. On dissout 1 g. de bromure dans 20 g. d'acide sulfurique dilué (1 : 5), et l'on fait bouillir dans un petit ballon. Une coloration brune serait due à du brome mis en liberté par l'acide nitrique du nitrate. Il faut remarquer qu'en présence de bromate, il se produit une réaction analogue.

On a constaté récemment la présence du plomb dans un bromure potassique de bel aspect; pour déceler ce métal, il faut recourir au sulfide hydrique et non à l'acide sulfurique. On peut aussi découvrir des traces de plomb par le ferrocyanure potassique, qui, ajouté dans la solution du bromure, produit un précipité blanc, soit immédiatement, soit dans l'espace de quelques minutes.

Usages. — Le bromure potassique est antispasmodique, antipyrétique, calmant, hypnotique et anesthésique. À l'extérieur, il est parfois ordonné en fomentations et en clystères. De trop fortes doses ou un usage trop prolongé du bromure potassique peuvent produire des troubles dans l'organisme. Pour éviter ces symptômes d'intoxication, on a conseillé l'emploi de petites doses de strychnine ou d'acide arsénieux.

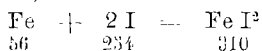
Il forme la base de la plupart des remèdes secrets préconisés contre l'épilepsie.

Iodure potassique $\text{KI} = 166$.

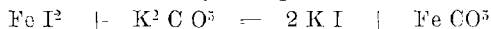
Kalium iodatum, Kalium hydroiodicum, Kalium hydroiodatum.

L'iodure potassique, découvert en même temps que l'iode, a été introduit dans la thérapeutique par Coindet, il y a environ 50 ans. On le rencontre dans les eaux de la mer, dans différents animaux marins, dans l'huile de foie de morue, etc.

Préparation. — 1° On introduit dans une capsule en porcelaine 150 p. d'eau distillée, 10 p. de fil ou de limaille de fer et 40 p. d'iode. On chauffe la capsule au bain-marie, jusqu'à ce que la liqueur, qui était d'abord brunnâtre, soit devenue incolore ou légèrement verdâtre, puis on filtre, et l'on verse la solution d'iode ferreux ainsi obtenue, dans une solution bouillante de carbonate ou de bicarbonate potassique. On fait bouillir le mélange pendant un certain temps, puis on laisse déposer, on filtre et l'on évapore le liquide à cristallisation. Dans la première phase de l'opération, il se forme de l'iodure ferreux :



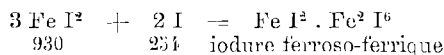
Dans la seconde phase, l'iodure ferreux est décomposé par le carbonate potassique; il se forme de l'iodure potassique et du carbonate ferreux :



À l'ébullition, le carbonate ferreux se transforme plus ou moins complètement en oxyde en dégageant de l'anhydride carbonique.

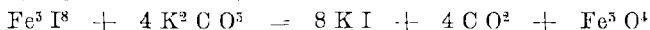
Le fer se précipite beaucoup mieux à l'état d'hydrate ferroso-ferrique qu'à celui d'hydrocarbonate ferreux; aussi peut-on modifier avantageusement le procédé de préparation de la façon suivante :

On place dans un vase en porcelaine ou dans une chaudière en fer 1 p. de fil ou de limaille de fer et 8 p. d'eau distillée. On ajoute peu à peu, en remuant le mélange, 3 p. d'iode et l'on chauffe modérément pour favoriser la réaction. Lorsque la liqueur est devenue verdâtre, on la filtre, puis on y ajoute encore 1 p. d'iode; l'iodure ferreux est transformé en iodure ferroso-ferrique :



On prépare une solution de 2,2 p. de carbonate potassique sec et pur, ou de 3,2 p. de bicarbonate potassique, dans 10—12 p. d'eau distillée, on la fait

bouillir et l'on y ajoute la solution d'iodure ferroso-ferrique en un mince filet, pour ne pas ralentir l'ébullition, et en agitant continuellement. On examine au moyen du papier de tournesol la réaction de la liqueur; elle doit être légèrement alcaline: si elle ne l'était pas, on ajouterait une petite quantité de solution de carbonate potassique et l'on ferait bouillir pendant quelques minutes encore. On laisse déposer le mélange, on le filtre, on lave le résidu avec de l'eau distillée bouillante, on jette sur le filtre, et on lave une dernière fois:

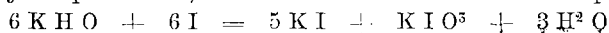


La solution d'iodure ainsi obtenue est évaporée au bain de sable ou au bain-marie jusqu'à pellicule; on l'abandonne ensuite à un refroidissement lent.

Si, pendant l'évaporation, la liqueur montrait une réaction alcaline accentuée, on devrait y ajouter un peu d'acide iodhydrique, que l'on obtient en faisant passer un courant de sulfide hydrique dans de l'eau tenant de l'iode en suspension.

2^o Lorsqu'on prépare l'iodure potassique en grand, on l'obtient généralement par le procédé suivant:

On fait une solution de potasse caustique au moyen de chaux et de carbonate ou de bicarbonate potassique; on la filtre, on la chauffe modérément, puis on y ajoute de l'iode par petites portions, jusqu'à ce que la liqueur ait pris une coloration jaune persistante; il se forme de l'iodure et de l'iodate potassique:



On ajoute à la solution du charbon de bois pulvérisé ($\frac{1}{10}$ de la quantité d'iode employée), on l'évapore à siccité, puis on introduit le résidu dans un creuset, ou dans un autre vase en fonte, et on le chauffe jusqu'à ce qu'il commence à entrer en fusion et que le fond du vase soit chauffé au rouge sombre. A cette température, l'iodate potassique se décompose en donnant de l'iodure:



On reprend par l'eau la masse refroidie, on filtre, on évapore et on fait cristalliser; on recueille les cristaux, on les égoutte, puis on les sèche entre des feuilles de papier à filtrer. Les solutions-mères sont évaporées et abandonnées à la cristallisation. Il est bon de faire cristalliser l'iodure potassique à la température de 50°—60°; à la température ordinaire, les cristaux qui se forment, se soulèvent le long des parois du vase à cristalliser et peuvent se répandre au dehors.

Propriétés. — L'iodure potassique cristallise en cubes anhydres, incolores; il est transparent lorsqu'il se sépare d'une solution tout à fait neutre; il est opaque, porcelané, lorsqu'il renferme un peu de carbonate potassique, comme c'est généralement le cas; il est inodore, possède une saveur âcre, amère et un peu salée. L'iodure potassique n'attire pas l'humidité de l'air lorsqu'il ne renferme pas de carbonate potassique ni d'iodure sodique. Il est soluble dans les $\frac{5}{4}$ de son poids d'eau à la température ordinaire, dans la moitié de son poids d'eau bouillante, dans 6 fois son poids d'alcool à 90 °/ et dans 40 fois son poids d'alcool absolu. Sa solution aqueuse dissout abondamment l'iode; il semble se former, dans ce dernier cas, deux combinaisons définies: un bi-iodure, KI^2 et un tri-iodure, KI^3 . La solution alcoolique d'iodure potassique dissout l'iode à l'état de tri-iodure.

La pesanteur spécifique des cristaux d'iodure potassique est de 2,9—3. A l'air, les cristaux humides absorbent lentement l'anhydride

carbonique; il se forme de l'acide iodhydrique, qui se décompose à son tour en mettant de l'iode en liberté; le produit devient alors jaune. L'iodure potassique du commerce est d'habitude faiblement alcalin; un sel complètement neutre ne tarde pas à prendre une coloration jaune; on peut le rendre incolore en le chauffant; il renferme alors un peu plus de carbonate potassique qu'auparavant.

L'eau oxygénée et l'ozone décomposent les solutions aqueuses d'iodure potassique en mettant de l'iode en liberté. L'iodure potassique présente en outre les caractères que nous avons énumérés à la page 55.

Essai. Les cristaux d'iodure potassique doivent être incolores et secs. On les traite par 6-7 fois leur poids d'alcool à 90 %, avec lequel on les laisse en contact pendant une heure, en agitant souvent; la solution doit être complète; si la liqueur était trouble, ce serait un indice de chlorure, de carbonate, de sulfate, de nitrate, d'iodate ou même de bromure potassique.

Carbonate potassique. a. La solution aqueuse d'iodure potassique ne doit pas se troubler lorsqu'on l'additionne d'un égal volume d'eau de chaux; cette réaction ne décèle pas une quantité de carbonate potassique inférieure à 1 %. Sa sensibilité est augmentée lorsqu'on opère l'essai avec une solution concentrée d'iode; on peut même dissoudre directement l'iodure potassique dans l'eau de chaux.

b. Pour constater des quantités plus faibles de carbonate potassique, on peut employer le papier de tournesol rougi, en opérant comme nous l'avons indiqué à l'article : Bromure potassique. D'après Biltz, avec $\frac{1}{20}$ % K^2CO_3 , la coloration rouge change à peine, même après longtemps.

"	$\frac{1}{10}$ %	"	"	devient, au bout d'un temps assez long,
				violet bleu.
"	$\frac{1}{5}$ %	"	"	devient immédiatement violette, peu à
				peu, bleu pur.
"	$\frac{1}{2}$ %	"	"	devient immédiatement bleue, peu à
				peu, bleu vif.
"	1 %	"	"	devient immédiatement bleu foncé.

Sulfate potassique. La solution d'iodure (1 : 20) traitée par quelques gouttes de chlorure barytique, en solution chlorhydrique, ne doit pas donner de précipité, même après quelque temps.

Iodate potassique. On traite la solution aqueuse (1 : 20) d'iodure potassique par l'acide sulfurique dilué, puis on l'agite avec 2-3 c.c. de chloroforme; ce dissolvant ne doit pas se colorer en violet. La même solution, acidulée par l'acide sulfurique dilué, ne doit pas bleuir lorsqu'on l'additionne d'empois d'amidon :



Suivant Biltz, la sensibilité des deux réactions est exprimée par le tableau comparatif suivant :

Contenu en iodate	H_2SO_4 dilué	H_2SO_4 dilué et empois d'amidon.
1 %	coloration rouge brun	} Violet noir, tout à fait opaque.
$\frac{1}{2}$ %	" brun jaune	
$\frac{1}{5}$ %	" brunâtre jaune	
$\frac{1}{5}$ %	" jaune pur	
$\frac{1}{10}$ %	" jaune très clair	
$\frac{1}{100}$ %	" visiblement jaunâtre	Violet accentué.
$\frac{1}{500}$ %	" ?	Violet faible, mais perceptible.
$\frac{1}{1000}$ %	" ?	?

Chlorure et bromure potassiques. On dissout 0,3 g. d'iodure pris dans toute la masse, dans 6 c.c. d'eau distillée, et l'on y ajoute une solution de 0,35 g. (un excès) de nitrate argentique dans 6 c.c. d'eau distillée. On lave soigneusement le précipité pour enlever l'excès de nitrate d'argent, qui pourrait donner un précipité lorsqu'on ajoute l'ammoniaque, si ce dernier réactif contenait du chlorure, ce qui n'est pas rare, puis on ajoute quelques c.c. d'ammoniaque liquide et l'on abandonne à la digestion pendant quelque temps en agitant assez fréquemment. L'iodure d'argent reste insoluble tandis que le bromure et le chlorure passent dans l'ammoniaque. On filtre et on sursature le liquide filtré par l'acide nitrique : il ne doit se former qu'une légère opalification, due à des traces d'iodure d'argent entrées en solution; un précipité ou un trouble intense indiquerait la présence de chlorure ou de bromure dans le produit soumis à l'essai. On peut aussi faire cet essai en dissolvant 0,3 g. d'iodure potassique dans 3 p. d'ammoniaque et en y ajoutant une solution de 0,35 g. de nitrate argentique : l'iodure d'argent est seul précipité; on filtre et l'on sursature le liquide filtré par l'acide nitrique, comme il est indiqué plus haut.

Si l'on obtient un précipité et si l'on veut en déterminer la nature, on traite une plus grande quantité d'iodure, 1 g. par exemple, par un excès de nitrate d'argent, on filtre, on sursature par l'acide nitrique et après avoir soigneusement lavé le précipité, on l'agite très souvent et très fortement, pendant l'espace de 10 minutes, avec quelques c.c. de la solution (15—17 : 100) de carbonate ammonique; cette solution dissout le chlorure d'argent et non le bromure. On filtre et l'on sursature la liqueur par l'acide nitrique; un trouble ou un précipité serait produit par du chlorure : le résidu du traitement par la solution de carbonate ammonique serait formé par le bromure d'argent (Hager).

On peut aussi employer à la recherche du chlorure et du bromure dans l'iodure potassique, le procédé de Vortmann, dont nous avons parlé plus haut. On dissout 2 g. d'iodure potassique dans 15 c.c. d'acide acétique dilué (30 : 100), pes. spéc. 1,039—1,040, on ajoute 8 g. de peroxyde de plomb et l'on fait bouillir sous une bonne cheminée, jusqu'à ce que la solution soit devenue incolore et ne dégage plus l'odeur du brome et de l'iode. Le liquide filtré ne renferme plus que le chlorure. Lorsqu'au lieu de peroxyde de plomb on emploie le peroxyde de manganèse, l'iode seul se dégage; le brome et le chlore restent dans la liqueur.

Iodure sodique. Un cristal d'iodure introduit dans la flamme, sur un fil de platine, ne doit pas la colorer en jaune, mais en violet. Il faut avoir soin d'observer la flamme au moment de l'introduction du cristal, car l'iodure sodique est beaucoup plus volatil que l'iodure potassique et après quelque temps, la coloration du potassium persiste seule.

L'iodure potassique décrépite vivement lorsqu'on l'introduit dans la flamme; pour cette raison Hager conseille d'enflammer une solution alcoolique de l'iodure soumis à l'examen.

Pour doser l'iodure sodique, on réduit l'iodure potassique en poudre fine; on le dessèche et on l'extrait au moyen d'un mélange de 1 vol. d'alcool absolu et de 2 vol. d'éther; 15 c.c. du mélange suffisent pour 2 g. d'iodure potassique. On laisse en contact pendant 10 minutes en agitant souvent, puis on décante le liquide, on lave les cristaux avec une petite quantité du même mélange et on les dessèche à une température très modérée; la perte de poids représente l'iodure sodique contenu dans le produit.

Nitrate sodique. Dans un tube à réaction, on produit un vif dégagement d'hydrogène au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique, puis on ajoute une petite quantité de solution d'iodure potassique, que l'on a mélangée d'empois d'amidon; en l'absence de nitrates, la liqueur reste incolore, même pendant des heures entières; si elle renferme du nitrate sodique, elle prend rapidement une coloration violette. L'hydrogène naissant transforme l'acide nitrique en acide nitreux, et celui-ci décompose l'acide iodhydrique en mettant en liberté de l'iode, qui bleuit l'empois d'amidon. On ne peut soumettre à cet essai qu'un iodure qui

n'est pas altéré par de l'iodate; il faut aussi observer la réaction depuis le moment où elle a commencé à se produire, parce que l'excès d'hydrogène naissant peut décolorer l'iodure d'amidon, en même temps qu'il se forme de l'iodure de zinc.

On peut aussi ajouter à la solution d'iodure de l'hydrate potassique et plonger dans le mélange un bâtonnet d'aluminium; il se dégage de l'hydrogène naissant, qui réduit l'acide nitrique à l'état d'azote d'abord, puis transforme l'azote en ammoniaque qui se dégage, et que l'on fait arriver dans le réactif de Nessler.

Enfin, on peut triturer l'iodure potassique avec un poids de sulfate argentique égal au sien et avec un peu d'eau; on filtre et l'on recherche l'acide nitrique dans le liquide filtré au moyen du sulfate ferreux et de l'acide sulfurique concentré.

Combinaisons cyanurées. On traite quelques c.c. de solution d'iodure potassique par une goutte de solution de chlorure ferrique et une goutte de solution de sulfate ferreux, puis on ajoute un c.c. de solution d'hydrate sodique et l'on chauffe. Il ne doit pas se former de précipité de bleu de Prusse lorsque l'on sursature la liqueur par l'acide chlorhydrique.

Fer. Le ferrocyanure potassique ne doit pas donner de précipité ou de coloration bleue dans la solution (1 : 20) d'iodure de potassium.

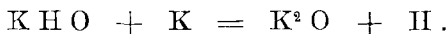
Métaux. La solution aqueuse (1 : 20) d'iodure potassique ne doit pas être modifiée lorsqu'on la sursature par le sulfide hydrique.

Eau. L'iodure potassique en renferme parfois d'assez notables quantités; on dose l'eau par dessiccation et pesée.

Usages. — On donne l'iodure potassique, à l'intérieur, dans les maladies scrofuleuses ou syphilitiques; à l'extérieur, on l'emploie sous forme de liniment ou de pommade. Il faut éviter de l'associer au chlorate, à l'iodate potassique, aux sels ferreux (sirop d'iodure, de lactate ferreux), qui mettraient l'iode en liberté. Il ne faut pas non plus l'associer à l'émulsion d'amandes amères, ni aux alcaloïdes, ni, en général, aux sels métalliques.

Le potassium forme un oxyde normal : K^2O , un peroxyde : K^2O^4 , et d'autres produits d'oxydation, encore très peu connus.

L'oxyde normal se produit lorsqu'on chauffe l'hydrate potassique avec du potassium en proportion équivalente; il se dégage de l'hydrogène :



On peut encore l'obtenir en chauffant le métal dans l'oxygène sec; enfin, en décomposant le nitrate potassique à une température élevée. L'oxyde potassique est une poudre ou une masse grisâtre qui absorbe rapidement l'humidité de l'air en se transformant en hydrate.

Le peroxyde de potassium : K^2O^4 , est un corps solide, jaune, qui, au contact de l'eau, donne de l'hydrate potassique en dégageant de l'oxygène.

Hydrate potassique, KHO = 56.*Kali hydricum, kali causticum.*

Potasse caustique.

Historique. — Au commencement du siècle dernier, déjà, on préparait un hydrate potassique impur (*lapis prunellæ*), en introduisant du soufre dans du nitre fondu. Plus tard, on l'obtint en faisant réagir la chaux sur le carbonate potassique du commerce. L'hydrate potassique fut longtemps considéré comme un corps simple. Davy démontra sa nature composée en retirant le potassium.

Préparation. — On obtient l'hydrate potassique, en évaporant, à siccité, dans une capsule en argent, la solution préparée d'après le procédé que nous indiquons ci-dessous, et en chauffant le résidu de l'évaporation jusqu'au rouge sombre. A cette température, l'hydrate potassique entre en fusion; on peut le couler sur une plaque de cuivre où il se solidifie, le briser et l'introduire aussitôt dans des vases à fermeture hermétique.

Propriétés. — L'hydrate potassique pur, exempt d'eau, forme une masse blanche, cristalline, fragile, à cassure fibro-cristalline; sa pes. spéc. est de 2,05. Au rouge sombre, il fond en une masse oléagineuse, incolore, qui, au rouge vif, se volatilise sans se décomposer, en donnant des vapeurs blanches, caustiques. Au rouge blanc, il se décompose en potassium, en oxygène et en hydrogène. Il attire avec avidité l'humidité et l'anhydride carbonique de l'air. L'hydrate potassique se dissout très rapidement dans l'eau et l'alcool, en développant une chaleur considérable; 1 p. d'hydrate potassique ne réclame pour se dissoudre que $\frac{1}{2}$ p. d'eau froide; il est peu soluble dans l'éther. Lorsqu'on dissout l'hydrate potassique : KHO dans la plus petite quantité possible d'eau bouillante et qu'on laisse refroidir la solution, il se forme des rhomboèdres très aigus, possédant la formule $\text{KHO} + 2\text{H}^2\text{O}$. Les solutions aqueuses d'hydrate potassique sont caustiques au plus haut degré, même lorsqu'elles sont très étendues; elles dissolvent l'épiderme et, en vertu de cette propriété, elles semblent onctueuses au toucher; elles exercent la même action sur toutes les substances albuminoïdes. L'hydrate potassique saponifie les graisses en mettant de la glycérine en liberté et en formant des savons (*savons verts*); il dissout la silice et l'alumine, d'où il résulte qu'on ne peut le préparer, ni l'évaporer dans des vases en verre ou en porcelaine.

L'action des métalloïdes sur les solutions d'hydrate potassique est importante au point de vue de la pharmacie.

Dans les solutions étendues et froides, le chlore forme du chlorure et de l'hypochlorite; dans les solutions concentrées et chaudes, du chlorure et du chlorate potassiques. Le brome donne du bromure et du bromate; l'iode, de l'iodure et de l'iodate. Le soufre forme, dans la

solution d'hydrate potassique, de l'hyposulfite et du polysulfure; lorsqu'on le chauffe à une température élevée, avec de la potasse sèche, il donne du polysulfure et du sulfate.

L'hydrate potassique est une base forte; ses solutions diluées bleussent le tournesol rougi, brunissent la matière colorante jaune du curcuma et verdissent le suc de violettes. Il décompose les solutions des métaux et des terres alcalines, en en précipitant l'hydrate.

Solution d'hydrate potassique, $\text{KHO} + \text{Aqua}$.

Potasse caustique liquide.

Liquor kali caustici, liquor kali hydrici.

On connaît sous ce nom une solution limpide, incolore ou faiblement jaunâtre, de consistance oléagineuse, donnant avec l'alcool un mélange presque limpide, possédant l'odeur particulière de lessive, et une saveur très caustique. Sa pes. spéc., à la température de 15°, est de 1,33—1,34; elle répond à un contenu de 33,3% en hydrate potassique sec, et de 28% environ en oxyde potassique : K^2O .

Préparation. — On prépare habituellement l'hydrate potassique en décomposant le carbonate potassique en solution par l'hydrate calcique :



Le carbonate calcique qui se forme est insoluble et se précipite, tandis que l'hydrate potassique reste en solution. Voici comment on opère : on délite 2 p. de bonne chaux vive, au moyen d'un peu d'eau; on fait un lait de chaux avec la poudre ainsi obtenue et 10 p. d'eau, et on l'ajoute, par petites portions, à une solution bouillante de 4 p. de carbonate potassique dépuré dans 20 p. d'eau. L'opération doit se faire dans un vase en fer ou en fonte; on maintient l'ébullition pendant 5—10 minutes, jusqu'à ce qu'un peu de liquide filtré, que l'on reçoit goutte à goutte dans de l'acide chlorhydrique dilué, n'y produise plus d'effervescence : on fait encore bouillir quelques instants pour rendre plus compact le carbonate calcique formé, puis on couvre le vase hermétiquement et on laisse déposer le précipité; on décante le liquide limpide, dans un vase en verre, au moyen d'un siphon, on délaie le résidu dans 4 p. d'eau bouillante, on laisse déposer, on décante et l'on réunit au premier liquide. Les solutions mélangées sont évaporées ensuite dans un vase de fer ou d'argent. Cette dernière partie de l'opération doit s'accomplir avec la plus grande rapidité possible, à un feu vif non interrompu, de façon que les vapeurs qui se dégagent continuellement empêchent l'anhydride carbonique de l'air d'arriver au contact de la solution bouillante. Enfin, le vase doit être chauffé sur un fourneau, disposé de façon que les produits de la combustion soient conduits dans une bonne cheminée. Si l'on évaporait à la flamme d'un brûleur, il se formerait autour de la capsule une atmosphère d'anhydride carbonique et l'hydrate potassique ne tarderait pas à se transformer partiellement en carbonate. L'évaporation est poussée jusqu'à ce que la pes. spéc. du liquide refroidi ait atteint 1,34. On place la solution encore chaude dans des flacons chauffés, que l'on abandonne au repos pendant quelques jours, dans un endroit frais. Il se dépose habituellement du chlorure et du sulfate potassiques, peu solubles dans la solution concentrée de potasse. On décante enfin, au moyen d'un siphon, dans les vases de conserve; ceux-ci doivent être hermétiquement fermés par des bouchons enduits de paraffine.

La solution de carbonate potassique ne doit pas être trop concentrée, sinon elle ne serait presque pas attaquée par l'hydrate calcique; il peut même arriver que l'hydrate potassique, d'abord formé, décompose le carbonate calcique précipité, pour reconstituer le carbonate potassique. L'expérience a démontré que la solution de carbonate devait être faite suivant la proportion de 1 p. de carbonate pour 10 ou 12 p. d'eau; c'est pour la même raison que l'on doit remplacer par de l'eau bouillante, l'eau qui s'évapore pendant l'opération, de façon à maintenir sensiblement la même quantité de liquide.

Les solutions d'hydrate potassique sont très avides d'anhydride carbonique; c'est pour cette raison que l'on évite les filtrations et que l'on se borne à laisser déposer les liqueurs; il est aussi très avantageux de laisser déposer les liqueurs dans des vases bien bouchés, placés dans une futaille dont le fond est rempli de chaux vive. Enfin on peut encore, comme le conseille Hager, laisser reposer la solution d'hydrate potassique pendant 1 heure seulement, dans le vase qui a servi à la préparation, et décantier ensuite rapidement dans des flacons de verre, où la déposition s'achève plus lentement; on recouvre les flacons d'un papier, sur lequel on étend une couche de chaux délitée. On peut alors laver le résidu à l'eau bouillante, sans être obligé d'attendre la déposition et la clarification complète qui ne s'opère qu'en deux ou trois jours. Après avoir décanté au siphon, on filtre les dernières portions à travers le verre filé.

D'après la formule donnée ci-dessus, 138 p. de carbonate potassique exigent pour se décomposer 74 p. d'hydrate calcique, répondant à 56 p. de chaux vive ($\text{CaO} = 56$); par conséquent, 4 p. de carbonate potassique exigeront 1,623 p. d'oxyde calcique; en effet :

$$138 : 56 = 4 : 1,623$$

Comme la chaux vive renferme toujours des impuretés, il faut en forcer la quantité et prendre, pour 4 p. de carbonate, 2 p. de chaux fournissant 2,65 p. d'hydrate.

Potasse fondue, potasse caustique.

Kali causticum fusum, kali causticum siccum.

On évapore la potasse liquide à 1,34 pes. spéc. dans une capsule en argent; quand la masse évaporée entre en fusion tranquille, on diminue le feu en remuant sans interruption avec une spatule d'argent; le produit se convertit en une poudre grossière.

On peut aussi couler la masse fondue dans une lingotière d'argent ou de fer, dont on a soigneusement frotté les rainures au moyen d'un drap sec; la potasse ainsi préparée se présente sous forme de bâtonnets allongés (*kali causticum in baculis s. lapis causticus chirurgorum*), c'est la pierre à cautère.

L'hydrate potassique fondu est soluble dans $\frac{1}{2}$ p. d'eau et dans 2 p. d'alcool concentré. On peut préparer la solution d'hydrate potassique à 1,34 pes. spéc. en dissolvant 3,5 g. de potasse fondue dans 6,5 g. d'eau distillée.

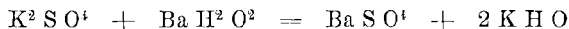
Potasse à l'alcool.

Kali causticum alkohole depuratum.

L'hydrate potassique préparé par le procédé que nous venons d'indiquer, renferme ordinairement, à côté d'un peu de carbonate potassique, différentes altérations provenant de l'impureté des matériaux employés — chlorure, sulfate, silicate potassique, alumine, oxydes de fer, de manganèse, etc. Pour l'en débarrasser, on le dissout dans 3—4 p. d'alcool aussi concentré que possible; on favorise la solution en agitant le vase, et on laisse déposer quelque temps; il se forme deux couches : l'inférieure, constituée par l'eau

enlevée à l'acool, qui renferme les altérations énumérées ci-dessus et la couche alcoolique supérieure, qui tient en solution la potasse, des traces de chlorure, de silicate et de carbonate potassique. On sépare la couche alcoolique au moyen d'un siphon, on la distille pour en retirer la plus grande partie de l'alcool, puis on achève de l'évaporer dans une capsule en argent.

On prépare pour l'analyse, un hydrate potassique plus pur, au moyen du sulfate potassique et de l'hydrate barytique :



Enfin on peut encore obtenir l'hydrate potassique en chauffant fortement le nitrate dans un creuset en cuivre. On ajoute de la limaille de cuivre qui favorise la décomposition.

Essai. — L'hydrate potassique fondu doit être complètement blanc et sec; chauffé jusqu'à fusion tranquille dans un creuset d'argent, il ne doit abandonner qu'une très petite quantité d'eau. 1 p. de potasse solide et 2 p. d'eau distillée forment une solution presque limpide, qui, lorsqu'on l'additionne de plusieurs fois son volume d'alcool concentré, ne doit donner qu'un trouble cristallin très faible — absence de quantités notables de carbonate ou de sulfate —.

Lorsqu'on fait tomber quelques gouttes de solution aqueuse (1:2) d'hydrate potassique dans l'acide nitrique dilué, il ne doit pas se produire d'effervescence — absence de carbonate potassique —. Cet essai est un peu rigoureux, attendu que la potasse la plus pure ne tarde pas à absorber de l'anhydride carbonique. La pharmacopée germanique opère de la façon suivante: on ajoute à une solution de potasse dans 2 p. d'eau, 15 fois son poids d'eau de chaux et on fait bouillir le mélange; la solution filtrée versée dans de l'acide nitrique dilué ne doit pas donner lieu à une effervescence. Cet essai ne renseigne qu'un contenu en carbonate supérieur à 3,5—4 %.

On sursature la solution d'hydrate potassique par l'acide nitrique, on évapore à siccité et l'on reprend le résidu par une quantité d'eau suffisante pour fournir une liqueur diluée; si cette liqueur était trouble, ce serait un indice de silice; on filtre et l'on divise le liquide filtré en 4 parties; la 1^{re} traitée par la solution de nitrate d'argent ne doit donner qu'un trouble faible — traces de chlorure potassique; la 2^e additionnée de solution de nitrate barytique ne doit non plus donner qu'un léger trouble — traces de sulfate potassique; la 3^e partie est acidulée par quelques gouttes d'acide chlorhydrique et traitée par le sulfide hydrique; une coloration ou un précipité décèlerait le plomb et le cuivre. On filtre, puis on sursature la liqueur par l'ammoniaque et l'on ajoute du sulfhydrate ammoniac; un précipité ou une coloration verdâtre indiquerait le fer; la 4^e partie ne doit pas donner de précipité lorsqu'on la traite par la liqueur magnésique — absence de phosphate —.

La solution de potasse neutralisée par l'acide chlorhydrique puis sursaturée par l'ammoniaque ne doit pas donner de précipité floconneux — absence d'alumine —.

L'oxalate ammoniac ne doit pas donner de précipité dans la solution d'hydrate potassique — absence de chaux —.

Nitrate potassique. La solution d'hydrate potassique (1:2) est sursaturée par l'acide sulfurique dilué; on la divise en 2 portions dont la première est colorée en bleu pâle par la solution d'indigo: elle ne doit pas se décolorer lorsqu'on la chauffe à 90°—100°; la seconde est additionnée d'un volume égal au sien d'acide sulfurique concentré; on fait ensuite arriver à la surface du mélange une solution de sulfate ferreux: il ne doit pas se former de coloration brune à la zone de séparation des deux liquides.

L'essai de l'hydrate potassique en solution s'opère de la même façon. On peut avoir à doser la quantité de potasse solide de la formule KHO contenue dans la liqueur; on opérera de la façon suivante :

On pèse, dans un petit vase de Berlin, 30—60 g. (suivant concentration)

d'hydrate potassique en solution; on verse cette quantité, exactement pesée, dans un ballon jaugeé à 1 litre; on rince plusieurs fois le vase de Berlin, au moyen d'eau distillée que l'on verse dans le ballon; enfin, on complète les 1000 c.c.; on agite, puis on prélève au moyen d'une pipette graduée 50 c.c. de cette solution, on les place dans un matras à fond plat, on ajoute quelques gouttes de solution de tournesol ou d'acide rosolique, et on fait arriver d'une burette graduée une solution titrée d'acide sulfurique (voyez p. 84), jusqu'à ce que la coloration du tournesol ait viré au rouge vif, ou que celle de l'acide rosolique soit entièrement disparue. On note la quantité employée d'acide sulfurique; on chauffe le mélange à l'ébullition et on le maintient quelque temps à cette température, pour chasser un peu d'anhydride carbonique que la liqueur pourrait contenir si la potasse avait renfermé du carbonate; on laisse un peu refroidir, puis on fait arriver dans le liquide, de la solution titrée d'eau de baryte (voyez p. 84) jusqu'à ce que la coloration rouge du tournesol passe au violacé ou que la coloration rose de l'acide rosolique reparaisse. De la quantité d'eau de baryte employée pour obtenir ce résultat, on peut aisément déduire l'excès d'acide sulfurique employé; le chiffre qui représente cet excès, soustrait du nombre de c.c. d'acide ajouté d'abord, donne la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour neutraliser la quantité d'hydrate potassique employée au titrage.

Usages. — L'hydrate potassique est un caustique énergique qui sert à cautériser les abcès, les verrues, les morsures d'animaux enragés, etc. C'est un caustique douloureux.

Tableau indiquant le contenu en hydrate potassique : KHO , d'une solution d'une pes. spéc. déterminée. Température : 15°C . (Schædler).

KHO %	Pes. spéc.	KHO %	Pes. spéc.	KHO %	Pes. spéc.	KHO %	Pes. spéc.
49,40	1,5319	35,40	1,3521	23,30	1,2101	11,45	1,0951
48,85	1,5238	34,90	1,3458	22,85	1,2050	10,90	1,0909
48,30	1,5158	34,30	1,3395	22,50	1,2000	10,50	1,0868
47,70	1,5079	33,70	1,3333	21,90	1,1950	10,10	1,0827
47,10	1,5000	33,20	1,3272	21,40	1,1910	9,65	1,0787
46,45	1,4922	32,70	1,3211	20,95	1,1852	9,20	1,0746
45,80	1,4845	32,25	1,3151	20,50	1,1803	8,70	1,0706
45,20	1,4769	31,80	1,3091	20,00	1,1755	8,20	1,0667
44,60	1,4694	31,25	1,3032	19,50	1,1707	7,80	1,0627
44,00	1,4619	30,70	1,2973	19,05	1,1660	7,40	1,0588
43,40	1,4545	30,25	1,2905	18,60	1,1613	6,80	1,0549
42,75	1,4472	29,80	1,2857	18,10	1,1566	6,40	1,0511
42,10	1,4400	29,35	1,2800	17,60	1,1520	6,00	1,0473
41,50	1,4328	28,90	1,2743	17,15	1,1474	5,60	1,0435
40,90	1,4267	28,45	1,2687	16,50	1,1423	5,05	1,0397
40,40	1,4187	28,00	1,2632	16,10	1,1383	4,50	1,0360
39,90	1,4118	27,50	1,2576	15,70	1,1339	4,00	1,0323
39,40	1,4049	27,00	1,2522	15,25	1,1292	3,50	1,0282
38,90	1,3981	26,50	1,2468	14,80	1,1250	3,05	1,0249
38,35	1,3913	26,10	1,2414	14,30	1,1206	2,60	1,0213
37,80	1,3846	25,60	1,2361	13,80	1,1163	2,15	1,0177
37,35	1,3780	25,10	1,2308	13,35	1,1120	1,70	1,0141
36,90	1,3714	24,65	1,2255	12,90	1,1077	1,30	1,0105
36,40	1,3649	24,20	1,2202	12,45	1,1035	0,90	1,0070
35,90	1,3585	23,75	1,2152	12,00	1,0992	0,45	1,0035

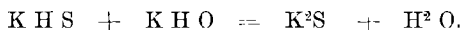
Combinaisons sulfurées du potassium.

Monosulfure potassique	$K^2 S + 5 H^2 O$
Bisulfure potassique	$K^2 S^2$
Trisulfure potassique	$K^2 S^3$
Tétrasulfure potassique	$K^2 S^4$
Pentasulfure potassique	$K^2 S^5 + \frac{1}{2} H^2 O$

On obtient le monosulfure : $K^2 S$, en chauffant, dans un creuset couvert, 7 p. de sulfate potassique avec 2 p. de charbon :



On le prépare en solution, lorsque l'on sature une solution d'hydrate potassique par le sulfide hydrique, puis que l'on ajoute un égal volume du même hydrate potassique en solution; le sulfhydrate potassique formé dans la première phase de l'opération, donne avec la nouvelle quantité d'hydrate, du sulfure potassique :



Lorsqu'il a été fondu, ce composé constitue un liquide noir, qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline rouge; il se dissout sans s'altérer dans très peu d'eau. Une grande quantité d'eau le décompose en hydrate et en sulfhydrate.

On obtient le sulfhydrate potassique : $K H S$, en saturant une lessive de potasse par l'acide sulfhydrique. La solution évaporée dans le vide dépose des cristaux rhomboédriques renfermant $\frac{1}{3}$ mol. d'eau de cristallisation.

Les polysulfures s'obtiennent lorsque l'on fond à des températures déterminées les monosulfures avec les quantités de soufre correspondant à la formule de la combinaison que l'on veut préparer.

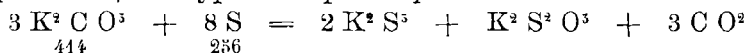
Foie de soufre.

Hepar sulfuris, kalium sulfuratum.

Sulfure de potasse, sulfure de potasse impur.

Le produit connu sous ce nom, est un mélange de différents polysulfures, d'hyposulfite et de sulfate potassiques, mélange de composition variable suivant les proportions de soufre et de carbonate potassique employées à sa préparation, et suivant la température à laquelle il a été soumis.

Lorsqu'on chauffe 2 p. de carbonate potassique avec 1 p. de soufre, jusqu'à ce que le dégagement d'anhydride carbonique ait cessé et que le mélange forme un tout homogène, sans élever la température davantage, le produit se compose essentiellement de trisulfure potassique : $K^2 S^3$, et d'hyposulfite potassique : $K^2 S^2 O^5$:

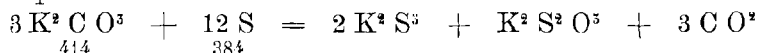


Mais si l'on continue à chauffer jusqu'à ce que la masse soit devenue très liquide, très mobile, et qu'elle soit en fusion tranquille, le produit renferme, à côté du trisulfure de potassium, du sulfate potassique formé aux dépens de l'hyposulfite, qui se décompose à une température élevée :



Le pentasulfure potassique ne pouvant exister à cette température se décompose d'abord en tétrasulfure et en soufre, puis le tétrasulfure lui-même se décompose en soufre et en trisulfure. Le soufre mis en liberté est brûlé dans l'opération.

Lorsque l'on emploie à la préparation, une égale quantité de carbonate potassique et de soufre et que la température appliquée ne dépasse pas 600°, il se forme du pentasulfure et de l'hyposulfite potassique :



Lorsque la température continue à s'élever jusqu'à ce que le mélange entre en fusion tranquille, le produit subit les mêmes décompositions que celles que nous avons indiquées plus haut, et finit par se composer aussi de trisulfure et de sulfate.

Préparation. — a. Sulfure de potasse pour l'usage interne. *Kalium sulfuratum purum sive ad usum internum.* On fait un mélange intime de 2 p. de carbonate potassique pur et de 1 p. de soufre purifié; on le chauffe dans un creuset de porcelaine (ou dans un creuset de Hesse) sur une flamme d'alcool si possible, jusqu'à ce que la masse ait cessé de se boursouffler; il faut avoir soin de couvrir le creuset d'un couvercle. On coule ensuite la masse fondue sur une surface très légèrement frottée d'huile ou dans un mortier, lubrifié de la même façon, puis on la concasse, lorsqu'elle est devenue fragile, et on l'introduit rapidement dans des flacons à fermeture hermétique. On peut aussi laisser le sulfure en masses ou en plaques coulées. Sous cette forme, il se conserve mieux qu'en petits fragments.

b. Sulfure de potasse pour l'usage externe. *Kalium sulfuratum crudum s. ad balneum.* — *Kali sulfuratum pro balneo.* — *Hepar sulfuris ad balneum.*

On mélange intimement 2 p. d'un bon carbonate potassique du commerce, bien desséché, avec 1 p. de fleur de soufre, puis on introduit la masse dans un creuset ou dans un autre vase en fonte et on la chauffe à un feu modéré de charbon, sous une bonne cheminée. Aussitôt que le mélange commence à devenir pâteux, on le remue au moyen d'une spatule de fer jusqu'à ce que le dégagement d'anhydride carbonique ait cessé et que le produit soit transformé en une masse épaisse, homogène, de couleur brun foncé. On enlève le produit du feu, on le laisse refroidir pendant quelques instants, puis on le coule sur une plaque en fer ou dans un mortier en fer que l'on a enduit d'un peu d'huile pour empêcher l'adhérence.

On ne doit pas employer de vases en fer forgé, ces derniers étant vivement attaqués par le produit. Quant aux creusets en terre, il y aurait lieu de les préférer, le soufre ne s'y enflammant guère aussi facilement, si ce n'était leur fragilité. On doit en tout cas recouvrir le creuset d'un couvercle en terre, que l'on enlève de temps à autre pour observer la marche de l'opération. Si le soufre s'enflammait lorsque l'on découvre le creuset, on s'empresserait de replacer le couvercle et de modérer le feu. C'est aussi pour éviter l'inflammation du soufre qu'il est bon de laisser refroidir légèrement le produit avant de le couler.

Propriétés. — Fraîchement préparé, le sulfure de potasse forme une masse brune, de couleur hépatique, qui attire fortement l'humidité et l'anhydride carbonique de l'air, en dégageant du sulfide hydrique et en prenant une teinte verdâtre. Il possède une faible odeur d'œufs

pourris et une saveur amère, alcaline et sulfureuse. Lorsqu'il a été préparé au moyen de produits purs, il est soluble dans 2 p. d'eau; il ne se dissout pas entièrement dans l'alcool à 90°.

Il faut conserver le sulfure de potasse dans des vases bouchés et cachetés; s'il doit servir à l'usage interne, on le répartit dans des vases de petite contenance. Il se conserve assez bien dans de petits flacons cachetés à la cire.

On prépare un foie de soufre par voie humide, en chauffant à siccité, dans une chaudière de fonte, un mélange de 100 p. de carbonate potassique avec 40 p. de soufre sublimé et 30 p. d'eau (Wittstein).

Essai. — Le foie de soufre potassique doit se dissoudre dans 2 p. d'eau. Si la solution ne s'accomplit que dans 3 p. d'eau, le produit a été chauffé trop fortement et renferme du sulfate.

Le foie de soufre altéré par le contact de l'air, dépose du soufre lorsqu'on le dissout dans l'eau.

Traité par l'acide chlorhydrique en quantité suffisante pour dégager entièrement le sulfide hydrique, puis par l'oxalate ammoniac et l'ammoniac, il ne doit donner qu'un très léger trouble d'oxalate calcique.

Lorsqu'on traite une solution aqueuse de 5 g. de foie de soufre par une solution de 4 g. de sulfate cuivrique, que l'on agite et que l'on filtre après quelque temps, le liquide filtré ne doit pas précipiter par l'addition de sulfide hydrique.

Si le foie de soufre ne contenait plus assez de sulfure (celui-ci s'étant transformé en sulfate), il resterait en solution du sulfate cuivrique qui serait précipité par le sulfide hydrique, à l'état de sulfure de cuivre, noir.

Usages. — On emploie le foie de soufre à l'intérieur dans les maladies de la peau, dans les empoisonnements chroniques par les composés métalliques (en pilules, avec l'argile comme excipient, les extraits contenant souvent des acides). 0,5 g. constituent une dose déjà très forte. A l'extérieur, il est usité en bains et en lotions (30—40—50 g. pour un bain), contre les maladies de la peau.

Antidote. — L'oxyde de fer sucré, mélangé de magnésie calcinée, ingéré à forte dose — ou bien une solution étendue, sucrée, de chlorure de chaux.

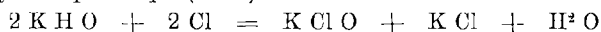
Combinaisons du potassium avec les acides oxygénés.

Hypochlorite potassique, K Cl O.

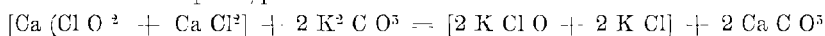
Kali hypochloricum.

L'hypochlorite potassique n'est connu qu'en solution aqueuse. Une solution, dans le rapport de 1 molécule de chlorure pour 1 molécule d'hypochlorite potassique, est employée au blanchiment des toiles, c'est l'eau de Javelle, *liquor kali chlorati, hypochloris kalicus solutus.*

On prépare l'eau de Javelle en saturant de gaz chlore une solution diluée, froide, d'hydrate potassique (1 : 10).



On l'obtient encore par double décomposition en traitant une solution, dans 100 p. d'eau, de 20 p. de chlorure de chaux désinfectant (renfermant 25 % de chlore actif), par une autre solution de 13,75 p. de carbonate potassique dans 500 p. d'eau. On laisse reposer, puis on filtre :



Par contre, si l'on fait arriver le chlore dans une solution froide de carbonate potassique, on obtient une liqueur renfermant du chlorure potassique et de l'acide hypochloreux :



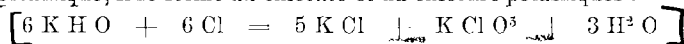
L'eau de Javelle est remplacée dans les pharmacopées par la liqueur sodique correspondante ou liqueur de Labarraque.

Chlorate potassique, $\text{KClO}^3 = 122,5$

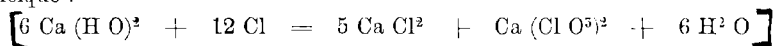
Kali chloricum, Kali oxymuriaticum.

Historique. — Le chlorate potassique a été découvert par Berthollet, en 1786. Gay Lussac étudia ses propriétés.

Préparation. — L'industrie fournit actuellement tout le chlorate potassique employé en pharmacie. On sature de gaz chlore une solution bouillante d'hydrate potassique; il se forme du chlorate et du chlorure potassiques :



Par refroidissement, la plus grande partie du chlorate cristallise; on recueille les cristaux et on les purifie par des cristallisations successives; le chlorure potassique reste dans les eaux-mères. D'un autre côté, on a préparé au moyen d'un lait de chaux bouillant et du gaz chlore, une solution de chlorure et de chlorate calcique :



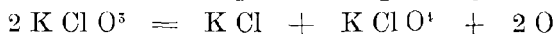
Cette dernière solution, filtrée, est évaporée avec la solution de chlorure potassique obtenue comme résidu dans la première phase de la préparation, puis abandonnée à la cristallisation. Il se forme, par double décomposition, du chlorate potassique qui cristallise, et du chlorure calcique très soluble qui reste dans les eaux-mères :



On purifie le produit par solution et cristallisation. Pour l'usage pharmaceutique, on peut purifier le chlorate potassique du commerce en le dissolvant dans 3—4 p. d'eau bouillante. On fait cristalliser par refroidissement, on rassemble les cristaux sur un entonnoir, on les égoutte, puis on les lave avec un peu d'eau froide jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus qu'un trouble insignifiant par la solution de nitrate argentique. On sèche entre des feuilles de papier à filtrer.

Propriétés. — Le chlorate potassique est solide, incolore, inodore; il possède une saveur salée, fraîche; il cristallise en tables ou en lamelles rhomboïdales, à éclat nacré. Il est soluble dans 16—17 p. d'eau à la température ordinaire et dans 1,7 p. d'eau bouillante, il est peu soluble dans l'alcool. Sa pes. spéc. est de 2,35. Il fuse sur les charbons ardents.

Mélangé aux substances réductrices (sucre, hypophosphites, etc.), il détonne vivement. Il entre en fusion à 334°. Vers 352°, il se décompose en oxygène, en chlorure et en perchlorate potassique :



Lorsqu'on élève la température davantage, le perchlorate potassique se décompose lui-même en chlorure potassique et oxygène :



Le chlorate potassique dégage déjà de l'oxygène à la température de 260—270°, lorsqu'il est mélangé avec du peroxyde de manganèse, du peroxyde de plomb ou de l'oxyde de cuivre. Lorsqu'on le traite par l'acide chlorhydrique, il donne du chlore et de l'anhydride hypochloreux : ClO^2 . L'acide sulfurique concentré le décompose violemment en mettant en liberté de l'anhydride hypochloreux. Il enflamme le phosphore, sous l'eau, quand on le traite par l'acide sulfurique concentré.

Lorsqu'on ajoute à 2 gouttes d'une solution de chlorate potassique un peu de sulfate d'aniline et d'acide sulfurique concentré, il se produit une magnifique coloration violette.

Essai. — Le chlorate potassique dégage du chlore lorsqu'on le chauffe avec l'acide chlorhydrique. Sa solution aqueuse dépose un précipité blanc cristallin, lorsqu'on l'additionne d'acide tartrique en excès.

La solution de chlorate potassique (1 : 20) ne doit pas se troubler lorsqu'on la traite par la solution de nitrate argentique — absence de chlorure potassique ou calcique —.

Cette même solution ne doit pas précipiter par l'oxalate ammonique — absence de sels calciques —.

Le sulfide hydrique ne doit ni la colorer ni la précipiter — absence de métaux.

Enfin le chlorate potassique renferme parfois du nitrate de la même base, que l'on décele en incinérant 2 g. de chlorate dans un creuset couvert; le résidu doit être entièrement soluble dans l'eau, et la liqueur ainsi obtenue ne doit pas être alcaline — absence d'hydrate potassique, formé par la décomposition du nitrate.

Si l'on voulait doser le chlorure potassique qui est parfois contenu en grande quantité dans le chlorate, on traiterait 2 g. du produit séché et pulvérisé par 20 c.c. d'alcool à 68 %, on ferait macérer $\frac{1}{2}$ heure à la température ordinaire en agitant souvent, on filtrerait, on laverait le résidu sur le filtre au moyen de 10 c.c. du même alcool. Le filtrat évaporé donne la quantité de chlorure potassique contenue dans le chlorate.

Usages. — Le chlorate potassique est employé dans le scorbut, la diphtérie, les maladies de la gorge en général, à la dose de 0,1—0,2—0,3 g. plusieurs fois par jour. C'est un médicament actif qui a déjà produit de nombreux empoisonnements.

Sa dose maxima paraît devoir être fixée à 0,5 g. en une fois et à 4 g. en un jour. Il est souvent employé à l'extérieur en gargarismes.

Il faut éviter de le pulvériser avec des corps combustibles, charbon, soufre, sulfures métalliques, sucre, résines, ami-

don, phosphore. Certains d'entre ces mélanges peuvent être accomplis au moyen d'une barbe de plume. En solution neutre, le chlorate potassique peut être mélangé avec l'iodure potassique, sans qu'il se produise de décomposition.

Bromate potassique : KBrO_3 . On obtient ce sel en ajoutant du brome à une solution concentrée d'hydrate potassique, jusqu'à saturation; il se forme du bromure et du bromate potassiques, en même temps la liqueur s'échauffe fortement. Lorsqu'elle se refroidit, elle abandonne des cristaux de bromate potassique que l'on purifie par des cristallisations successives. Le bromure, très soluble, reste dans les eaux-mères.

Le bromate potassique est incolore; il cristallise en aiguilles ou en tablettes hexagonales. Il se dissout dans 17,5 p. d'eau à la température de 17° . Lorsqu'on le chauffe à 350° , il dégage de l'oxygène. La pharmacopée germanique emploie une solution normale-centième de bromate potassique (renfermant 1,667 g. de KBrO_3 par litre), conjointement avec une solution normale-vingtième de bromure potassique (renfermant 5,94 g. de KBr par litre), pour doser le phénol. Le brome mis en liberté en présence de l'acide sulfurique, par les deux liqueurs titrées, transforme le phénol en tribromophénol. On se sert comme indicateur, d'empois d'amidon tenant en solution un peu d'iodure de zinc.

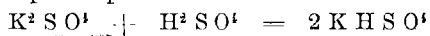
Sulfate acide de potassium, $\text{KHSO}_4 = 136$.

Bisulfate potassique.

Kali bisulfuricum, kalium bisulfuricum, kali sulfuricum acidum.

Le sulfate acide de potassium existe à l'état naturel à Miseno, près de Naples (misénite).

On l'obtenait autrefois comme produit accessoire de la préparation de l'acide nitrique. On le prépare généralement aujourd'hui en chauffant 13 p. de sulfate potassique neutre, avec 8 p. d'acide sulfurique concentré. Par le refroidissement, le sulfate potassique cristallise en octaèdres orthorhombiques :



Propriétés. — Le bisulfate potassique se présente sous forme de cristaux ou sous celle d'une masse cristalline. Il est soluble dans 2 p. d'eau froide, et dans la moitié de son poids d'eau bouillante. L'alcool décompose sa solution aqueuse en sulfate neutre, qui se précipite, et en acide sulfurique, qui se dissout dans l'alcool. Le bisulfate potassique entre en fusion à 197° ; à une température supérieure, il perd de l'eau et se transforme en pyrosulfate : $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$; à 600° , ce dernier se décompose en anhydride sulfurique et en sulfate neutre de potassium. C'est sur cette décomposition qu'est basé l'emploi du bisulfate potassique pour désagréger certains minéraux.

Usages. — Le bisulfate potassique est un laxatif léger; on l'a employé au lieu d'acide tartrique, pour préparer les poudres aéro-phores.

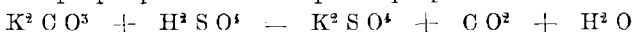
Sulfate potassique, $K^2SO^4 = 174$.

Kali sulfuricum, kalium sulfuricum, tartarus vitriolatus, sal polychrestum Glaseri.

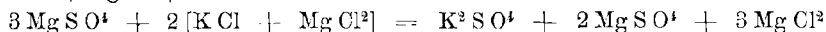
Historique. — Il paraît avoir été connu d'Isaac Hollandus (xiv^e siècle). Oswald Croll le désigna (1608) sous le nom de *specificum purgans Paracelsi* et de *tartarus vitriolatus*. Glaser, qui le prépara au moyen du soufre et du salpêtre, l'appela *sal polychrestum*.

État naturel. — Le sulfate potassique se rencontre en cristaux aiguillés ou en croûtes cristallines, sur les laves du Vésuve (glasérite, arcanite); il existe dans beaucoup de sources minérales et dans les eaux de la mer. Les mines de Stassfurt contiennent de grandes quantités de polyhalite, sulfate de potassium, de calcium et de magnésium : $2CaSO^4 + MgSO^4 + K^2SO^4 + H^2O$. Les cendres de varechs renferment du sulfate potassique.

Préparation. — On peut obtenir le sulfate potassique pur, en neutralisant l'acide sulfurique pur par le carbonate potassique pur :



A Stassfurt, on traite la kiesérite : $MgSO^4 + H^2O$, par la carnallite : $KCl + MgCl^2 + 6H^2O$:



Enfin, on obtient le sulfate potassique comme produit accessoire de diverses opérations industrielles, par exemple, de la préparation de l'acide nitrique, au moyen du nitrate potassique :



Depuis la substitution du nitrate sodique au salpêtre, dans cette préparation, cette source de sulfate potassique est presque tarie.

En France, les cendres de varechs fournissent annuellement 300 000 kilogrammes de sulfate potassique.

En pharmacie, on purifie le sulfate potassique du commerce, en le dissolvant dans l'eau bouillante et en le faisant cristalliser par refroidissement. Le produit que fournit la droguerie est généralement très pur; il existe toutefois dans le commerce un sulfate impur qui renferme du sulfate sodique, des chlorures potassique et sodique, et parfois des sels magnésiques. Ce produit doit être purifié par des solutions et des cristallisations successives. S'il renfermait du sulfate magnésique, on ajouterait à la solution bouillante, un peu de carbonate potassique qui le précipite à l'état de carbonate; on filtre ensuite rapidement, et l'on fait cristalliser en rejetant les dernières eaux-mères qui renferment le sulfate sodique, les chlorures, etc. On recueille les cristaux, on les lave avec un peu d'eau distillée et on les sèche à l'étuve.

Propriétés. — Le sulfate potassique est anhydre, solide, blanc, inodore; il possède une saveur salée-amère, il cristallise en prismes rhombiques. La pes. spéc. des cristaux est de 2,645 à 16°. Le sulfate potassique est soluble dans 9—10 p. d'eau froide et dans 4 p. d'eau bouillante. 100 p. d'eau dissolvent : à 0°, 8,45 p.; à 15°, 10,3 p.; à 100°, 26 p. de sulfate potassique. Il est insoluble dans l'alcool. Quand on les chauffe, ses cristaux crépissent (eau d'interposition); ils fondent au rouge vif; bien que le sel soit très fixe, il s'en volatilise de petites

quantités, lorsqu'on le maintient longtemps à la chaleur de fusion dans un creuset en platine.

Essai. — Les cristaux doivent être incolores, secs; ils se dissolvent dans 9—10 p. d'eau en donnant une solution limpide.

La solution de sulfate potassique (1:10) doit posséder une réaction neutre; elle ne doit se troubler, ni par le sulfide hydrique, ni par le sulfhydrate ammoniac — absence de métaux —, ni par la solution nitrique de nitrate argentique — absence de chlorure potassique —, ni par la solution de carbonate potassique — absence de sels magnésiques —.

La poudre de sulfate potassique, rendue humide par l'acide chlorhydrique dilué, ne doit pas changer de couleur lorsqu'on la traite par le sulfide hydrique. Elle jaunirait si le produit renfermait de l'arsenic (arséniate). Cette altération a déjà été rencontrée.

Le sulfate potassique doit être exempt de sulfate sodique. On reconnaîtrait ce dernier à la coloration qu'il communique à la flamme, ou par le pyroantimoniate potassique, ou bien encore en précipitant le potassium par le chlorure platinique, puis l'excès de ce réactif par le sulfide hydrique. La liqueur filtrée renferme le sel sodique.

Usages. — On emploie le sulfate potassique comme purgatif léger et rafraîchissant. A forte dose, il trouble la digestion. Une dose de 15—30 g. peut donner la mort.

Nitrite potassique: KNO^2 , *kali nitrosum*. Le nitrite potassique constitue une masse saline déliquescence; il cristallise difficilement. Le commerce le fournit aussi en bâtons coulés dans une lingotière, semblables, comme aspect, aux bâtons d'hydrate potassique fondu.

On obtient le nitrite potassique en chauffant dans un creuset de fer un mélange de 1 p. de nitrate potassique et de 2 p. de plomb pulvérisé :



On reprend la masse par l'eau distillée, on traite la solution par l'anhydride carbonique pour en précipiter le plomb, on la filtre, puis on la concentre; il se dépose une masse cristalline que l'on recueille et que l'on sèche.

On obtient encore le nitrite potassique en chauffant, dans un creuset, du nitrate potassique mélangé de cuivre en poudre ou d'amidon desséché.

Le nitrite potassique n'est employé que comme réactif.

Nitrate potassique, $\text{KNO}^3 = 101$.

Nitre, salpêtre.

Kali nitricum, kalium nitricum, nitrum.

Historique. — Le nitrate potassique est déjà mentionné dans les écrits du chimiste arabe Geber (viii^e siècle). Roger Bacon, au xiii^e siècle, décrivit plusieurs de ses propriétés; ce fut surtout Lemery (1717) qui l'étudia.

État naturel. — Le nitrate potassique est très répandu dans la nature, accompagné d'autres nitrates, notamment de nitrate calcique. Dans certaines contrées chaudes, dans l'Inde, dans l'Égypte, le sol en contient de si grandes quantités que le nitre vient former des efflorescences à la surface; c'est le salpêtre naturel. Il est produit par

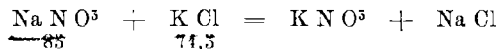
l'oxydation des matières ammoniacales, provenant de la décomposition de substances organiques azotées. Le nitrate potassique se forme de la même manière, dans la terre végétale, aux dépens des engrais servant à la fumure. En général, il se forme du nitre partout où l'oxygène et l'azote se trouvent en présence des bases alcalines ou alcalino-terreuses, à une température assez élevée. Ainsi, Dumas a prouvé qu'il se formait du nitrate potassique lorsqu'on dirigeait un courant de gaz ammoniac humide sur un fragment de craie imbibé de carbonate potassique et chauffé à la température de 80—100°.

Préparation. — Dans les pays chauds, on obtient un peu de salpêtre par le lessivage des terres qui en renferment. Autrefois, on le préparait dans des nitrières artificielles; on disposait des couches alternatives de substances azotées (fumier, déchets d'animaux, etc.) et de terre renfermant de la chaux et mélangée avec des cendres de bois; on formait de cette façon des amas peu tassés que l'on abandonnait à l'air libre, à l'abri de la pluie; on maintenait la masse humide en l'arrosant de temps à autre avec des urines, du purin ou même de l'eau pure, lorsque les liquides ammoniacaux faisaient défaut. En présence des bases, l'ammoniaque se transformait en nitrate; après 2—3 ans, la nitrification étant terminée, on lessivait les amas et l'on obtenait une solution de nitrates potassique, calcique et magnésique, que l'on additionnait de carbonate potassique; il se formait du nitrate potassique et des carbonates alcalino-terreux et terreux qui se précipitaient :



On évaporait la solution de nitrate potassique et on la faisait cristalliser. Le salpêtre ainsi préparé était raffiné, c'est-à-dire débarrassé par des cristallisations successives, des chlorures et des sulfates alcalins qu'il renfermait.

Actuellement on ne prépare plus guère le nitre que par la transformation du nitrate sodique, salpêtre du Chili, de l'Amérique du Sud. Lorsqu'on mélange deux solutions saturées à chaud de nitrate sodique et de chlorure potassique, il se forme du nitrate potassique et du chlorure sodique :



La décomposition repose sur la différence de solubilité des quatre sels, à chaud et à froid; ainsi :

à 15°, 100 p. d'eau dissolvent	25,0 p. de nitrate potassique.
" " "	86,3 p. de nitrate sodique.
" " "	33,4 p. de chlorure potassique.
" " "	36,0 p. de chlorure sodique.
à 100°, " "	247,0 p. de nitrate potassique.
" " "	168,2 p. de nitrate sodique.
" " "	56,6 p. de chlorure potassique.
" " "	39,2 p. de chlorure sodique.

Le nitrate et le chlorure sodiques sont plus solubles à froid que les composés potassiques correspondants; le contraire se présente à la température de 100°; il en résulte que lorsqu'on mélange 2 solutions bouillantes saturées de chlorure potassique et de nitrate sodique, il se précipite du chlorure sodique peu soluble et il se forme une quantité correspondante de nitrate potassique, qui reste en solution. Voici comment s'accomplit l'opération :

On mélange 2 solutions saturées à chaud de nitrate sodique et de chlorure potassique, dans le rapport exprimé par la formule de la réaction (85 p. Na N O^3 pour 74,5 p. K Cl), et l'on évapore la liqueur jusqu'à ce qu'elle possède une pes. spéc. de 1,5; on sépare le chlorure sodique qui s'est précipité, et l'on fait cristal-

liser le nitrate potassique, par refroidissement, en agitant continuellement; on égoutte la masse cristalline, on la lave avec un peu d'eau et on la purifie par des cristallisations successives.

Pour l'usage de la pharmacie, on doit purifier le nitre du commerce de la façon suivante :

On pulvérise grossièrement 1000 p. de nitrate potassique purifié, on les place dans une capsule en porcelaine et on y ajoute 70 p. d'acide nitrique pur, à 1,33 de pes. spéc., diluées de 120 p. d'eau distillée; on remue la masse avec un bâtonnet en verre, de façon à la mélanger convenablement, puis on la dessèche au bain de sable, à l'air libre, sous une bonne cheminée. On la dissout ensuite dans 2000 p. d'eau distillée bouillante et l'on ajoute 15 p. de carbonate potassique pur et sec. On filtre la liqueur bouillante, on l'évapore jusqu'à la moitié de son volume primitif et on la fait cristalliser par le refroidissement. On purifie les cristaux en les dissolvant dans l'eau bouillante et en agitant la solution jusqu'à ce qu'elle soit entièrement refroidie. Si l'on négligeait d'agiter la liqueur, il se formerait de grands cristaux prismatiques, creux, qui emprisonneraient une notable quantité de l'eau-mère.

L'acide nitrique ajouté décompose les chlorures que le salpêtre renferme presque toujours, en dégagant du chlore et des produits nitrés.

On peut obtenir le salpêtre en poudre très fine en précipitant sa solution aqueuse, tiède, par 1 $\frac{1}{2}$ fois son vol. d'alcool. Le produit ainsi préparé est presque entièrement débarrassé du chlorure potassique et du nitrate sodique, qui sont solubles dans l'alcool.

Propriétés. — Le nitrate potassique est anhydre; il cristallise en prismes rhombiques, striés longitudinalement. Il est inodore et possède une saveur fraîche, légèrement amère; les grands cristaux de nitre sont souvent creux dans leur intérieur. A 0°, 100 p. d'eau dissolvent 13,3 p. de nitrate potassique; à 18°, 29,2 p.; à 45°, 74,6 p.; à 100°, 247 p.; à 114,5°, 327 p. Le nitrate potassique est insoluble dans l'alcool. Sa pes. spéc. à 15° est de 2,1. Il entre en fusion à 340°; à une température supérieure, il se décompose en nitrite et en oxygène; enfin, à une température très élevée, il donne de l'oxyde potassique. Presque tous les métaux sont oxydés lorsqu'on les projette dans le nitre en fusion.

Le salpêtre déflagre sur les charbons ardents, surtout lorsqu'il a été mélangé avec un peu de poudre de charbon; de là son emploi dans la fabrication de la poudre à tirer. Cette dernière est un mélange intime de 75 p. de salpêtre, de 11,5 p. de soufre et de 13,5 p. de charbon obtenu de bois légers, tels que le peuplier, le tilleul, l'aune, la bourdaine, etc.

Les produits fournis par la combustion de la poudre sont fixes ou gazeux; au nombre des premiers se trouvent le sulfate, le sulfite, le sulfure et le carbonate potassique; au nombre des seconds, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, l'oxyde de carbone, l'anhydride carbonique et le sulfide hydrique.

Essai. — Le nitrate potassique doit former des prismes allongés, cubien une poudre cristalline blanche, sèche. Il doit se dissoudre dans 4 fois son poids d'eau froide en donnant une solution limpide, neutre aux papiers réactifs. Sa solution aqueuse donne un abondant précipité lorsqu'on la traite par une solution concentrée d'acide tartrique; elle prend une coloration brun noirâtre lorsqu'on l'additionne de solution de sulfate ferreux et d'acide sulfurique concentré.

La solution aqueuse (1 : 20) de nitrate potassique ne doit pas se troubler lorsqu'on l'additionne de nitrate d'argent en solution — absence de chlorure — ; ni lorsqu'on la traite par la solution nitrique de nitrate barytique — absence de sulfate —.

La solution de nitrate potassique, acidulée par une goutte d'acide nitrique, ne doit pas donner de précipité lorsqu'on la sature, d'abord par le sulfide hydrique et ensuite par le sulfhydrate ammoniac — absence de métaux —.

La solution de nitrate potassique ne doit pas donner de précipité lorsqu'on l'additionne de carbonate sodique en solution — absence de sels calciques.

Pour reconnaître une altération par le nitrate sodique, on agite fortement avec de l'alcool le salpêtre polyérisé. L'alcool ne doit pas brûler avec une flamme jaune.

Usages. — Le nitrate potassique est rafraîchissant et diurétique. Il se prescrit à la dose de 0,3—0,6—1 g. en solution diluée, quelques fois par jour. A forte dose, il trouble la digestion; il peut même être toxique à la dose de 10—20 g. Les mucilages et le tannin agissent comme contrepoison.

L'acide orthophosphorique forme avec le potassium trois orthophosphates : $\text{K H}^2\text{P O}^4$, phosphate monobasique, cristallisé en prismes quadratiques, quelques fois en octaèdres; $\text{K}^2\text{H P O}^4$, phosphate bibasique, parfois appelé improprement phosphate neutre, qui cristallise difficilement; enfin, $\text{K}^3\text{P O}^4$, phosphate tripotassique, qui cristallise en aiguilles fines. Aucun de ces sels n'a d'importance au point de vue de la pharmacie.

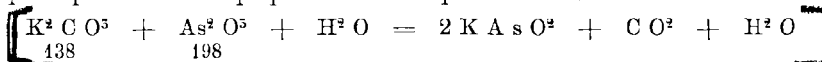
Arsénite potassique en solution, K A s O^2 + Aqua.

Métarsénite potassique en solution. Liqueur arsénicale de Fowler.

Liquor kali arsenicosi. Liqueur arsenicalis Fowleri.

On prépare la solution d'arsénite potassique en faisant bouillir un mélange de 10 p. d'anhydride arsénieux et de 10 p. de carbonate potassique avec 10 p. d'eau jusqu'à ce que la solution soit complète; on ajoute ensuite de l'eau et un alcoolat aromatique pour parfaire 1000 p. La liqueur de Fowler, du codex français, renferme, par kilogramme, 30 g. d'alcoolat de mélisse composé; celle de la pharmacopée germanique, 150 g. du même alcoolat; la solution de la pharmacopée belge (1854), 30 g. d'alcoolat aromatique.

La formule suivante peut être considérée comme un schéma de la réaction qui se produit dans la préparation de la liqueur de Fowler:



Il y a un léger excès d'acide arsénieux en solution.

Lorsqu'on chauffe l'anhydride arsénieux et le carbonate potassique avec une grande quantité d'eau, comme le prescrivent certaines pharmacopées, la solution réclame un temps considérable pour s'effectuer. Par le procédé que nous avons indiqué, elle est accomplie en quelques secondes.

Chaque gramme de liqueur de Fowler renferme un centigramme (0,01 g.) d'anhydride arsénieux combiné.

Usages. — La liqueur de Fowler est employée aux mêmes usages que l'acide arsénieux; sa dose maxima est de dix gouttes (0,5 g.) en une fois. La pharmacopée germanique fixe la dose maxima pour 24 heures, à 40 gouttes (2 g.).

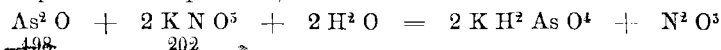
Arséniate potassique, $\text{KH}^3\text{AsO}^4 = 180$.

Arséniate monopotassique. Sel arsénical de Macquer.

Kali arsenicum, arsenias kalicus.

Préparation. — On chauffe dans un creuset de Hesse, un mélange, par parties égales, d'acide arsénieux et de nitrate potassique pulvérisés, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses. On doit éviter de porter la température au delà du rouge sombre.

On reprend le culot par l'eau, on filtre et l'on fait cristalliser :



Propriétés. — L'arséniate monopotassique forme des cristaux volumineux, incolores, qui sont des octaédres à base carrée, d'une densité de 2,83; ils sont inaltérables à l'air. La saveur du sel est acide et sa solution rougit le tournesol.

Usages. — Ils sont analogues à ceux des autres arsénicaux. Dose maxima : cinq milligrammes, 0,005 g. (pharmacopée belge de 1854).

Métantimoniate potassique, KSbO^5 .

Antimoine diaphorétique lavé, oxyde blanc d'antimoine.

Kali stibicum, antimonium diaphoreticum ablotum, stibium oxydatum album.

Préparation. — On fait un mélange intime de 1 p. d'antimoine métallique pur, pulvérisé, et de 3 p. de nitre pur, pulvérisé, et on le projette, par petites portions, dans un creuset de Hesse chauffé au rouge. Lorsque tout le mélange a été introduit, on couvre le creuset et on le maintient au rouge pendant $\frac{1}{2}$ heure environ; on extrait alors, au moyen d'une spatule en fer, la masse pâteuse qu'il renferme, on la porphyrise avec un peu d'eau distillée, lorsqu'elle est refroidie, et on la lave à l'eau froide, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne plus la réaction de l'acide nitrique par le sulfate ferreux et l'acide sulfurique concentré.

Le produit extrait du creuset se compose de métantimoniate, de nitrate et de nitrite potassiques; il constitue l'antimoine diaphorétique non lavé de la médecine vétérinaire.

L'eau froide enlève le nitrate et le nitrite potassiques.

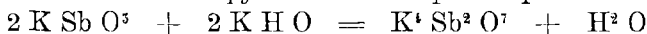
Lorsqu'à l'exemple de la pharmacopée belge de 1854, on fait bouillir pendant plusieurs heures, avec de l'eau, l'antimoine diaphorétique obtenu par le procédé que nous venons de décrire, il se décompose en antimoniate potassique acide, insoluble dans l'eau : $\text{KH}^3\text{SbO}^4 + 1\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$, et en métantimoniate potassique qui entre en solution en absorbant $2\frac{1}{2}$ molécules d'eau : $\text{KSbO}^5 + 2\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$:

$$6\text{KSbO}^5 + 15\text{H}^2\text{O} = 4[\text{KH}^3\text{SbO}^4 + 1\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}] + 2[\text{KSbO}^5 + 2\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}]$$

Dans ce cas, une partie de l'antimoine est perdue sans aucune utilité.

Propriétés. — Le métantimoniate potassique est une poudre blanche, inodore, insipide, qui, par une ébullition prolongée avec

l'eau, forme, comme nous venons de le dire, de l'antimoniade acide, insoluble dans l'eau. Lorsqu'on le fond avec un excès d'hydrate potassique, il se transforme en pyroantimoniade potassique : $K^2Sb^2O^7$.



Ce dernier sel n'est fixe qu'en présence d'un grand excès d'hydrate potassique; l'eau le décompose en pyroantimoniade acide : $K^2H^2Sb^2O^7 + 6 H^2O$, qui se précipite sous forme de poudre grumelleuse cristalline, un peu soluble dans l'eau. La solution de pyroantimoniade acide de potassium produit, dans les solutions neutres ou faiblement alcalines des sels sodiques, un précipité de pyroantimoniade acide de sodium : $Na^2H^2Sb^2O^7 + 6 H^2O$, tout à fait insoluble dans l'eau.

Essai. — L'antimoine diaphorétique doit être blanc; un produit jaune renfermerait du fer ou du plomb.

On place 1 g. du produit en digestion avec une solution ammoniacale de nitrate d'argent; il ne doit pas noircir par suite de la réduction d'argent métallique — absence d'oxyde d'antimoine —.

On traite 1 g. d'antimoine diaphorétique par 2 ou 3 c.c. d'acide sulfurique concentré, puis on fait arriver à la surface du mélange une solution de sulfate ferreux; il ne doit pas se former de coloration brune, même après un certain temps, à la zone de contact des deux liquides — nitrate potassique —.

Usages. — On emploie l'antimoine diaphorétique à la dose de 1—1,5—2 g., comme sudorifique, etc.

Carbonate potassique.

Kali carbonicum.

Historique. — L'emploi du carbonate potassique, sous forme de cendres de végétaux, date des temps les plus reculés. Geber le prépara en incinérant la crème de tartre; Glauber (1654), en faisant déflagrer un mélange de salpêtre et de charbon (*nitrum alkalisatum*), et, plus tard, en faisant déflagrer un mélange de salpêtre et de crème de tartre (*sal tartari*). La composition du carbonate potassique a été déterminée par Black, en 1755.

Le carbonate potassique est l'un des constituants principaux des cendres des végétaux, surtout de celles des végétaux ligneux. Le commerce le fournit sous différents états de pureté : on distingue principalement le carbonate du commerce ou potasse, le carbonate purifié ou potasse purifiée et le carbonate potassique pur.

Carbonate potassique du commerce.

Potasse.

Kali carbonicum crudum, cineres clavellati.

Il existe différents procédés de préparation du carbonate de potasse du commerce; nous allons les passer rapidement en revue.

1° Au moyen des cendres de bois. C'est le procédé employé dans les

contrées où le bois a peu de valeur. Les végétaux renferment, outre un peu de carbonate potassique préexistant, des sels d'acides organiques à base de potassium, qui, par l'incinération, se transforment en carbonate potassique. La quantité de cendres varie considérablement (de 0,4 à 20 %) suivant les végétaux; la quantité de carbonate potassique contenue dans les cendres, varie également de 10 à 30 %; les différentes parties d'une seule plante présentent même sous ce rapport des différences assez importantes.

Suivant Höss, 1000 p. de :

Pin	fournissent	3,4 p. de cendres et	0,45 p. de carbonate potassique.
Hêtre	»	5,8	1,27
Frêne	»	12,2	0,74
Chêne	»	13,5	1,50
Orme	»	25,5	3,90
Saule	»	28,0	2,85
Vigne	»	34,0	5,50
Fougère	»	36,4	4,25
Absinthe	»	97,4	73,00
Fumeterre	»	219,0	79,90

Pour retirer le carbonate potassique des cendres de bois, on incinère des amas d'arbres et d'arbustes; on lessive ensuite les cendres, on clarifie la liqueur en l'abandonnant au repos, puis on l'évapore à siccité dans des chaudières en fer. La potasse obtenue de cette façon est colorée en brun par des substances organiques; elle renferme, en outre, des sels étrangers et une notable quantité d'eau; on élimine l'eau et les matières organiques par la calcination.

Suivant son lieu de provenance, la potasse s'appelle potasse de Russie, d'Illyrie ou d'Amérique.

2° Préparation au moyen des vinasses. Dans la fabrication du sucre de betteraves, on obtient un résidu épuisé de sucre cristallisable, les mélasses. Soumises à la fermentation, puis à la distillation, les mélasses donnent de l'alcool et laissent un résidu liquide, auquel on a donné le nom de vinasses; ce dernier est très riche en sels potassiques; lorsqu'on l'évapore et que l'on calcine le résidu, on obtient une masse saline qui renferme, en moyenne :

Carbonate de potassium	35 %
Sulfate de potassium	5 %
Chlorure de potassium	17 %
Carbonate de sodium	16 %
Matières insolubles	27 %

On lixivie les cendres, puis on concentre les solutions jusqu'à ce qu'elles marquent 40° Baumé; on les abandonne alors au repos; les sels cristallisables : chlorure, sulfate potassique, se déposent; on décante la liqueur et on la concentre plus fortement; le carbonate sodique cristallise. Enfin les dernières solutions-mères sont évaporées à siccité et calcinées.

3° Préparation au moyen du suint. Le suint de la laine renferme des sels potassiques à acides organiques et inorganiques, notamment des stéarates, des oléates, des palmitates, des benzoates, etc., ceux-ci se dissolvent dans l'eau qui a servi au lavage de la laine. On évapore cette eau à siccité; on chauffe le résidu dans des cornues à gaz; on utilise les produits gazeux pour l'éclairage. Le résidu charbonneux, qui renferme environ 30 % de carbonate potassique, est soumis à la lixiviation. Par des cristallisations successives, on débarrasse la liqueur du chlorure et du sulfate potassiques qu'elle renferme, puis on l'évapore et l'on calcine le résidu.

4° Préparation au moyen du chlorure potassique. Potasse minérale. Depuis 1865, on prépare le carbonate potassique par un procédé analogue au procédé Leblanc, pour la préparation de la soude. On transforme le chlorure potassique de la carnallite en sulfate, au moyen de l'acide sulfurique; le sul-

fate est mélangé de carbonate calcaïque et de charbon, puis soumis à la calcination; il se forme du sulfate calcaïque insoluble et du carbonate potassique que l'on enlève par lixiviation; on évapore les solutions et l'on calcine le résidu.

Propriétés. — La potasse brute se présente en fragments plus ou moins secs, ou en une masse grumeleuse, blanche, grisâtre, quelquefois rougeâtre par suite d'un contenu en sels de fer et de manganèse. Les quantités de carbonate potassique pur qu'elle renferme sont très variables; elle contient des matières insolubles, du chlorure, du sulfate, du silicate potassique, du carbonate sodique et d'autres sels. Les bonnes potasses d'Amérique et la potasse d'Illyrie renferment souvent 80 % et davantage de carbonate potassique.

La pharmacopée germanique exige que la potasse renferme au minimum 90 % de carbonate potassique.

Essai. — Une bonne potasse du commerce doit être blanche, sèche; elle doit se dissoudre dans son poids d'eau, en ne laissant qu'un très petit résidu.

Lorsqu'on introduit dans la flamme obscure, au moyen d'un fil de platine, un peu de potasse pulvérisée, la flamme doit se colorer en violet; tout au plus, peut-elle prendre pendant quelques instants une coloration jaune — absence de quantités trop considérables de carbonate sodique —.

On détermine le contenu en eau de la potasse du commerce, en soumettant à la calcination une quantité exactement pesée du produit (10 g. par exemple); on laisse refroidir dans l'exsiccateur, puis on pèse de nouveau; par différence, on obtient la quantité d'eau qui s'est dégagée.

L'essai le plus important du carbonate de potasse du commerce est relatif à la détermination de son contenu en carbonate potassique : K^2CO_3 ; on peut doser ce carbonate au moyen du petit appareil de Geissler, figuré à la page 161; d'ordinaire, cependant, on le dose volumétriquement.

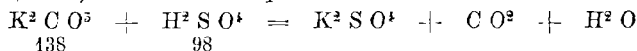
On peut accomplir le dosage au moyen de la solution d'acide sulfurique que nous avons employée au titrage de l'ammoniaque (voyez p. 84) et de la solution d'hydrate barytique, dont la préparation est donnée à la page 23.

On pulvérise une assez grande quantité de potasse, prise dans toute la masse, et l'on en pèse exactement 20 g., que l'on introduit avec un peu d'eau dans un ballon jaugé à un litre; on agite; quand la solution est achevée, on complète le litre de liqueur au moyen d'eau distillée et l'on agite de nouveau. Si la liqueur est trouble, on la laisse déposer, puis on en prélève 50 c.c. au moyen d'une pipette ou d'une burette graduée; ces 50 c.c. répondent à 1 g. de potasse en solution. On les introduit dans un petit matras et, après avoir ajouté un peu de solution de tournesol, on fait arriver, d'une burette graduée, un excès de solution sulfurique titrée; on fait bouillir pendant quelques minutes la liqueur colorée en rouge pelure d'oignon, pour chasser entièrement l'anhydride carbonique, puis on détermine l'excès ajouté de solution sulfurique au moyen de la liqueur barytique.

Admettons que nous ayons ajouté 20,9 c.c. de liqueur sulfurique, pour obtenir la coloration rouge franche, et que nous ayons employé ensuite 29,7 c.c. de liqueur barytique pour fixer l'excès d'acide et ramener la couleur de la solution au rouge violet. En reprenant les chiffres que nous avons donnés (page 85), 6,6 c.c. de liqueur barytique neutralisent l'acide contenu dans 1 c.c. de liqueur sulfurique; par conséquent, les 29,7 c.c. de liqueur barytique ont neutralisé

$\frac{29,7}{6,6} = 4,5$ c.c. d'acide titré. En soustrayant ce nombre du nombre total de c.c. d'acide employé d'abord, nous voyons que 16,4 c.c. (20,9—4,5) de liqueur acide ont neutralisé tout le carbonate contenu dans les 50 c.c. de solution de potasse que nous avons employés à l'essai.

Or, 1 c.c. d'acide titré renferme, d'après l'hypothèse admise (page 85), 0,04005 g. d'acide sulfurique : H^2SO^4 ; donc, 16,4 c.c. renfermeront 0,65682 g. ($16,4 \times 0,04005$) de cet acide. D'après la formule de la réaction :



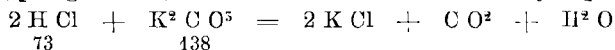
98 p. d'acide sulfurique neutralisent 138 p. de carbonate potassique. Par conséquent, 0,65682 g. de cet acide neutraliseront 0,9249 g. de carbonate. En effet :

$$98 : 138 = 0,65682 : 0,9249$$

Ainsi 1 g. de la potasse soumise à l'essai (50 c.c. de liqueur) contient 0,9249 g. de carbonate K^2CO^3 ; en d'autres termes, la potasse renferme 92,5 % environ de carbonate.

On peut titrer directement la solution de carbonate, en ajoutant de la liqueur sulfurique jusqu'à ce que le tournesol passe du bleu au violet, mais il est alors indispensable de maintenir la liqueur bouillante pendant tout l'essai, afin d'expulser l'acide carbonique qui rougit aussi le tournesol.

La pharmacopée germanique titre directement la potasse au moyen d'une solution normale d'acide chlorhydrique (renfermant par litre 36,5 g. d'acide HCl. 18,8 c.c. de cette liqueur neutralisent 1 g. de carbonate sodique fraîchement calciné). Ainsi que nous l'avons dit, cette même pharmacopée exige que la potasse du commerce renferme au moins 90 % de carbonate, c'est-à-dire qu'elle neutralise, par gramme, 13 c.c. au moins de solution chlorhydrique normale :



D'après cette formule, 73 p. d'acide chlorhydrique neutralisent 138 g. de carbonate potassique; par conséquent, 1 litre de solution acide normale, renfermant 36,5 g. d'acide HCl, neutralise 69 g. de carbonate potassique, et 0,9 g. de carbonate seront neutralisés par 13,04 c.c. de solution chlorhydrique. En effet :

$$69 : 1000 = 0,9 : 13,04$$

Pour les autres essais du carbonate potassique, voyez ci-dessous.

Carbonate potassique dépuré.

Potasse préparée.

Kali carbonicum depuratum.

Le carbonate potassique dépuré se présente sous forme de poudre grossière ou de granulations blanches, hygroscopiques, à réaction alcaline; il donne avec son poids d'eau une solution presque limpide. Il renferme toujours de l'humidité, des traces de sulfate et de silicate et de fortes traces de chlorure potassique.

Préparation. — On traite le carbonate de potasse du commerce par un poids d'eau distillée égal au sien; on laisse le mélange en contact pendant un jour, en remuant souvent. On abandonne au repos pendant une nouvelle journée, puis on filtre à travers une étamine serrée en toile blanche. Le liquide limpide, obtenu par la filtration, est évaporé à siccité dans une chaudière en fer; on a soin d'agiter continuellement pendant l'évaporation. On introduit le produit, encore chaud, dans des flacons chauffés.

L'eau en petite quantité dissout le carbonate potassique, en même temps qu'un peu de chlorure et de silicate potassique. Le sulfate, presque insoluble dans une solution concentrée de carbonate potassique, demeure dans le résidu. Pour éliminer le silicate, on peut ajouter à la solution un peu de carbonate ammo-

nique, puis évaporer à siccité et reprendre par l'eau. La silice est précipitée à l'état insoluble par l'acide carbonique du carbonate et par l'évaporation à siccité.

Autrefois, on préparait le carbonate dépuré en remplissant de carbonate du commerce un entonnoir reposant sur un flacon; le tout était placé dans un endroit humide (cave). Le carbonate absorbait lentement l'humidité et laissait écouler dans le flacon un liquide oléagineux (huile de tartre par défaillance), que l'on évaporait à siccité.

Essai. — Les altérations du carbonate dépuré sont les mêmes que celles du carbonate potassique du commerce; elles y existent seulement en quantité moins considérable. La solution sursaturée par l'acide chlorhydrique ne doit pas être modifiée quand on la traite par le sulfide hydrique; elle ne doit donner qu'un trouble très faible par l'addition de chlorure barytique en solution. Les autres altérations se recherchent de la façon indiquée ci-dessous.

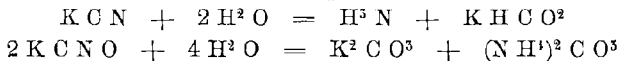
Usages. — On emploie le carbonate potassique dépuré, en bains, en pommades, en clystères, en lotions, en injections, etc.

Carbonate potassique pur, $K^2CO^3 = 138$.

Kali carbonicum purum, Kali carbonicum e tartaro, sal tartari.

Le carbonate potassique pur est une poudre granuleuse, amorphe, anhydre, d'un blanc brillant, à saveur de lessive, qui attire avec avidité l'humidité de l'air. Sa pes. spéc. est de 2,264. Il se dissout dans son poids d'eau, en donnant une solution limpide, fortement alcaline, qui dégage de l'anhydride carbonique lorsqu'on la traite par un acide. Il est insoluble dans l'alcool. Il entre en fusion au rouge vif; il se volatilise au rouge blanc intense. Il peut cristalliser d'une solution aqueuse concentrée, avec $1\frac{1}{2}$ molécule d'eau : $K^2CO^3 + 1\frac{1}{2}H^2O$. Les cristaux ainsi obtenus sont des prismes monocliniques.

Préparation. — 1° On fait un mélange intime de 2 p. de bitartrate et de 1 p. de nitrate potassique, on le dessèche et on le façonne en cône dans une chaudière en fer. On enflamme la partie supérieure du cône; la masse déflagre lentement de haut en bas. On calcine le résidu pendant quelque temps pour décomposer de petites quantités de nitrate, de cyanure, de cyanate potassique et de sels ammoniacaux qui se sont produits pendant la déflagration. On laisse refroidir la masse, on la reprend par $1\frac{1}{2}$ fois son poids d'eau distillée, on laisse déposer, on filtre, on évapore à siccité le liquide filtré et l'on calcine légèrement le résidu. L'évaporation doit se faire dans une capsule en argent ou, à défaut de celle-ci, dans une capsule en porcelaine; en tout cas, on doit éviter d'employer un vase en fer, attendu que le produit peut encore renfermer de petites quantités de cyanure potassique qui, au contact du fer, donneraient du ferro-cyanure potassique. Au contraire, lorsqu'on chauffe le carbonate dans une capsule en argent ou en porcelaine, le cyanure potassique est décomposé en ammoniaque et en formiate potassiques et le cyanate, en carbonates potassique et ammoniac :



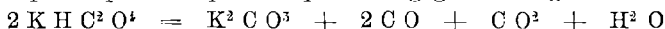
Par la calcination, le formiate se décompose en carbonate potassique, en oxyde de carbone et en hydrogène.

Dans la déflagration, le carbone de l'acide tartrique est transformé par l'oxygène de l'acide nitrique en anhydride carbonique; une partie de cet anhydride

s'unit au potassium du bitartrate et à celui du nitrate; une autre partie se dégage en même temps que l'eau et les produits nitrés provenant de la décomposition du nitrate.

Il est bon que la crème de tartre soit en léger excès, afin d'éviter la formation de nitrite potassique, qui aurait lieu si le nitrate était employé en trop grande quantité.

2^o Un procédé facile de préparation du carbonate potassique pur consiste à décomposer par la chaleur l'oxalate acide de potassium : KHC^2O^4 . L'opération s'accomplit dans un vase en fer ou en porcelaine; elle consiste à calciner le bioxalate jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de dégagement de gaz :

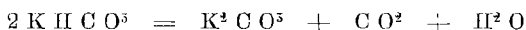


Le carbonate ainsi obtenu possède souvent une teinte grisâtre produite par la présence d'un peu de charbon; on doit le dissoudre dans l'eau, filtrer la liqueur et l'évaporer à siccité.

Le bioxalate potassique s'obtient facilement pur par des cristallisations successives, on doit cependant s'assurer au moyen des solutions argentique et barytique, qu'il ne renferme pas de chlorure ni de sulfate.

3^o On prépare également le carbonate potassique pur par cristallisation, en dissolvant du carbonate dépuré ou bi-dépuré dans un poids d'eau égal au sien, en filtrant la liqueur après déposition et en l'évaporant à pellicule. Par le refroidissement, le sulfate et le chlorure potassiques que renfermait encore le carbonate se déposent; on décante la solution-mère et on l'expose au froid de l'hiver; il ne tarde pas à se former des cristaux allongés, monocliniques, de carbonate potassique renfermant $1 \frac{1}{2}$ molécule d'eau. On recueille les cristaux, on les lave avec un peu d'eau glacée, puis on les chauffe dans une capsule en argent ou en porcelaine pour les débarrasser de leur eau de cristallisation.

4^o Le procédé le plus commode de préparation du carbonate potassique consiste à décomposer le bicarbonate potassique que l'on rencontre dans le commerce à l'état de pureté, soit par la chaleur directe, soit en faisant bouillir sa solution aqueuse, jusqu'à ce qu'elle ne dégage plus d'anhydride carbonique; on l'évapore ensuite à siccité :



Essai. — Le carbonate potassique pur doit se dissoudre dans un poids d'eau égal au sien, en donnant une solution limpide.

La solution aqueuse de carbonate potassique (1 : 20) ne doit pas être modifiée par addition de sulfate ammoniac — absence de fer, de zinc, etc. —, ni par addition de solution de carbonate ammoniac — absence d'ammoniac.

Lorsqu'on traite la solution de carbonate potassique (1 : 20) par une assez grande quantité de solution de nitrate d'argent, il se forme un précipité blanc, très légèrement jaunâtre. Si le précipité était d'un blanc pur, le carbonate renfermerait probablement du bicarbonate; un précipité coloré serait indice de sulfure. On chauffe le tube en le plongeant dans l'eau bouillante; le précipité ne doit pas se colorer en gris, ni en brun, ni en noir — absence de sulfure, de sulfite et d'hyposulfite —.

On traite la solution de carbonate (1 : 20) par quelques gouttes de solution de sulfate ferreux et 5—6 gouttes de solution de chlorure ferrique, on agite, puis on sursature avec précaution la liqueur par l'acide chlorhydrique; il ne doit pas se manifester de coloration bleue, ni immédiatement, ni après que l'on a chauffé la liqueur — cyanure potassique —.

On neutralise avec précaution 1 g. du sel par 3—4 c.c. d'acide sulfurique dilué, puis on ajoute quelques c.c. de solution de sulfate ferreux, et l'on fait arriver le long des parois du tube dans lequel s'opère la réaction de l'acide sulfurique concentré. Il ne doit pas se former de zone brune à la surface de contact des deux liquides — absence de nitrate et de nitrite —.

Hager décèle ces deux dernières altérations de la façon suivante : il introduit dans un tube à réaction assez court 1 g. de carbonate, qu'il neutralise par 3—4 c.c. d'acide sulfurique dilué, puis il ajoute 2 c.c. d'acide sulfurique concentré et 1 grain de chlorure sodique; il ferme ensuite le tube au moyen d'un petit cornet de papier à filtrer dont la pointe, dirigée vers l'intérieur du tube, a été mouillée d'une solution d'empois d'amidon renfermant un peu d'iode potassique. Si l'extrémité du cornet devenait bleue ou brunâtre, soit immédiatement, soit après que l'on a chauffé modérément le tube, le carbonate renfermerait du nitrate ou du nitrite. L'acide sulfurique décompose le chlorure sodique et le nitrate en mettant en liberté de l'acide chlorhydrique et de l'acide nitrique; ces deux acides en réagissant l'un sur l'autre, donnent du chlore et des produits nitrés qui, en déplaçant l'iode de l'iode potassique, amènent la coloration du cornet de papier.

On sursature une solution de carbonate potassique (1 : 20) par l'acide acétique et on la divise en six portions; la première ne doit pas être modifiée par le sulfure hydrique. Un trouble blanchâtre indiquerait le zinc ou un sulfite ou un hyposulfite (dans ces deux derniers cas, précipitation de soufre). Un précipité de couleur foncée ou noire indiquerait le cuivre ou le plomb.

La deuxième portion ne doit pas donner de précipité par la solution de chlorure barytique— absence de sulfate —. La troisième portion, additionnée de quelques gouttes d'acide nitrique et de solution de nitrate d'argent, ne doit pas devenir opalescente dans la première minute qui suit l'institution de l'expérience — absence de chlorure —.

Une quatrième portion de la solution acétique ne doit pas donner de précipité jaune lorsqu'on la traite par la liqueur molybdique— absence de phosphate —.

Une cinquième portion de la solution acétique, additionnée d'ammoniaque et de sulfate magnésique, ne doit pas donner de précipité blanc cristallin — absence de phosphate —. On laisse déposer le phosphate ammoniaco-magnésique, on filtre la liqueur et on l'additionne d'oxalate ammoniac en solution; un précipité blanc, cristallin, décelerait les combinaisons calciques.

Une sixième portion de la solution acétique, additionnée d'ammoniaque et de phosphate sodique, donnerait un précipité de phosphate ammoniaco-magnésique, si le carbonate renfermait des sels magnésiques.

Hydrate potassique libre. On pulvérise 1 g. de carbonate avec 2,5 g. de chlorure barytique cristallisé, puis on ajoute 20 c.c. d'eau distillée, on agite et on filtre. En l'absence d'hydrate potassique, la liqueur filtrée est neutre au papier réactif.

Silicate potassique. On dissout 5 g. de carbonate potassique dans un peu d'eau, on sursature la liqueur par l'acide chlorhydrique, puis on l'évapore à siccité dans un creuset en platine; on reprend le résidu par de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique; la solution doit être limpide; des flocons en suspension indiqueraient l'acide silicique.

Sels sodiques. Une petite quantité de carbonate potassique, transportée dans la flamme obscure, au moyen d'un fil de platine, ne doit pas lui communiquer une coloration jaune persistante; si la coloration jaune se manifeste, elle doit disparaître rapidement pour faire place à la coloration violette des sels potassiques.

On peut encore déceler le sodium de la façon suivante (Hager) : on traite 0,3 g. environ de carbonate potassique par 20—22 gouttes d'acide formique à 25 %. Lorsque le dégagement d'anhydride carbonique est terminé, on ajoute 3,5—4 c.c. d'alcool absolu et l'on agite; la solution reste limpide, lorsque le carbonate est pur; elle est trouble, lorsqu'il renferme plus de 3 % de carbonate sodique. On place 12 gouttes de liquide sur un porte-objet et on les évapore à une chaleur très modérée, au-dessus de la cheminée d'une petite lampe à pétrole, par exemple; lorsque le sel potassique est pur, un peu avant que le liquide ne se prenne en cristaux, le porte-objet présente une tache humide homogène; en présence des sels sodiques, la tache est parsemée de petites granulations d'ap-

parence sablonneuse. Deux heures après la dessiccation complète, la tache évaporée est redevenue humide et présente de nouveau les petites granulations (formiate sodique) dont nous avons parlé.

On a rencontré du carbonate potassique altéré par du formiate; on peut reconnaître ce sel en sursaturant légèrement le carbonate par l'acide nitrique et en chauffant la solution ainsi obtenue avec du nitrate d'argent en solution. Il ne doit pas se précipiter d'argent réduit.

On détermine la quantité de carbonate potassique : $K^2 C O^3$ contenue dans le produit, au moyen de la liqueur titrée d'acide sulfurique (voyez p. 84).

Usages. — Le carbonate potassique pur se donne à l'intérieur, à la dose de 0,2—0,5—1 g., comme diurétique et lithontriptique. On l'emploie également à l'extérieur dans différentes maladies de la peau, etc.

Carbonate acide de potassium, $K H C O^3 = 100$.

Bicarbonate potassique.

Kali bicarbonicum, Kali carbonicum acidulum.

Préparation.—1° On prépare une solution très concentrée de carbonate potassique et on l'introduit dans un flacon fermé au moyen d'un bouchon muni de deux ouvertures; l'une de celles-ci livre passage à un tube qui amène de l'anhydride carbonique, l'autre est occupée par un tube de dégagement qui laisse échapper, au besoin, l'excès d'anhydride carbonique; pour augmenter la pression et favoriser l'absorption du gaz, on fait plonger légèrement ce tube dans le mercure. On dégage l'anhydride carbonique jusqu'à ce qu'une prise d'essai de la liqueur cesse de précipiter par la solution de sulfate magnésique. Le bicarbonate potassique étant moins soluble que le carbonate, se dépose sous forme de cristaux que l'on recueille et que l'on égoutte. Les eaux-mères évaporées à température très basse, peuvent fournir une nouvelle quantité de cristaux.

Pour éviter l'obstruction, on doit évaser le tube qui amène l'anhydride carbonique, ou bien le relier à un entonnoir que l'on fait plonger dans la solution de carbonate potassique.

2° Lorsque l'on a de grandes quantités de carbonate ammonique à sa disposition, on peut préparer le bicarbonate potassique en dissolvant 2 p. de carbonate potassique dans 3 p. d'eau et en ajoutant 1 p. de carbonate ammonique en petits fragments. On chauffe très modérément; le carbonate ammonique cède son acide carbonique au carbonate potassique, en même temps il se dégage de l'ammoniaque que l'on recueille dans l'eau; on continue à élever la température jusqu'à ce qu'elle atteigne 70°. On place ensuite la liqueur dans un endroit frais; après un jour, on recueille les cristaux de bicarbonate potassique qui se sont formés, on les lave au moyen d'une très petite quantité d'eau et on les sèche entre des feuilles de papier à filtrer. On peut les purifier en les redissolvant dans de l'eau chauffée à 75°, et en les faisant cristalliser par le refroidissement.

3° On traite 100 p. de bon carbonate potassique d'Illyrie par 100 p. d'eau; on laisse le mélange en digestion pendant 1 jour, en agitant souvent, puis on décante le liquide limpide, on l'étend d'un peu d'eau et, au besoin, on le filtre; on ajoute 12 p. de charbon de bois en poudre grossière, et on évapore dans une chaudière de fer, en agitant, jusqu'à ce que la masse encore chaude ait acquis la consistance d'un extrait épais. On achève la dessiccation à l'étuve, on pulvérise ensuite grossièrement le produit, on y ajoute encore 4 p. de poudre de charbon que l'on a mouillée d'une quantité d'eau suffisante pour qu'elle se rassemble en grumeaux, puis on étend le mélange en une couche de quelques centimètres d'épaisseur, sur des surfaces planes que l'on dispose, par étages, dans des caisses fermées. A la partie inférieure de ces dernières débouche un

tube, que l'on met en communication avec un grand appareil à anhydride carbonique. Le mélange attire avec avidité l'anhydride carbonique et peut s'échauffer même au delà de 75° lorsque l'afflux de gaz est trop considérable. Aussitôt que le produit ne donne plus de précipité par le sulfate magnésique, on l'extrait de la caisse, on y ajoute 1,3 fois son vol. d'eau distillée, chauffée à 75°, on agite et l'on maintient le liquide pendant une demi-heure à la même température; on filtre à chaud, puis on fait cristalliser dans un endroit frais. Les eaux-mères, évaporées à basse température, donnent de nouveaux cristaux. Ce procédé de préparation est applicable avec avantage dans les fabriques d'eaux gazeuses, parce qu'on utilise comme source d'anhydride carbonique, le gaz provenant du dégorgement des siphons ou des purgeurs, etc.

Le charbon rend la masse poreuse et facilite beaucoup l'absorption de l'anhydride carbonique par le carbonate potassique.

Propriétés. — Le bicarbonate potassique est solide; il cristallise en prismes clinorhombiques; il se dissout dans 4 fois son poids d'eau, à la température ordinaire, et dans 2 fois son poids d'eau, à la température de 75°; il est très peu soluble dans l'alcool. Lorsqu'on fait bouillir sa solution aqueuse, elle dégage de l'anhydride carbonique et le bicarbonate se transforme en carbonate neutre. La pes. spéc. des cristaux de bicarbonate potassique est de 2,158.

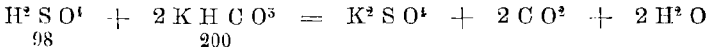
Essai. — Le bicarbonate potassique doit être entièrement sec; des cristaux humides sont altérés par du carbonate neutre. Les cristaux doivent se dissoudre dans 4—4,5 p. d'eau; s'ils réclamaient une plus grande quantité d'eau pour entrer en solution, ils renfermeraient probablement du bicarbonate sodique.

La solution de bicarbonate potassique (1:20), sursaturée par l'acide acétique, ne doit précipiter ni par la solution de chlorure barytique — absence de sulfate —, ni par le sulfide hydrique — absence de métaux —. Lorsqu'on l'additionne de 2 ou 3 gouttes d'acide nitrique et de solution de nitrate d'argent, elle ne doit pas se troubler, tout au plus peut-on admettre une très légère opalescence — absence de chlorure —; on chauffe cette dernière solution à 70° environ: elle ne doit pas se colorer en brun, ni en noir — absence d'hyposulfite —, qui formerait du sulfure d'argent.

Carbonate potassique. On ne peut constater le carbonate potassique par la solution de chlorure mercurique, comme on le fait pour déceler le carbonate sodique dans le bicarbonate, attendu que lorsqu'on traite par l'eau un bicarbonate potassique renfermant du carbonate, ce dernier se dissout à l'état de sesquicarbonate: $K^3H(CO^3)^2$, et ce sel ne donne pas de précipité avec la solution de chlorure mercurique. Le degré de siccité des cristaux peut donner des indications approximatives; ainsi, lorsqu'on introduit dans un tube à réaction bien sec, quelques cristaux de bicarbonate et un papier de tournesol rouge, sec, et que l'on agite, le papier ne doit pas être ramené au bleu, aux endroits touchés par les cristaux.

Lorsque le carbonate ne se trouve pas en quantité trop minime, on peut le déceler par la solution de sulfate magnésique.

Enfin, on peut déterminer, volumétriquement, le contenu du produit en carbonate, au moyen de la liqueur sulfurique titrée et de la liqueur barytique (voyez p. 84). On fait, avec les précautions habituelles, une solution de 20 g. de bicarbonate dans 100 c.c. d'eau distillée et l'on en prélève 20 c.c., qui renferment 4 g. du produit. On y ajoute, au moyen d'une burette graduée, un excès d'acide sulfurique titré; on chauffe le mélange au bain-marie pour éliminer entièrement l'anhydride carbonique, puis on dose l'excès d'acide sulfurique par la solution barytique, de la façon habituelle:



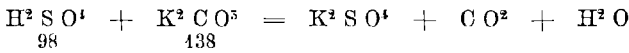
Nous avons admis (p. 85) que chaque c.c. de notre solution sulfurique renferme 0,04005 g. d'acide $\text{H}^2\text{S O}^4$. Cette quantité d'acide neutralise 0,081735 g. de bicarbonate potassique. En effet :

$$98 : 200 = 0,04005 : 0,081735$$

Or, si le sel est entièrement pur, les 4 g. de bicarbonate renfermés dans les 20 c.c. de solution, exigeront pour être décomposés, 48,93 c.c. de liqueur sulfurique. En effet :

$$0,081735 : 1 \text{ (1 c.c. H}^2 \text{S O}^4) = 4 : 48,93$$

Soumettons au même essai une solution de 4 g. de carbonate neutre de potassium :



1 c.c. de solution sulfurique titrée, contenant 0,04005 g. d'acide, neutralisera 0,056397 g. de carbonate. En effet, d'après la formule ci-dessus,

$$98 : 138 = 0,04005 : 0,056397$$

Par conséquent, 4 g. de carbonate neutre seront neutralisés par 70,92 c.c. de liqueur sulfurique. En effet :

$$0,056397 : 1 \text{ (1 c.c. H}^2 \text{S O}^4) = 4 : 70,92$$

Ainsi, 4 g. de carbonate potassique neutre réclament, pour être neutralisés, 21,99 c.c. (70,92 — 48,93) de plus que 4 g. de bicarbonate, ou, en arrondissant très légèrement le chiffre, 22 c.c. Par conséquent, chaque % de bicarbonate remplacé par du carbonate, décomposera en plus $\frac{22}{100} = 0,22$ c.c. de solution sulfurique. 4 g. de bicarbonate renfermant 5 % de carbonate par exemple exigeront pour être neutralisés, 48,93 + 1,10 (0,22 × 5) = 50,03 c.c. de liqueur sulfurique titrée.

L'incinération du bicarbonate peut aussi fournir des indications sur le contenu en carbonate. Le bicarbonate pur donne un résidu de 69 % de la quantité incinérée :

Avec 1 % de $\text{K}^2 \text{C O}^3$,	il donne un résidu de	69,31 %
2 %	"	69,62 %
3 %	"	69,93 %
4 %	"	70,24 %
5 %	"	70,55 %

Usages. — Le bicarbonate potassique sert à la préparation de certaines potions gazeuses, et, entre autres, à celle de la potion anti-vomitiv de Rivière.

Silicates potassiques.

On ne connaît pas le silicate potassique répondant à l'acide ortho-silicique : Si(OH)^4 . Il existe un métasilicate : $\text{Si K}^2 \text{O}^3$, répondant à l'acide métasilicique : $\text{Si H}^2 \text{O}^3$, ($\text{Si H}^1 \text{O}^3 - \text{H}^2 \text{O}$), que l'on obtient en calcinant fortement 31 p. d'acide silicique avec 69,2 p. de carbonate potassique. C'est une masse vitreuse qui absorbe l'humidité de l'air et se transforme en un liquide que l'on nommait autrefois liqueur des cailloux.

En calcinant 15 p. de sable quartzeux avec 10 p. de carbonate

potassique et 1 p. de charbon, on obtient une masse grisâtre qui, pulvérisée et chauffée pendant longtemps à l'ébullition avec de l'eau, finit par se dissoudre. C'est le verre soluble de Fuchs. Cette liqueur se dessèche à l'air en formant un vernis vitrifié; les corps qui en sont imprégnés sont rendus incombustibles. Cette solution renferme probablement du tétrasilicate potassique : $K^2Si^4O^9$.

Sodium. Na = 23.

Natrium.

Le sodium a été isolé pour la première fois par Davy en 1807.

État naturel. — Le sodium n'existe pas en liberté dans la nature, mais il est très répandu à l'état de chlorure : NaCl. On rencontre le chlorure sodique en solution dans l'eau de la mer — sel marin —; on le rencontre également en roches — sel gemme —. Le sodium existe à l'état de silicate dans l'albite, dans le natrolithe, etc.; à l'état de sulfate dans l'eau de la mer, dans la glauberite, la thénardite; à l'état de nitrate dans le salpêtre du Chili; à l'état de borate dans le tinkal; à l'état de fluorure dans la cryolithe, etc. Les plantes marines renferment de grandes quantités de sels sodiques.

Préparation. — On obtient le sodium par les mêmes procédés que le potassium en chauffant fortement un mélange de carbonate sodique et de charbon. Pour maintenir le mélange à l'état pâteux pendant l'action du feu, on ajoute encore une matière inerte, la craie.

Propriétés. — Le sodium est un métal d'un blanc d'argent, brillant sur les surfaces récemment coupées; à la température ordinaire, sa consistance est celle de la cire. Il fond à $95,6^\circ$; il ne distille qu'au rouge vif; sa pes. spéc. à 15° est de 0,9722 par rapport à l'eau. On peut obtenir le sodium cristallisé en octaèdres quadratiques, en le fondant dans un tube rempli de gaz d'éclairage et en décantant la partie restée liquide après une solidification partielle. Le sodium possède des affinités analogues à celles du potassium, quoique moins énergiques; projeté sur l'eau, il donne lieu à un vif dégagement d'hydrogène; mais la réaction n'est pas assez vive pour produire l'inflammation du gaz, à moins que l'eau ne soit chauffée au delà de 60° , ou qu'elle ne soit rendue un peu visqueuse par de la gomme ou une autre substance; l'hydrogène brûle alors avec une flamme jaune. Le spectre du sodium ne présente qu'une seule raie jaune, qui occupe la position de la raie D de Fraunhofer.

Détermination qualitative des combinaisons du sodium. Les sels sodiques sont fixes et incolores, lorsque les acides qui entrent dans leur composition le sont également; la plupart sont très solubles dans l'eau et possèdent, à un beaucoup plus haut degré que les sels potassiques, la propriété d'entraîner de l'eau de cristallisation, qu'ils abandonnent souvent à l'air sec.

Le sodium et ses combinaisons se caractérisent par la coloration jaune intense

qu'ils communiquent aux flammes incolores et qui disparaît lorsqu'on interpose entre l'œil et la flamme un verre de cobalt ou une solution d'indigo.

Le chlorure platinique, l'acide tartrique, l'acide perchlorique ne produisent pas de précipité dans les solutions des sels sodiques.

Le pyroantimoniate potassique : $K^2 H^2 Sb^2 O^7 + 6 H^2 O$, produit dans les solutions neutres ou faiblement alcalines et pas trop diluées des sels sodiques, un précipité grumeleux cristallin de pyroantimoniate sodique : $Na^2 H^2 Sb^2 O^7 + 6 H^2 O$.

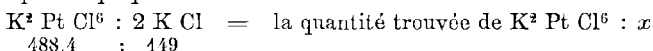
Lorsqu'on traite une solution d'un sel sodique neutre ou légèrement acide par le chlorure stannoso-potassique (*), il se forme un précipité blanc, même lorsque la liqueur ne renferme que des traces de sodium. L'acide borique empêche la réaction de se produire. Si la solution renfermait des sels métalliques ou des sels terreux, on devrait d'abord les précipiter par la solution de carbonate potassique (Hager).

Les sels ammoniques et lithiques se comportent comme les sels sodiques, mais le réactif est sans action sur les sels potassiques.

Détermination quantitative. Lorsque le sel sodique est seul en solution, on le dose à l'état de chlorure ou de sulfate, comme on le fait pour le potassium; s'il est mélangé avec des sels ammoniques, on doit éliminer ceux-ci par la chaleur (voyez p. 180).

Séparation du potassium et du sodium. Si les métaux sont à l'état de chlorure, on évapore la solution à siccité, on introduit le résidu dans un creuset de platine pesé et on le chauffe progressivement au rouge. S'il y avait en même temps des sels ammoniques, on chaufferait de façon à les volatiliser. Le résidu donne la somme des deux chlorures : $Na Cl + K Cl$.

On dissout les sels dans un peu d'eau; on ajoute une quantité suffisante de chlorure platinique en solution, pour les transformer en chlorures doubles, puis on évapore la liqueur à petit volume. Il faut éviter toutefois d'évaporer à siccité, pour ne pas enlever au chlorure sodico-platinique son eau de cristallisation et ne pas diminuer sa solubilité dans l'alcool. On laisse refroidir, on délaie le résidu dans l'alcool absolu ou dans l'alcool à 90 %, additionné de $\frac{4}{5}$ de son poids d'éther: le chlorure platinico-potassique se sépare; on le rassemble sur un filtre pesé et on le débarrasse, par des lavages à l'alcool éthéré, du chlorure sodico-platinique qu'il a entraîné. On dessèche le résidu à 100°, jusqu'à ce que son poids reste invariable et l'on en déduit le poids du chlorure potassique, d'après la proportion suivante :



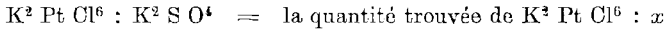
en soustrayant le nombre trouvé du poids des deux chlorures, on obtient le poids du chlorure sodique.

Lorsque l'une des bases se trouve à l'état de sulfate, on ajoute de l'acide sulfurique, on évapore à siccité et l'on calcine le résidu, afin d'obtenir les sulfates des deux bases; on ajoute un peu de carbonate ammonique et l'on incinère de nouveau, pour écarter un petit excès d'acide sulfurique que pourrait contenir le résidu. Les deux sulfates dissous dans l'eau sont additionnés d'eau de baryte (exempte d'alcali), jusqu'à léger excès. On fait passer un courant d'acide carbonique pour précipiter l'excès de baryte; on chauffe, on filtre et on évapore la

(*) On prépare le réactif en traitant un mélange de 5 g. de chlorure stanneux cristallisé et de 10 p. d'eau distillée par une quantité suffisante de solution d'hydrate potassique à 1,445 pes. spéc. pour donner une solution presque limpide. Au bout d'une heure, on ajoute encore 5 p. de la même solution d'hydrate potassique et 45 p. d'eau, puis on abandonne le mélange au repos pendant quelques heures, et on le filtre si c'est nécessaire. 38—40 g. de solution alcaline suffisent pour dissoudre 5 g. de chlorure stanneux.

On doit laisser déposer et filtrer, parce que l'hydrate potassique renferme presque toujours des traces de soude qui donnent avec le réactif une solution légèrement trouble.

liqueur filtrée après l'avoir additionnée d'acide chlorhydrique. Les métaux étant transformés en chlorures, on les dose par le procédé indiqué ci-dessus :



Par différence, on trouve le poids du sulfate sodique.

Chlorure sodique, Na Cl = 58,5.

Sel de cuisine, sel ordinaire.

Natrium chloratum, natrum muriaticum, sal commune, sal culinaire.

Le chlorure sodique est connu et employé depuis les temps les plus reculés. Ainsi que nous l'avons dit, il existe à l'état de sel gemme et en solution, dans les eaux de la mer; celles-ci en renferment environ 2,7 %.

Production. — Sel gemme. Le sel gemme forme des bancs puissants; on l'exploite par galeries ou en le dissolvant dans l'eau. Il présente parfois une grande pureté et peut être livré directement à la consommation; ainsi les salines de Wieliczka fournissent un chlorure sodique qui ne renferme que des traces de chlorure magnésique. Pour retirer le sel par dissolution, on ouvre dans la roche des chambres et des galeries que l'on remplit d'eau douce. Lorsque celle-ci est saturée, on la fait arriver dans des chaudières d'évaporation, placées en contrebas des chambres. Ailleurs, on fait arriver de l'eau dans des trous de sonde occupés par une série de tuyaux de cuivre vissés bout à bout et terminés à leur extrémité supérieure par un corps de pompe. L'eau saturée de sel descend à la partie inférieure du trou de sonde : c'est elle qui est soulevée par la pompe, ramenée à la surface, ensuite évaporée.

Sel marin. Dans les contrées méridionales voisines de la mer, on abandonne les eaux de la mer à l'évaporation spontanée, dans de grands bassins que l'on désigne sous le nom de marais salants. L'eau recueillie à l'époque des grandes marées dans un grand bassin nommé vasière, est ensuite répartie dans une série de compartiments où elle se concentre. Après un certain temps, on recueille le chlorure sodique qui a cristallisé.

Dans les pays froids, on soumet l'eau de la mer à la congélation, on rejette la glace, qui est formée d'eau douce, et on achève de concentrer le résidu liquide dans des chaudières.

Le sel gemme, *sal gemmæ*, se présente sous forme de gros cubes ou de masses cristallines épaisses. Il est parfois coloré par des substances étrangères. Il n'est pas employé en pharmacie.

Le sel marin, *sal marinum*, est celui que l'on obtient par l'évaporation des eaux de la mer; il forme d'assez gros cristaux, il possède une saveur amère, et renferme de faibles traces de bromure et d'iode et d'assez fortes quantités de silicate sodique, de sulfates sodique, calcique et magnésique, de chlorure magnésique et parfois des traces de métaux. On l'emploie à la préparation des bains (3—6 kilog. pour un bain général).

Sel commun, sel de cuisine, *sal commune, sal culinaire*. Le sel de cuisine est le produit que l'on obtient dans les salines par le raffinage du sel gemme ou du sel marin. Il constitue une poudre grossière, for-

mée de petits cristaux cubiques. Son contenu en sels étrangers atteint souvent 1—3 %. Lorsqu'il renferme du chlorure magnésique, il est plus ou moins humide. En général, il est altéré par des chlorures et des sulfates de potassium, de calcium et de magnésium.

Essai. — Le sel commun doit être complètement blanc et sec; il doit posséder une saveur salée pure, nullement amère — absence de chlorure magnésique —; il ne doit pas devenir humide lorsqu'on l'abandonne à l'air — absence de chlorures calcique et magnésique —; il doit donner avec l'eau une solution neutre presque limpide. Lorsqu'on ajoute une solution de carbonate sodique à une solution de sel commun, on obtient généralement un précipité de carbonates calcique et magnésique, qui, lavé et desséché, ne doit pas représenter plus de 1—1,5 % de la quantité de sel soumise à l'essai. Enfin, la solution de sel commun ne doit pas se colorer lorsqu'on l'acidule par l'acide chlorhydrique et qu'on la traite par le sulfide hydrique d'abord, puis par le sulfhydrate ammoniac — absence de métaux —.

Chlorure sodique pur.

Natrium chloratum purum.

Le chlorure sodique pur se présente sous forme de cristaux cubiques anhydres, inaltérables à l'air, incolores, d'une saveur salée, possédant une pes. spéc. de 2,16; les cristaux sont souvent réunis en trémies. Lorsque sa solution renferme des phosphates, il cristallise sous forme d'octaèdres. Lorsqu'on chauffe le chlorure sodique, il décrépite; ce phénomène est produit par le dégagement de l'eau d'interposition qu'il renferme. Le chlorure sodique est presque aussi soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude. A 0°, 100 p. d'eau en dissolvent 35,52 p.; à 50°, 36,98 p.; à 100°, 39,61 p. Il est insoluble dans l'alcool absolu; 100 p. d'alcool à 65 % en dissolvent 2 g. environ. Au rouge vif, il entre en fusion et se volatilise peu à peu. Lorsqu'on refroidit sa solution au-dessous de —10°, le chlorure sodique peut cristalliser en tables hexagonales : $\text{NaCl} + 2 \text{H}_2\text{O}$. On le trouve parfois dans l'urine, cristallisé en octaèdres.

La solution aqueuse de chlorure sodique possède la propriété de dissoudre certains sels insolubles dans l'eau, notamment le chlorure d'argent, le phosphate et le sulfate calciques.

Préparation. — Pour préparer le chlorure sodique tout à fait pur, on neutralise une solution de carbonate sodique pur par de l'acide chlorhydrique également pur.

On peut encore purifier le sel de cuisine en y ajoutant du carbonate sodique jusqu'à réaction alcaline, pour précipiter les sels calciques et magnésiques qu'il renferme. La solution filtrée est neutralisée par l'acide chlorhydrique, puis évaporée, jusqu'à ce que la plus grande partie du chlorure sodique soit précipitée; on recueille les cristaux et l'on rejette les eaux-mères.

On peut aussi purifier le sel commun en le dissolvant dans 3 p. d'eau distillée. On filtre et l'on place la solution à l'étuve; lorsque son volume est réduit par l'évaporation à 1 1/2 p., on la laisse refroidir, on enlève la masse cristalline qui s'est déposée, on la lave au moyen d'un peu d'eau, puis on la

dissout dans une nouvelle quantité d'eau et l'on traite la seconde solution de la même manière. Au besoin, on répéterait encore une fois l'opération. Le sel ainsi obtenu est généralement dans un état suffisant de pureté pour être employé en pharmacie.

Essai. — Le chlorure sodique pur se dissout dans 2,7 p. d'eau, en donnant une solution limpide, neutre.

Sa solution (1 : 20) ne doit être modifiée ni par le sulfide hydrique, ni par le sulphydrate ammoniac — absence de métaux —, ni par le chlorure barytique en solution chlorhydrique — absence de sulfate —, ni par le carbonate sodique — absence de chlorures calcique et magnésique —, ni par l'ammoniac et l'oxalate ammoniac — absence de combinaisons calciques —, ni par l'ammoniac et le phosphate sodique — absence de sels magnésiques —.

La solution du chlorure sodique ne doit pas décolorer une goutte de solution étendue d'indigo, même après addition d'acide sulfurique concentré et après que l'on a chauffé le mélange au bain-marie — absence de nitrates —.

Usages. — Le chlorure sodique pur est donné à l'intérieur comme stimulant, purgatif, etc.; il est parfois employé aussi en collyres et en injections sous-cutanées.

Bromure sodique, NaBr = 103.

Natrium bromatum.

Préparation. — On prépare le bromure sodique comme le bromure potassique, en traitant une solution de bromure ferreux par le carbonate sodique; ou bien en formant, au moyen du brome et de l'hydrate sodique, un mélange de bromure et de bromate sodique auquel on ajoute du charbon et que l'on chauffe au rouge sombre. A cette température, le bromate se transforme en bromure.

Propriétés. — Le bromure sodique, lorsqu'il cristallise à une température inférieure à 30°, renferme 2 mol. d'eau de cristallisation; il forme alors des prismes rhomboïdaux obliques, incolores, inodores, dont la saveur est à peine amère. Lorsqu'il cristallise à une température supérieure à 30°, il forme des cubes anhydres. Le bromure sodique anhydre se dissout dans 1,13 p. d'eau, à la température de 20° et dans 0,87 p. d'eau, à la température de 100°.

L'essai du bromure sodique s'accomplit comme celui du bromure potassique. On s'assure par la coloration de la flamme qu'il ne renferme pas trop de bromure potassique ou qu'il n'est pas substitué par ce dernier sel.

Hager a donné la réaction suivante pour distinguer le bromure potassique du bromure sodique et du bromure ammoniac. On introduit 0,3 g. de bromure pulvérisé dans un tube à réaction sec, puis on fait arriver le long des parois du tube, quelques c.c. de solution (1 : 20) de sulfate cuivrique; le bromure potassique reste incolore, le bromure sodique devient noir ou brun noir, et lorsqu'on agite, on obtient une solution bleu verdâtre; le bromure ammoniac devient rouge brun.

Usages. — Le bromure sodique possède la même action thérapeutique que le bromure potassique; il ne produirait pas les effets accessoires de ce dernier sel et serait plus facilement supporté par les voies digestives.

Iodure sodique, NaI = 150.*Natrium iodatum.*

Préparation. — L'iodure sodique se prépare de la même façon que l'iodure potassique; toutefois, lorsqu'on veut l'obtenir anhydre, on doit le faire cristalliser à une température dépassant 40°.

Propriétés. — L'iodure sodique anhydre constitue une poudre grossière, incolore, composée de cristaux cubiques; il attire l'humidité et l'acide carbonique de l'air, en mettant un peu d'iode en liberté et en se colorant en rose. A la température ordinaire, l'iodure sodique cristallise en prismes clinorhombiques, renfermant deux molécules d'eau. L'iodure sodique anhydre se dissout dans 0,6 p. d'eau à 15°, dans 0,32 p. d'eau bouillante et dans 3 p. d'alcool à 90°.

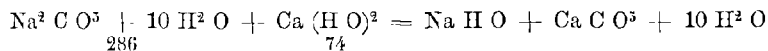
Essai. — L'iodure sodique doit se dissoudre dans 4 p. d'alcool à 90 %, en donnant une solution presque limpide — absence de traces trop considérables de carbonate sodique —; il communique à la flamme une coloration jaune, qui ne doit pas paraître rouge lorsqu'on l'examine à travers un verre bleu — absence d'iodure potassique —.

On décele les métaux, l'iodate, le sulfate, le nitrate, le chlorure, le bromure et le cyanure, de la façon indiquée à l'article iodure potassique. On doit aussi doser par la dessiccation, la quantité d'eau que renferme le produit.

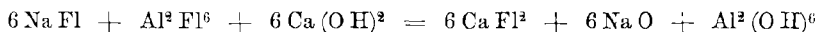
Usages. — Ils sont analogues à ceux de l'iodure potassique. On pourrait faire usage de ce sel pendant longtemps, sans qu'il donne lieu aux effets accessoires de l'iodure potassique.

Hydrate sodique, NaHO = 40.*Liquor natræ hydricæ.*

Préparation. — On prépare l'hydrate sodique pur de la même façon que l'hydrate potassique, en traitant 4 p. de carbonate sodique cristallisé, en solution dans 16 p. d'eau, par un lait de chaux, obtenu au moyen de 1 p. de chaux vive et de 4 p. d'eau. On prépare une soude solide à la chaux, une soude à l'alcool, ainsi qu'une solution à 1,33—1,34 pes. spéc., qui renferme environ 30 % d'hydrate sodique : NaHO :



Actuellement, on retire de grandes quantités de soude caustique de la cryolithe : 6 NaFl | Al²Fl⁶. On fait bouillir le minéral finement pulvérisé avec un lait de chaux; il se forme du fluorure calcique insoluble et de l'aluminate sodique qui entre en solution :

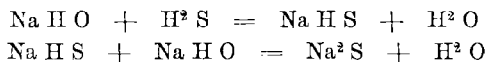


La solution d'aluminate sodique, bouillie avec de la cryolithe, donne de l'hydrate aluminique qui se sépare et du fluorure sodique soluble. La solution de fluorure sodique chauffée avec de la chaux donne du fluorure calcique qui se précipite et une solution d'hydrate sodique que l'on évapore.

Les propriétés et les usages de l'hydrate sodique sont très semblables à ceux de l'hydrate potassique.

Combinaisons sulfurées du sodium.

Monosulfure sodique cristallisé, *Natrium sulfuratum crystallatum* : $\text{Na}^2\text{S} + 9 \text{H}^2\text{O}$. Le monosulfure sodique forme des cristaux octaédriques ou cubiques, incolores, déliquescents, à réaction alcaline, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. On le prépare en saturant une solution de soude caustique à 1,33 pes. spéc. par le sulfide hydrique, puis en ajoutant une nouvelle quantité de solution d'hydrate sodique égale à la précédente. Dans la première phase de l'opération, il se forme du sulphydrate sodique; dans la seconde, du sulfure et de la soude :



On place le mélange pendant plusieurs jours dans un endroit frais, on rassemble les cristaux qui se sont formés, on les égoutte et on les sèche entre des feuilles de papier à filtrer.

Sulphydrate sodique, *Natrium sulfhydricum* : $\text{Na HS} + 6 \text{H}^2\text{O}$. Le sulphydrate sodique forme des cristaux incolores que l'on obtient en saturant, à la température ordinaire, une solution de soude caustique, à 1,35 pes. spéc., par de l'acide sulfhydrique. On abandonne la liqueur au repos pendant plusieurs jours, dans un endroit frais et sombre; après ce temps, on rassemble les cristaux, on les sèche et on les conserve à l'abri de la lumière, dans des flacons fermant hermétiquement.

Le sulfure et le sulphydrate sodiques servent à préparer les eaux sulfureuses artificielles.

Foie de soufre sodique. *Natrium sulfuratum*. Il ressemble au foie de soufre potassique et se prépare de la même façon que celui-ci, au moyen de 3 p. de carbonate sodique déshydraté et de 3 p. de soufre sublimé. La fusion réclame une température plus élevée que pour le sel potassique correspondant; aussi, le sulfure sodique renferme-t-il plus de sulfate que le premier.

Sulfure de soude liquide, quintisulfure de sodium en solution, foie de soufre sodique saturé. Sous ce nom, l'avant-dernière édition du codex français désignait la liqueur que l'on obtient en chauffant un mélange de 120 p. de monosulfure sodique cristallisé, de 64 p. de fleur de soufre et de 100 p. d'eau distillée. On filtre lorsque le soufre est entièrement dissous. La liqueur possède une densité d'environ 1,14 et renferme $\frac{1}{3}$ de son poids de quintisulfure sodique.

En chauffant un mélange de 100 p. de soufre avec 300 p. de solution d'hydrate sodique à 1,35 pes. spéc., on obtient une liqueur qui renferme la même quantité de quintisulfure que la précédente; elle contient toutefois d'assez fortes quantités d'hyposulfite.

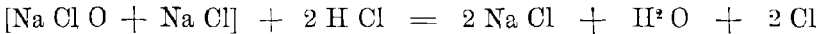
La dernière édition du codex a supprimé les deux produits dont nous venons de parler.

Hypochlorite sodique en solution.

Chlorure de soude liquide, liqueur de Labarraque.

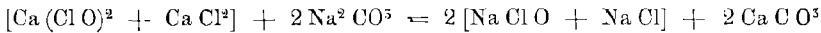
Liquor natrii hypochlorosi, hypochloris natricus.

La liqueur de Labarraque est une solution aqueuse d'hypochlorite et de chlorure sodique; elle est incolore, et ne possède qu'une faible odeur de chlore, mais lorsqu'on la traite par un acide dilué elle dégage de grandes quantités de ce métalloïde.

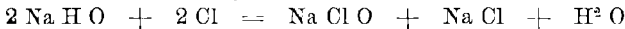


Lorsqu'on chauffe la liqueur de Labarraque, l'hypochlorite qu'elle renferme se transforme en chlorate sodique.

Préparation.—On fait un mélange de 20 p. de chlorure de chaux, renfermant au moins 25 % de chlore actif, et de 100 p. d'eau commune, puis on y ajoute, en agitant, une solution de 25 p. de carbonate sodique dans 250 p. d'eau commune; on laisse déposer la liqueur et on la filtre :



On peut encore préparer la liqueur de Labarraque en faisant passer du chlore dans une solution d'hydrate sodique (1 : 10) jusqu'à saturation :



Lorsqu'on fait arriver le gaz chlore dans une solution froide de carbonate sodique, on obtient une liqueur renfermant du chlorure sodique et de l'acide hypochloreux :



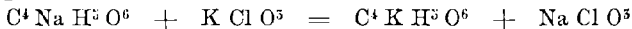
On dose le contenu en chlore de la liqueur de Labarraque par l'un des procédés chlorométriques que nous avons indiqués (page 31 et suivantes), après avoir acidulé fortement la solution par l'acide chlorhydrique, afin d'en dégager tout le chlore.

Usages. — La liqueur de Labarraque est parfois employée à l'extérieur pour laver les ulcères purulents, parfois aussi en gargarismes et en lavements. On l'a donnée à l'intérieur à la dose de 5—20 gouttes dans les fièvres inflammatoires. On s'en sert dans les arts pour le blanchissage et en chimie toxicologique, pour distinguer les taches d'arsenic de celles d'antimoine.

Chlorate sodique, $\text{Na Cl O}^3 = 106,5$.

Natrum chloricum, chloras natricus.

Le chlorate sodique est un sel très semblable au chlorate potassique. On ne peut l'obtenir en faisant arriver du chlore dans une solution d'hydrate sodique; il se forme bien du chlorure et du chlorate sodique, mais les deux sels étant au même degré solubles dans l'eau, on ne peut les séparer par cristallisation. On le prépare en traitant une solution de tartrate acide de sodium par une solution de chlorate potassique :



Pour obtenir le tartrate acide de sodium, on neutralise une quantité déterminée d'acide tartrique par le carbonate sodique pur, puis on ajoute une nouvelle quantité d'acide tartrique égale à la première. On verse la solution bouillante de bitartrate sodique dans une solution bouillante saturée de chlorate potassique.

Pour 19,5 p. d'acide tartrique, on emploie 16 p. de chlorate potassique. On filtre pour séparer la plus grande partie du bitartrate potassique qui s'est précipité, puis on évapore la liqueur à siccité; on reprend le résidu par aussi peu d'eau que possible et l'on abandonne la solution à la cristallisation.

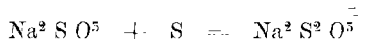
Usages. — Le chlorate sodique possède les mêmes propriétés thérapeutiques que le chlorate potassique; il est plus facilement supporté que ce dernier et présente l'avantage d'être soluble dans 3—4 p. d'eau.



Thiosulfate sodique.

Natrum hyposulfurosum.

Préparation. — On l'obtient industriellement en faisant bouillir du sulfite sodique neutre avec du soufre. On filtre la liqueur et on l'évapore à cristallisation :



On le prépare aussi au moyen des résidus de la fabrication de la soude, par le procédé Leblanc. Ces résidus renferment du sulfure et de l'oxysulfure de calcium; abandonnés à l'air, ils s'oxydent en formant, entre autres produits, de l'hyposulfite calcique, que l'on décompose par du carbonate sodique. Il se précipite du carbonate calcique, et de l'hyposulfite sodique reste en solution.

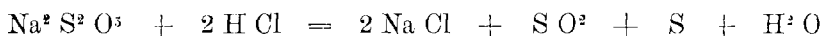
Propriétés. — L'hyposulfite sodique cristallise en prismes clinorhombiques, incolores, inodores; il possède un arrière goût amer. Il est insoluble dans l'alcool, mais il se dissout dans $\frac{2}{3}$ p. d'eau à la température ordinaire, en donnant une solution à réaction faiblement alcaline. A la longue, l'hyposulfite sodique se décompose en sulfite et en soufre :



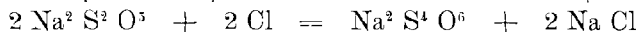
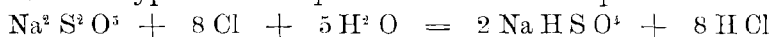
A la température de 33°, il perd une de ses molécules d'eau; on peut le déshydrater complètement à la température de 100°, sans le décomposer. A une température élevée, il se transforme en sulfate et en pentasulfure sodique :



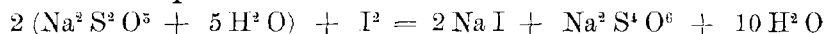
Les acides dilués le décomposent en dégageant de l'anhydride sulfureux et en mettant du soufre en liberté :



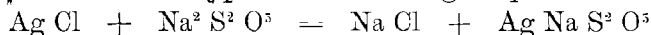
Le chlore libre est fixé par l'hyposulfite sodique; aussi lave-t-on souvent à l'hyposulfite sodique les étoffes blanchies par le chlore :



L'iode forme avec l'hyposulfite sodique de l'iodure et du tétrathionate sodique :



Les sels haloïdes de l'argent se dissolvent dans l'hyposulfite de sodium, en formant un hyposulfite sodico-argentique :



C'est sur cette dernière propriété qu'est basé l'emploi de l'hyposulfite, en photographie, pour enlever l'iodure ou le bromure d'argent.

Essai. — L'hyposulfite sodique renferme souvent du sulfate sodique et un excès d'eau. Sa solution aqueuse, traitée par le chlorure barytique en solution, donne un précipité blanc d'hyposulfite barytique, qui se dissout dans une grande quantité d'eau — absence de sulfate —.

On dissout 2 g. d'hyposulfite sodique dans 10 c.c. d'eau distillée, puis on ajoute 1 g. d'iode pur et l'on agite un grand nombre de fois pendant l'espace de 10 minutes. Après ce laps de temps, la liqueur doit être devenue incolore. Cet essai indique que l'hyposulfite ne renferme pas plus de 2.35 % de matières étrangères (eau, sulfate, etc.).

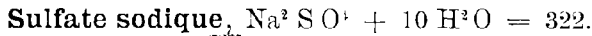
Usages. — On emploie l'hyposulfite sodique à l'intérieur et à l'extérieur, dans les cas où l'usage du soufre est indiqué. On s'en sert en chimie et dans les arts.

Sulfite sodique : $\text{Na}^2\text{SO}^3 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$. Le sulfite sodique se présente sous forme de cristaux prismatiques, incolores, qui s'effleurissent à l'air. Il se dissout dans l'eau en donnant une solution à réaction alcaline, dont la saveur est fraîche, faiblement alcaline. Au contact de l'air, le sulfite sodique se transforme lentement en sulfate; lorsqu'on le chauffe, il donne du sulfate et du sulfure.

On le prépare en faisant passer de l'anhydride sulfureux à travers une solution de carbonate sodique cristallisé dans 2 p. d'eau distillée, jusqu'à ce que cette dernière ait pris une réaction acide, et qu'elle n'absorbe plus de gaz. On ajoute à la liqueur une solution concentrée de carbonate sodique, jusqu'à faible réaction alcaline; on fait ensuite cristalliser. Il est bon de maintenir la solution de carbonate sodique à la température de 40°, pendant le dégagement.

On emploie le sulfite sodique comme désinfectant, antizymotique, antiseptique, antihépatique, antiparasitique : à la dose de 1,0—2,0 g., dans un infusé de réglisse, toutes les heures ou de deux en deux heures; à l'extérieur, en compresses, en gargarismes et en lotions.

Bisulfite sodique. *Natrum bisulfurosum*. Sulfite acide de sodium : $\text{HNaSO}^3 = 104$. Il cristallise de la solution concentrée de carbonate sodique, sursaturée par l'anhydride sulfureux, quand on place celle-ci dans un endroit frais. Il est employé dans les arts, surtout au blanchiment des étoffes.



Sel de Glauber.

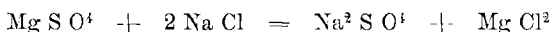
Natrum sulfuricum, sal mirabile Glauberi.

Le sulfate sodique a été découvert, en 1658, par Glauber, dans le résidu de la préparation de l'acide chlorhydrique par le sel marin et l'acide sulfurique; Glauber l'appela : *Sal mirabile*.

État naturel. — Le sulfate sodique se rencontre en petites quantités dans beaucoup de sources minérales et dans les eaux de la mer. Le sulfate sodique anhydre constitue la thénardite; le sulfate hydraté, la mirabilite. La glaubérite renferme du sulfate sodique uni au sulfate calcique : $\text{Na}^2\text{SO}^4 + \text{CaSO}^4$; enfin, l'astrakanite est un sulfate naturel de sodium et de magnésium, hydraté : $\text{Na}^2\text{SO}^4 + \text{MgSO}^4 + 4\text{H}^2\text{O}$.

Production. — Le sulfate sodique anhydre servant à la préparation du carbonate sodique par le procédé Leblanc, est fourni en grandes quantités par l'industrie; on l'obtient en faisant réagir l'acide sulfurique sur le chlorure sodique. On prépare le sulfate sodique hydraté au moyen de ce sel, en le dissolvant dans de l'eau à la température de 33° et en le faisant cristalliser par refroidissement. On en prépare également de grandes quantités à Stassfurt, en exposant au froid de l'hiver un mélange de deux solutions saturées. l'une de

sulfate magnésique (obtenu de la kiesérite), l'autre, de chlorure sodique. Les deux sels échangent leur acide :



Pendant les chaleurs de l'été, une transformation inverse peut se produire.

Le sulfate sodique du commerce est généralement dans un état suffisant de pureté. On peut du reste le purifier en le dissolvant dans de l'eau à 35°. On fait cristalliser par le refroidissement en troublant la cristallisation; on égoutte les cristaux et on les sèche à la température ordinaire, entre des feuilles de papier à filtrer.

Propriétés. — A la température ordinaire, le sulfate sodique forme de gros prismes clinorhombiques, incolores, qui renferment 10 molécules d'eau de cristallisation. Le sel obtenu par une cristallisation troublée, ressemble beaucoup au sulfate magnésique cristallisé. La pes. spéc. des cristaux est de 1,48 à 17°. Le sulfate sodique s'effleurit à l'air sec, en se réduisant peu à peu en une poudre blanche, qui est du sulfate anhydre. A la température de 33°, il fond dans son eau de cristallisation. Il est très soluble dans l'eau :

A. 0°	100 p. d'eau dissolvent	12 p. de sulfate sodique.
15°	»	» 33,3 p.
18°	»	» 48 p.
33°	»	» 322,6 p.
50°	»	» 263 p.
100°	»	» 238 p.

Lorsqu'on chauffe une solution de sulfate sodique saturée à 33°, il se sépare un sel moins riche en eau de cristallisation : $\text{Na}^2\text{S O}^4 + \text{H}^2\text{O}$. Lorsqu'on laisse refroidir, en la préservant des chocs, une solution saturée à 33°, on obtient en général une liqueur sursaturée, qui se prend en une masse cristalline aussitôt qu'on y introduit une trace du sel solide.

Essai. — La solution de sulfate sodique (1 : 20) doit être neutre aux papiers réactifs; elle ne doit être modifiée ni par le sulfide hydrique, ni par le sulfhydrate ammoniac — absence de métaux —, ni par l'oxalate ammoniac — absence de sels calciques —, ni par l'ammoniac et le phosphate sodique réunis — absence de sels magnésiques —. Elle ne doit donner qu'une légère opalescence lorsqu'on la traite par la solution nitrique de nitrate argentique — absence de traces trop considérables de chlorure —.

La solution concentrée ne doit pas dégager d'ammoniac lorsqu'on l'additionne de soude caustique — absence de sulfate ammoniac —. Elle ne doit pas décolorer 1-2 gouttes de solution de permanganate potassique — absence d'hyposulfite et de sulfite —. On peut encore rechercher ces deux derniers sels, en ajoutant à la solution de sulfate sodique, de l'acide sulfurique dilué, jusqu'à réaction franchement acide. La présence de sulfite est décelée par un dégagement d'anhydride sulfureux; l'hyposulfite donne en outre un dépôt de soufre.

Usages. — On emploie le sulfate sodique comme purgatif doux et rafraîchissant, à la dose de 1-2-4 g., de 2 en 2 heures, ou bien à la dose de 20-30-50 g. en une fois.

Sulfate sodique desséché. *Natrum sulfuricum siccum*. On le prépare en étendant le sulfate sodique cristallisé entre des feuilles de papier à filtrer, et en l'abandonnant pendant quelques jours dans un endroit bien sec. Les cristaux s'effleurissent à la surface; on les place alors dans un endroit chauffé, jusqu'à ce qu'ils aient perdu environ la moitié de leur poids et qu'ils soient transformés en une poudre blanche. Le sel ainsi desséché ne renferme plus que 11,5 % d'eau.

Le sulfate sodique desséché sert à préparer le sel de Carlsbad artificiel, *sal thermarum Carolinensium*. La formule qui rend le plus exactement la composition du sel naturel est la suivante :

Sulfate sodique desséché, 400 g. —, bicarbonate sodique, 200 g. —, chlorure sodique, 100 g. —, sulfate potassique, 20 g.; on réduit le mélange en une poudre grossière.

Eau de Carlsbad artificielle. *Aqua thermarum Carolinensium*. Sulfate sodique, 10 g. —, carbonate sodique, 6 g. —, chlorure sodique, 4 g. —, sulfate potassique, 0,75 g. —, eau, quantité suffisante pour donner un kilogramme de solution. On ajoute au moment de l'ingestion, 3 vol. d'eau gazeuse.

On prépare une eau gazeuse de Carlsbad, en introduisant dans un flacon de 1 litre, 6 g. de sulfate sodique, — 12 g. de bicarbonate sodique, — 5 g. de chlorure sodique et 0,5 g. de sulfate potassique. On ajoute dans le flacon 960—970 g. d'eau, sans agiter, puis 15 g. d'acide sulfurique dilué (1 : 5) et l'on ferme immédiatement. On agite ensuite le mélange. On additionne cette liqueur de 3 volumes d'eau tiède, au moment de l'ingestion.

Nitrate sodique, $\text{NaNO}_3 = 85$.

Salpêtre sodique, nitre du Chili.

Natrum nitricum, nitrum cubicum.

Historique. — Le nitrate sodique a été découvert, en 1683, par Bohn. Il a été étudié par Duhamel (1736) et par Marggraf (1761). Il nous arrive d'Amérique depuis 1820.

État naturel. — On rencontre le nitrate sodique au Pérou, notamment dans les districts d'Atacama et de Tarapaca. Il y forme des couches d'une puissance de 0,3 m. à 1,50 m., se prolongeant sur un grand nombre de lieues.

Le mode de formation de ce nitrate sodique est encore inexpliqué. On admet assez généralement que l'azote nécessaire a été fourni par des plantes marines accumulées sans cesse en cet endroit pendant les périodes géologiques; le contenu du nitre du Chili en iode rend cette supposition très plausible. Vraisemblablement, la nitrification a été favorisée par la présence d'une base, sans doute de la chaux, et le premier produit formé, le nitrate calcique, sous l'influence du chlorure sodique, s'est graduellement transformé en nitrate sodique et en chlorure calcique.

Extraction. On obtient le nitrate sodique en traitant par l'eau le nitre du Chili pulvérisé. On laisse déposer la solution, puis on l'évapore à cristallisation. Le produit ainsi obtenu renferme de l'eau et plusieurs % de sels étrangers. On le purifie en le dissolvant dans la plus petite quantité possible d'eau et en ajou-

tant du carbonate sodique jusqu'à ce que la solution ait pris une réaction alcaline faible. Les sels calciques et magnésiques se précipitent. Après un certain temps, on décante ou l'on filtre et l'on évapore à cristallisation. On a soin d'agiter la solution pendant le refroidissement pour obtenir de petits cristaux. Les cristaux sont rassemblés dans un entonnoir, complètement égouttés, puis lavés avec un peu d'eau froide, jusqu'à ce que le liquide qui s'écoule, ne précipite plus que très faiblement par le nitrate argentique. Par de nouvelles cristallisations, on obtient facilement le nitrate sodique en gros cristaux.

Le commerce fournit un sel purifié, qui ne renferme plus guère que des traces de chlorure et, rarement, des traces d'iode; on peut le purifier par cristallisation.

Propriétés. — Le nitrate sodique cristallise en rhomboèdres voisins du cube. Il est anhydre, incolore, inodore et possède une saveur salée, fraîche, légèrement amère. Il absorbe rapidement l'humidité de l'air; sa pes. spéc. est de 2,236; il entre en fusion à 313°. Il est plus soluble dans l'eau froide que le nitrate potassique.

100 p. d'eau à	0°	dissolvent	68,8	p. de nitrate sodique.
»	»	20°	»	89,55
»	»	50°	»	111,13
»	»	100°	»	168,2
»	»	120°	»	215,3

A la température de 19—20°, il est soluble dans 108 p. d'alcool à 93 %. En général; ses propriétés sont analogues à celles du nitrate potassique, dont il se distingue notamment par sa forme cristalline.

Essai. — Le nitrate sodique doit se dissoudre dans 1,5 p. d'eau et donner une solution limpide, neutre aux papiers réactifs. Sa solution aqueuse (1 : 20) ne doit être modifiée, ni par le sulfide hydrique — absence de métaux —, ni par la solution nitrique de nitrate d'argent — absence de chlorure —, ni par l'oxalate ammoniac — absence de sels calciques ou magnésiques —. 20 c.c. de la même solution (1 : 20) sont traités par 6 gouttes de solution de nitrate barytique; il ne doit pas se former de trouble ni de précipité dans l'espace de 2 minutes — absence de traces notables de sulfate —.

Pour déceler l'iodate sodique, on peut traiter une solution concentrée (1 : 2) de nitrate sodique par l'acide sulfurique dilué, puis ajouter un fragment de zinc ou d'étain et quelques c.c. de solution fraîche d'empois d'amidon; l'iodate est réduit par l'hydrogène naissant, et l'iode, mis en liberté, colore l'empois d'amidon en bleu.

On peut aussi ajouter à la solution de nitrate sodique, quelques gouttes de solution d'iodure potassique, 2 c.c. d'acide sulfurique dilué, puis de l'empois d'amidon. L'acide iodhydrique et l'acide iodique, en réagissant l'un sur l'autre, mettent en liberté de l'iode, qui colore l'empois d'amidon en bleu. Du reste, de fortes traces d'iodate seraient décelées dans les essais précédents, le nitrate d'argent et le nitrate barytique donnant un précipité avec les iodates alcalins.

L'iodure sodique n'existe pas dans le produit, lorsque l'essai par le nitrate d'argent donne un résultat négatif. On pourrait reconnaître l'iodure en ajoutant de l'empois d'amidon à la solution de nitrate et en laissant tomber 1—2 gouttes d'eau de chlore à la surface du mélange; il se forme une zone bleue, lorsque le produit renferme de l'iodure.

La solution de nitrate sodique (1 : 20) ne doit pas dégager d'ammoniacque lorsqu'on la traite par l'hydrate sodique en solution — absence de sels ammoniacaux —. Lorsqu'on l'additionne de quelques gouttes de permanganate potassique en solution, elle doit conserver sa coloration rouge pendant au moins 5 minutes — absence de nitrite —.

Pour reconnaître le nitrate potassique dans le nitrate sodique, Hager donne l'essai microscopique suivant : on dissout 0,5 g. de sel dans 2 c.c. d'eau et l'on ajoute 4 c.c. d'alcool; on fait tomber quelques gouttes de ce liquide sur un porte-objet de grande dimension, on les étend, puis on les abandonne à l'évaporation dans un endroit chaud. Le nitrate sodique forme des cristaux clinorhombiques dont certains angles sont souvent émoussés. Lorsque le sel renferme du nitrate potassique en petite quantité, les cristaux sont encore bien conformés, mais on remarque qu'ils sont bordés par de petits bourrelets irréguliers. Lorsque le contenu en nitrate potassique atteint 10 %, la cristallisation du nitrate sodique est entièrement modifiée; beaucoup de cristaux affectent la forme de rosettes.

Usages. — Le nitrate sodique est rafraîchissant et diurétique; il est plus facilement supporté par l'organisme que le sel potassique correspondant. On le prescrit à la dose de 1—1,5 g. de 2 en 2 ou bien de 3 en 3 heures. Il est employé à la préparation du nitrate potassique, de l'acide nitrique, etc.

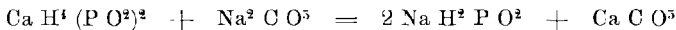
Le sodium forme avec les acides hypophosphoreux, phosphorique et pyrophosphorique, des sels employés en pharmacie :

Hypophosphite sodique	$\text{NaH}^2\text{P}^2\text{O}^3 + \text{H}^2\text{O}$
Phosphate sodique monobasique	$\text{NaH}^2\text{P}^2\text{O}^4 + \text{H}^2\text{O}$
Phosphate sodique bibasique	$\text{Na}^2\text{H}^2\text{P}^2\text{O}^4 + 12\text{H}^2\text{O}$
Phosphate sodique tribasique	$\text{Na}^3\text{P}^2\text{O}^4 + 12\text{H}^2\text{O}$
Pyrophosphate acide de sodium	$\text{Na}^2\text{H}^2\text{P}^2\text{O}^7$
Pyrophosphate neutre de sodium	$\text{Na}^4\text{P}^2\text{O}^7 + 10\text{H}^2\text{O}$

Hypophosphite sodique, $\text{NaH}^2\text{P}^2\text{O}^3 + \text{H}^2\text{O} = 106$.

Natrum hypophosphorosum.

Préparation. — On fait un mélange de 100 g. d'hypophosphite calcique avec 62 g. de carbonate sodique entièrement desséché, on l'arrose de 150 g. d'eau distillée, puis on l'abandonne pendant une heure, en vase fermé, dans un endroit tiède. On agite, ensuite on ajoute 150 g. d'alcool et on laisse en contact pendant un jour. On filtre, on lave le résidu à l'alcool, puis on évapore le liquide à siccité, à une température qui ne doit pas dépasser 60° :



Propriétés.—L'hypophosphite sodique forme une poudre cristalline, blanche, hygroscopique, inodore, à saveur salée, alcaline; il est soluble dans 2 p. d'eau et dans 15 p. d'alcool. Lorsqu'on le chauffe, il se décompose en dégageant de la phosphamine :



Lorsqu'on le fait cristalliser dans le vide, il forme des tables rhomboïdales à éclat nacré.

Essai. — Le sel doit être blanc et sec; il doit se dissoudre dans l'eau en formant une solution faiblement alcaline qui ne doit pas donner de précipité, lorsqu'on l'additionne de chlorure calcique en solution — absence de carbonate ou de phosphate sodique —, ni par addition d'oxalate ammoniac — absence de sels calciques —, ni lorsqu'on la traite par l'acide nitrique et le nitrate d'argent — absence de chlorures —.

Usages. — L'hypophosphite sodique a été préconisé par Churchill contre la tuberculose. On le donne à la dose de 0,2—0,3—0,4 g., de 2—4 fois par jour en solution sucrée. Dose maxima : 0,5 g. en une fois, 2 g. en un jour. Il ne doit jamais être associé aux acides, ni aux liquides qui en contiennent.

Le Sirop de Churchill (dernière formule de l'auteur) renferme, pour 660 g. en poids, 17,5 g. d'hypophosphite calcique, 13 g. d'hypophosphite sodique, 9 g. d'hypophosphite potassique, 4,5 g. d'hypophosphite de fer, 16,5 g. d'acide hypophosphoreux, 330 g. de sirop de vanille et une quantité suffisante de sirop simple, pour compléter les 660 g.

Lorsqu'on neutralise l'acide orthophosphorique par les carbonates alcalins, on n'obtient en général que les sels bibasiques. Ces derniers, évaporés avec de l'acide phosphorique en excès, donnent les sels monobasiques; en revanche, lorsqu'on les chauffe avec les oxydes ou les carbonates alcalins, on obtient les combinaisons tribasiques.

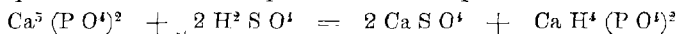
Le phosphate sodique monobasique : $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, se rencontre dans l'urine. Il cristallise en prismes rhombiques.

Phosphate sodique bibasique, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O} = 358$.

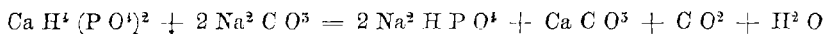
Natrum phosphoricum.

Il a été découvert par Hellot (1735), dans les urines. Rouelle (1776) et Klaproth (1785) reconnurent sa composition.

Préparation. — On peut obtenir le phosphate sodique en ajoutant du carbonate sodique à de l'acide phosphorique en solution, jusqu'à ce que la liqueur ait pris une réaction alcaline faible. On évapore et l'on fait cristalliser. Toutefois on ne prépare guère le phosphate sodique qu'industriellement, au moyen des os calcinés. Les cendres d'os renferment environ 85 % de phosphates; on en traite 10 p. par 8 1/2 p. d'acide sulfurique concentré et 50 p. d'eau, et l'on fait digérer le mélange pendant quelques jours. Il se forme du sulfate calcique insoluble et du phosphate acide de calcium qui reste dans la liqueur :



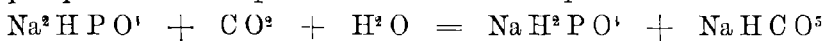
On sépare le liquide limpide du précipité, on l'évapore à 20 p. de façon à précipiter le sulfate calcique resté en solution; on le filtre, puis on ajoute du carbonate sodique jusqu'à faible réaction alcaline :



On filtre pour séparer le précipité de carbonate calcique qui s'est formé, puis on évapore le liquide à cristallisation. On purifie les cristaux par des cristallisations successives.

Propriétés. — Le phosphate sodique forme des prismes monocliniques, incolores, inodores, d'une saveur salée, fraîche, qui s'effleurissent à l'air. La pes. spéc. des cristaux est de 1,523 à 15°. Il se dissout dans 6 1/2 p. d'eau à 15° et dans 2/3 p. d'eau à 100°, en donnant une solution limpide à réaction légèrement alcaline, qui absorbe de

grandes quantités d'anhydride carbonique, en se transformant en phosphate monobasique et en bicarbonate sodique :

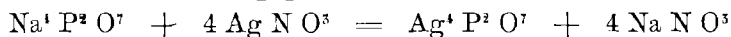


La solution aqueuse de phosphate sodique abandonnée à la cristallisation, à une température supérieure à 33°, dépose des cristaux non efflorescents, qui ne renferment que 7 mol. d'eau. On obtient le même sel : $\text{Na}^2\text{HPO}^1 + 7\text{H}^2\text{O}$, lorsqu'on fait effleurir pendant longtemps à l'air libre, le sel à 12 mol. Le produit officinal se compose souvent d'un mélange de cristaux des deux espèces.

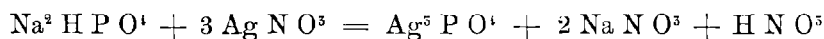
Lorsqu'on chauffe le phosphate sodique pendant longtemps au delà de 250°, ou pendant quelques instants au rouge sombre, il se transforme en pyrophosphate sodique :



Le pyrophosphate traité par la solution de nitrate argentique, donne un précipité blanc pur de pyrophosphate argentique, sans que la solution devienne acide aux papiers réactifs :



Au contraire, le phosphate donne, dans les mêmes conditions, un précipité jaune de phosphate triargentique et la liqueur devient acide :



Essai. — Le phosphate sodique ne doit pas donner d'effervescence lorsqu'on en fait tomber quelques cristaux dans l'acide chlorhydrique dilué — absence de carbonate —.

La solution de phosphate (1 : 20) acidulée par l'acide nitrique, ne doit pas donner de précipité par le nitrate barytique en solution — absence de sulfate —, ni par le nitrate d'argent — absence de chlorure — ; tout au plus peut-on tolérer dans l'un et l'autre cas une très légère opalescence.

La solution de phosphate (1 : 20) additionnée d'ammoniaque, ne doit précipiter ni par le sulfhydrate ammoniac — absence de métaux —, ni par l'oxalate ammoniac — absence de calcium —.

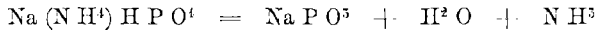
Pour déceler l'arsenic, on dissout 2 g. de phosphate sodique dans 10 c.c. d'acide sulfurique dilué, puis on ajoute de la solution d'iode jusqu'à ce que la liqueur ait pris une teinte jaune pâle; on ajoute alors un globeule de zinc et l'on recouvre le tube dans lequel s'accomplit l'essai, d'une capsule en papier au milieu de laquelle on a fait tomber une goutte de solution (1 : 1) de nitrate d'argent; lorsque le phosphate renferme de l'arsenic, il se produit la série de phénomènes dont nous avons parlé ci-dessus (page 41); la tache humide devient jaune, puis elle noircit de la circonférence au centre.

On peut aussi dissoudre quelques grammes de phosphate dans 2 fois leur poids d'acide chlorhydrique concentré, ajouter du chlorure stanneux cristallisé, puis chauffer le mélange au bain-marie pendant une heure environ. Si la liqueur se colorait en brun, le produit renfermerait de l'arsenic.

Usages. — On donne le phosphate sodique comme purgatif très doux à la dose de 15—50 g.; on le donne aussi à la dose de 2—4—6 g., plusieurs fois par jour, contre la goutte, le rhumatisme, le rachitisme, la scrofule, la pierre, etc.

Phosphate sodico-ammonique : $\text{Na}(\text{NH}^4)\text{HPO}^4 + 4\text{H}^2\text{O}$. Sel de phosphore. On obtient ce composé en saturant d'ammoniaque liquide 10 p. de solution concentrée d'acide phosphorique (pes. spéc. 1,26), puis en ajoutant 16 p. de phosphate bisodique à 12 molécules d'eau, soigneusement pulvérisé. On ajoute, au besoin, un peu d'ammoniaque, afin d'obtenir une réaction franchement alcaline, on filtre et on fait cristalliser.

Le sel de phosphore forme des cristaux clinorhombiques, incolores, solubles dans l'eau. Il entre facilement en fusion, en dégageant de l'eau et de l'ammoniaque, et en se transformant en métaphosphate :

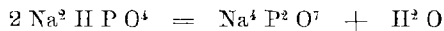


L'emploi du sel de phosphore comme réactif au chalumeau, repose sur cette décomposition facile. Le métaphosphate possédant la propriété de dissoudre les oxydes métalliques, donne des perles de couleur variable, suivant le métal employé et suivant que l'on opère à la flamme de réduction ou à celle d'oxydation.

Pyrophosphate sodique, $\text{Na}^4\text{P}^2\text{O}^7 + 10\text{H}^2\text{O} = 416$

Natrum pyrophosphoricum.

Préparation. — On obtient le pyrophosphate sodique, en chauffant le phosphate bisodique au rouge sombre :



On reprend la masse par l'eau, on la filtre et on l'évapore à cristallisation.

Propriétés. — Le pyrophosphate sodique forme de gros prismes clinorhombiques, incolores, inaltérables à l'air; lorsqu'on le chauffe, il perd son eau de cristallisation, et se prend par refroidissement en une masse translucide. 100 p. d'eau à 10° en dissolvent 6,81 p.; à 20°, 10,92 p.; à 100°, 93,11 p.; il est insoluble dans l'alcool. Sa solution aqueuse possède une réaction faiblement alcaline; l'ébullition ne lui fait subir aucun changement. La solution de nitrate d'argent doit y produire un précipité blanc pur de pyrophosphate d'argent; ce caractère distingue le pyrophosphate du phosphate sodique.

L'essai se fait comme pour le phosphate bisodique.

Arséniate sodique, $\text{HNa}^2\text{AsO}^4 + 7\text{H}^2\text{O} = 312$.

Natrum arsenicicum, arsenias natricus.

L'arséniate sodique forme des cristaux prismatiques, incolores, très solubles dans l'eau; il possède une réaction faiblement alcaline; il cristallise au-dessus de 20° avec 7 molécules d'eau; à basse température, il cristallise avec 12 molécules; 100 p. d'eau à 15° dissolvent 28 p. d'arséniate sodique.

Préparation. — On chauffe dans un creuset de Hesse, un mélange de 100 g. de nitrate sodique sec, en poudre, et de 116 g. d'anhydride arsénieux pulvérisé, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs, sans aller cependant au delà du rouge sombre. On dissout le culot refroidi dans 8 p. d'eau bouillante, puis on traite la liqueur par une solution de carbonate sodique cristallisé, jusqu'à réaction alcaline (environ 150 g.). On fait cristalliser à la température de 20°

à 25° et l'on rejette la dernière solution mère. La liqueur doit rester alcaline jusqu'à la fin des cristallisations.

La préparation de l'arséniate sodique diffère de celle de l'arséniate acide de potassium en ce que l'on ajoute du carbonate sodique pour obtenir le sel bibasique.

Usages. — Analogues à ceux de l'arséniate potassique; à cause des quantités variables d'eau de cristallisation qu'il peut renfermer, son emploi donne des résultats assez incertains. Dose maxima : 0,005 g. (5 millig.).

Sulfantimoniate sodique, $\text{Na}^3\text{SbS}^4 + 9\text{H}^2\text{O} = 481$.

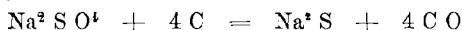
Sel de Schlippe.

Natrum sulfostibicum.

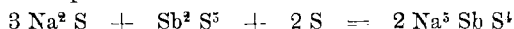
Le sulfantimoniate sodique découvert par Schlippe, en 1837, forme de gros cristaux tétraédriques, incolores ou faiblement colorés en jaune. Il se dissout dans 3 p. d'eau froide et dans 1 p. d'eau bouillante, en donnant une solution à réaction alcaline; il est insoluble dans l'alcool. Les acides dilués le décomposent en dégageant du sulfure hydrique, et en précipitant du pentasulfure d'antimoine. Au contact de l'anhydride carbonique de l'air, les cristaux s'altèrent rapidement et se recouvrent d'une couche rouge brun de sulfure d'antimoine; en même temps, il se forme du carbonate, de l'antimoniate et de l'hyposulfite sodique.

Préparation. — On peut obtenir le sel de Schlippe par voie sèche et par voie humide.

1° Voie sèche — a) Procédé de Schlippe. — On chauffe dans un creuset de Hesse, jusqu'à fusion tranquille, un mélange intime de 8 p. de sulfate sodique anhydre et de 2 p. de charbon, puis on ajoute, en remuant la masse, 5 p. de sulfure noir d'antimoine, mélangées de 1 p. de soufre, et l'on chauffe de nouveau jusqu'à fusion tranquille. Lorsque la couleur du sulfate d'antimoine est entièrement disparue, on verse la masse liquide sur une pierre, on la pulvérise et on la chauffe dans un vase en fonte avec 10 p. d'eau. On laisse déposer, on filtre et l'on évapore le liquide filtré à cristallisation. On recueille les cristaux sur un entonnoir, on les égoutte, on les lave avec une petite quantité de solution étendue d'hydrate sodique, puis on les dessèche entre des feuilles de papier à filtrer. Par l'action réductrice du charbon, le sulfate sodique est d'abord transformé en sulfure :



Le sulfure sodique s'unit au sulfure d'antimoine et au soufre, pour former du sulfantimoniate sodique :



b) Le codex français prépare le sel de Schlippe par voie sèche, en fondant dans un creuset un mélange de 40 p. de sulfure d'antimoine, avec 140 p. de fleur de soufre, 240 p. de carbonate sodique sec et de 30 p. de charbon végétal.

On pulvérise la masse, après refroidissement; on la reprend par aussi peu d'eau bouillante que possible, et l'on fait cristalliser.

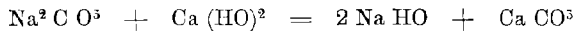
Si l'on négligeait l'addition de charbon, le soufre et le carbonate sodique donneraient, par la fusion, du foie de soufre sodique, mélange de sulfure et de

sulfate; mais l'action réductrice du charbon transforme le sulfate en sulfure, qui s'unit au sulfure d'antimoine pour former le sulfantimoniato.

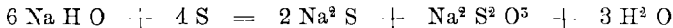
2° Voie humide. Procédé de Mitscherlich —. On fait bouillir, dans un vase en fer, une solution de 75 p. de carbonate sodique cristallisé dans 250 p. d'eau, puis on y ajoute un lait de chaux, préparé au moyen de 26 p. de chaux vive et de 80 p. d'eau; on fait bouillir pendant quelques minutes, puis on ajoute un mélange de 36 p. de sulfure d'antimoine lévigué et de 9 p. de soufre. On fait bouillir, en remplaçant l'eau d'évaporation, jusqu'à ce que la couleur grise du sulfure d'antimoine soit entièrement disparue (2 ou 3 heures). On filtre, on fait bouillir le résidu avec 150 p. d'eau; on filtre de nouveau, on réunit les solutions et on les évapore jusqu'à ce que 1 goutte du liquide, projetée sur de la porcelaine froide, donne des cristaux dans l'espace d'une minute. On fait cristalliser dans un endroit frais. Après 24—30 heures, on sépare les cristaux, on évapore les eaux-mères aux $\frac{2}{3}$ de leur volume, et on les fait cristalliser une seconde fois. Les cristaux réunis sont lavés au moyen d'une solution très étendue d'hydrate sodique et séchés entre des feuilles de papier à filtrer.

L'arsenic que le sulfure d'antimoine aurait pu contenir, reste en solution dans les eaux-mères, à l'état de sulfarséniate sodique: $\text{Na}^3 \text{AsS}^4$. Le lavage à la soude débarrasse les cristaux des dernières traces de sulfarséniate qui pourraient les souiller.

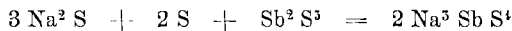
Par l'action de la chaux sur le carbonate sodique, il se forme d'abord de l'hydrate et du carbonate calcique :



Lorsqu'à l'inverse de la prescription précédente, on introduit d'abord le soufre, et seulement après solution de ce dernier, le sulfure d'antimoine, il se forme du sulfure et de l'hyposulfite sodique :

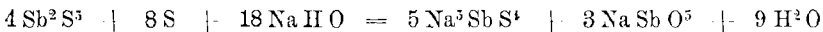


Le sulfure sodique s'unit à l'excès du soufre et au sulfure d'antimoine, pour donner du sulfantimoniato sodique :



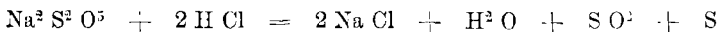
L'hyposulfite sodique formé dans la première phase reste dans les eaux-mères du sel de Schlippe; aussi ne faut-il pas pousser trop loin l'évaporation de ces dernières.

Lorsqu'au contraire, on ajoute à la solution alcaline un mélange intime de soufre et de sulfure, ainsi que nous l'avons fait, la formation de l'hyposulfite sodique est considérablement diminuée; il se forme alors, à côté du sulfantimoniato, du métantimoniato sodique, insoluble :



Le rendement théorique en sel de Schlippe, est ici moins considérable, par suite de la formation du métantimoniato sodique, qui est perdu. Dans la première façon d'opérer, c'est-à-dire lorsqu'on n'ajoute le sulfure d'antimoine qu'après solution du soufre, le rendement est plus considérable, l'hyposulfite sodique formé ne retenant pas d'antimoine.

Si l'on fait cristalliser le sel de Schlippe, peu importe le mode de préparation, au point de vue de la qualité du produit, et il y a lieu de choisir celui qui donne le rendement le plus considérable; mais, si la liqueur qui renferme le sulfantimoniato sodique, doit servir directement à la préparation du soufre doré, et si, à l'exemple de la pharmacopée belge de 1854, on précipite la solution tout entière par un acide on doit éviter la formation de l'hyposulfite, qui se décompose en précipitant du soufre :



Usages. — Le sel de Schlippe sert à préparer le pentasulfure d'antimoine.

Lorsqu'on sature l'acide borique par les bases et les carbonates alcalins, on obtient des pyroborates de la formule : $M^2B^1O^7$, M représentant un métal monoatomique. L'acide borique peut aussi former des métaborates de la formule : MO^2 .

Pyroborate sodique, $Na^2B^1O^7 + 10 H^2O = 382$.

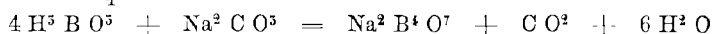
Borate sodique, borax.

Natrum biboricum, natrum bivoracicum.

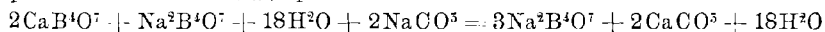
Bien que le nom de borax se rencontre déjà dans les écrits de Geber (VIII^e siècle), on ne paraît avoir connu le borate sodique que beaucoup plus tard. Il fut introduit dans le commerce par les Vénitiens. En 1772, Grill Abrahamson expédia, en Suède, du borax cristallisé provenant des Indes orientales.

État naturel. — On rencontre le borax en solution dans beaucoup de lacs de l'Asie, notamment au Thibet. Il existe sous forme de tinkal : $Na^2B^1O^7 + 10 H^2O$, dans l'Inde, la Chine, l'Amérique du Sud, etc. Enfin, la Californie et le Pérou fournissent de grandes quantités de boronatrocalcite : $Na^2B^1O^7 + 2 CaB^1O^7 + 18 H^2O$.

Préparation. — Autrefois, on retirait exclusivement le borax du tinkal; on dissolvait ce minéral dans l'eau bouillante, puis on le faisait cristalliser après avoir ajouté un peu de carbonate sodique. La presque totalité du borax employé aujourd'hui, est obtenue par saturation de l'acide borique toscan, au moyen du carbonate sodique :



Enfin, on obtient aussi une quantité notable de borax en faisant bouillir le boronatrocalcite : $2 CaB^1O^7 + Na^2 B^1O^7 + 18 H^2O$, avec une quantité correspondante de carbonate sodique en solution :



Propriétés. — Le borax se présente ordinairement sous forme de prismes clinorhombiques renfermant 10 molécules d'eau, incolores, transparents, inodores, d'une saveur légèrement saline. Les cristaux ne s'effleurissent que superficiellement; ils se dissolvent dans 14 p. d'eau à la température ordinaire, et dans $\frac{1}{2}$ p. d'eau à 100°, en donnant une solution à réaction alcaline. Ce borax s'appelle prismatique; sa pes. spéc. est de 1,75.

Lorsqu'on fait cristalliser le borate sodique à une température supérieure à 60°, on obtient un sel ne renfermant plus que 5 molécules d'eau, qui cristallise en octaèdres et possède une pes. spéc. de 1,815; c'est le borax octaédrique. L'un et l'autre sel, lorsqu'on les chauffe, se transforment en une masse poreuse blanche qui constitue

le borax calciné. Au rouge, ce dernier entre en fusion, et, lorsqu'on l'abandonne au refroidissement, il se prend en une masse incolore — verre de borax —. Cette masse fondue possède la propriété de dissoudre les oxydes métalliques, en formant des perles caractéristiques pour certains d'entre eux.

La solution saturée, froide, de borax absorbe de grandes quantités d'anhydride carbonique et de sulfide hydrique; dans ce cas, l'acide borique est mis en liberté et il se forme du bicarbonate ou du sulfure sodique. Le chlore, le brome, l'iode, l'anhydride arsénieux, exercent la même action sur le borax.

Une forte dilution au moyen d'eau ou mieux encore au moyen d'alcool, amène la décomposition partielle du borax en acide borique et en combinaisons beaucoup plus riches en alcali.

Essai. — Le pyroborate sodique doit se dissoudre dans 15 – 17 fois son poids d'eau à la température ordinaire. Il doit être insoluble dans l'alcool. Sa solution aqueuse, additionnée d'une très petite quantité d'acide chlorhydrique, colore le papier de curcuma en brun.

La solution de borax (1 : 50) ne doit être modifiée, ni par le sulfide hydrique — absence de métaux —, ni par la solution de carbonate sodique — absence de sels de calcium et de magnésium —, ni par l'oxalate ammonique — absence de sels calciques —.

La solution de borax (1 : 50), acidulée par l'acide nitrique, ne doit donner de précipité, ni avec la solution de nitrate d'argent — absence de chlorure —, ni avec la solution de nitrate barytique — absence de sulfate —. Dans ces deux derniers essais, une légère opalescence est insuffisante pour faire rejeter le produit.

La solution de borax ne doit pas donner d'effervescence quand on la traite par l'acide chlorhydrique dilué — absence de carbonate —. Pour faire cet essai, on abandonne le produit à l'air sec, après l'avoir étendu sur une feuille de papier, et l'on choisit les cristaux les plus effleuris; ce sont eux qui renferment le carbonate sodique (ou le sulfate), en plus forte proportion.

Usages. — On emploie le borax comme astringent, dépuratif, diurétique, antiseptique. A l'extérieur, on l'emploie en gargarismes et en frictions dans différentes maladies de la peau, notamment pour les engelures. Le lait, additionné d'une petite quantité de borax, se conserve pendant plusieurs jours sans aigrir.

Carbonate sodique.

Les anciens paraissent avoir connu le carbonate sodique sous le nom de *nitrum*, que lui donne Pline; toutefois, on l'a confondu pendant longtemps avec le carbonate potassique. Jusqu'à la fin du siècle dernier, on le retirait exclusivement des cendres des plantes marines et des plantes maritimes.

Le commerce fournit le carbonate sodique sous différents états de pureté. On distingue notamment un carbonate impur, ou soude du commerce, et un carbonate pur, cristallisé.

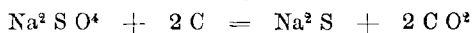
Carbonate sodique du commerce.Soude, sel de soude.*Natrum carbonicum crudum, sal soda, soda.*

État naturel. — Le carbonate sodique se rencontre dans les cendres de toutes les plantes, surtout dans les cendres des plantes marines. On le trouve en solution dans beaucoup d'eaux minérales, telles que celles de Carlsbad, Vichy, Ems, Bilin. Il existe à l'état de sesquicarbonate : $\text{Na}^2\text{CO}^3 + 2\text{NaHCO}^3 + 3\text{H}^2\text{O}$, dans certains lacs de Hongrie, d'Égypte, d'Arabie, de la région Ouralo-Caspique, de l'Amérique du Sud, etc.

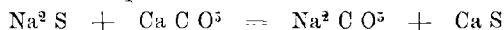
Production. 1^o Soude naturelle. On la retire des lacs à sesquicarbonate sodique. Celle qui provient d'Égypte, de Perse, du Thibet, de la région caspique, du Fezzan, porte le nom de natron et de trona; c'est le sesquicarbonate à 3 molécules d'eau : $\text{Na}^2\text{CO}^3 + 2\text{NaHCO}^3 + 3\text{H}^2\text{O}$. Le Vénézuéla fournit une soude naturelle, urao, qui ne renferme que 2 molécules d'eau de cristallisation.

2^o Soude des Varechs et des plantes maritimes. Les cendres des plantes marines et de celles du littoral contiennent des quantités de carbonate sodique variant entre 5 et 30 %. Les plantes à soude appartiennent surtout aux genres *Salsola*, *Salicornia*, *Atriplex*, *Statice*, *Chenopodium*, ainsi qu'à de nombreux genres d'Algues : *Fucus*, *Laminaria*, etc. On incinère ces plantes dans de grandes fosses dallées; les cendres, fortement chauffées, subissent une demi-fusion et se transforment en une masse agglomérée, un peu vitreuse, colorée en brun. Une des meilleures sodes de plantes est la soude d'Espagne; elle est fournie par l'incinération de la barille ou *Salsola vermiculata* et porte dans le commerce le nom de barille ou, d'après le port d'embarquement, celui de soude d'Alicante, de Malaga, de Carthagène.

Soude artificielle. Procédé Leblanc. Le point de départ de la fabrication de la soude par ce procédé, est le sulfate sodique. On obtient ce dernier en faisant réagir l'acide sulfurique sur le chlorure sodique, ou bien encore, suivant le procédé Hargreaves et Robinson, en faisant arriver au contact du chlorure sodique, de l'anhydride sulfureux, produit par la combustion des pyrites, et mélangé d'air humide. Le sulfate sodique, obtenu de l'une ou l'autre façon, est mélangé (100 p.) de carbonate calcaïque (100 p.) et de charbon (39 p.). On introduit la masse dans des fours à réverbère et on la maintient pendant plusieurs heures à la température du rouge. En présence du charbon, le sulfate sodique se décompose en sulfure et anhydride carbonique :



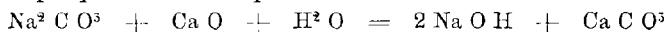
Le sulfure sodique, réagissant sur le carbonate calcaïque, donne du carbonate sodique et du sulfure calcaïque :



Vers la fin de l'opération, il se forme quelques produits accessoires, notamment de l'oxyde calcaïque :



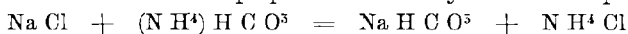
Enfin, lorsqu'on reprend la masse refroidie par de l'eau, cet oxyde calcaïque, réagissant sur le carbonate sodique, donne une quantité correspondante d'hydrate sodique qui reste dans le produit :



Le résidu du lessivage se compose surtout d'oxyde et de sulfure calcaïque.

La lessive obtenue est clarifiée par déposition, puis évaporée à siccité. Le résidu, qui renferme du carbonate à 1 mol. d'eau : $\text{Na}^2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, est calciné et transformé en carbonate anhydre — soude calcinée —, ou bien on le dissout de nouveau et on le fait cristalliser — soude cristallisée —.

Procédé Solvay. Ce procédé consiste à faire passer dans une solution concentrée de chlorure sodique, saturée d'ammoniaque, un courant d'anhydride carbonique; il se précipite du bicarbonate sodique mélangé de bicarbonate ammonique en quantité plus ou moins grande, et il reste en solution du chlorure ammonique. On transforme le bicarbonate en carbonate neutre par l'action de la chaleur. On recueille l'anhydride carbonique qui se dégage, pour l'employer à une nouvelle opération. Quant au chlorure ammonique obtenu comme produit accessoire, il sert à préparer l'ammoniaque nécessaire à la saturation du chlorure sodique; on le décompose par la chaux et cette dernière elle-même est obtenue comme produit accessoire de la préparation de l'anhydride carbonique :



On retire aussi la soude de la cryolithe : $\text{Al}^2\text{F}_6 + 6\text{NaFl}$, en calcinant ce minéral avec de la chaux; il se forme du fluorure calcique insoluble et de l'aluminate sodique; on reprend ce dernier par l'eau et on fait passer un courant d'anhydride carbonique dans la liqueur: il se forme du carbonate sodique qui reste en solution et l'alumine se précipite.

Enfin, un procédé de préparation de la soude récemment découvert, consiste à mélanger du chlorure sodique avec un lait d'alumine, à dessécher la masse, puis à la traiter par un courant de vapeur d'eau surchauffée au rouge. Il se dégage de l'acide chlorhydrique et l'on obtient, comme résidu, de l'aluminat de sodium que l'on traite par l'anhydride carbonique pour préparer le carbonate sodique, ou par la chaux vive, si l'on veut en préparer l'hydrate sodique.

Au lieu d'alumine, on peut employer de l'oxyde ferrique ou d'autres oxydes métalliques.

Propriétés. — Le carbonate sodique du commerce forme des masses cristallines, peu transparentes, blanchâtres, qui s'effleurissent à l'air libre. Il est très soluble dans l'eau et sa solution possède une réaction fortement alcaline.

La soude du commerce est très impure; elle renferme de 3—10 % de sulfate, sulfite, hyposulfite, silicate, chlorure sodiques et parfois aussi des traces de cyanure, ferro cyanure, sulfo cyanure sodiques, d'oxydes de fer et de plomb.

Essai. — La soude du commerce se présente en cristaux incolores, secs. Elle doit renfermer de 32—35 % de carbonate sodique sec; ce que l'on détermine au moyen de la solution acide titrée.

Sa solution étendue (1 : 50), sursaturée par l'acide acétique, ne doit donner qu'un faible trouble lorsqu'on l'additionne de nitrate d'argent ou de nitrate barytique en solution — absence de quantités trop fortes de chlorure ou de sulfate —.

La solution de soude (1 : 50) ne doit pas se colorer ni donner de précipité lorsqu'on la traite par le sulfhydrate ammonique.

Hyposulfite sodique, sulfure sodique. — On sursature la solution de carbonate sodique par un léger excès d'acide nitrique, puis on y ajoute aussitôt une goutte ou deux de solution de nitrate argentique et l'on chauffe modérément; il ne doit se former qu'un trouble blanchâtre, dû à un peu de chlorure et non pas un trouble brun ou noir de sulfure d'argent.

On peut encore additionner la solution de soude (1 : 10) d'empois d'amidon, puis de 1 goutte de solution diluée d'iode. Si la solution est exempte d'hyposulfite et de sulfure sodique, la liqueur prend immédiatement une coloration bleue.

On a parfois rencontré du cyanure sodique dans le carbonate. Pour le déceler, on ajoute à la solution de carbonate sodique un peu de sulfate ferreux et de chlorure ferrique, puis on l'acidule fortement par l'acide chlorhydrique : un précipité bleu indiquerait la présence du cyanure.

Enfin, on a signalé dans la soude la présence de l'arsenic. On le décele en sursaturant 2 g. de produit par 10 c.c. d'acide sulfurique dilué et en ajoutant quelques gouttes de solution d'iode, jusqu'à ce que la liqueur prenne une teinte jaune pâle; on introduit alors le mélange dans un tube à réaction avec un globule de zinc, et l'on recouvre le tube d'une capsule en papier à filtrer, au milieu de laquelle on a fait tomber 1 goutte de solution concentrée de nitrate argentique. Lorsque la soude renferme de l'arsenic, la tache de nitrate argentique jaunit d'abord, puis noircit de la périphérie au centre (voyez p. 41, fig. 4).

Usages. — Le carbonate sodique n'est guère employé que pour la préparation de bains.

Carbonate sodique pur, $\text{Na}^2\text{CO}^3 + 10\text{H}^2\text{O} = 286$.

Carbonate sodique pur, carbonate sodique cristallisé.

Natrum carbonicum purum, natrum carbonicum depuratum.

Préparation. — On sature l'eau bouillante de cristaux de carbonate de soude du commerce et l'on place la liqueur dans un endroit frais; lorsque la cristallisation s'est produite au-dessous de 10° , il se précipite une masse cristalline renfermant du carbonate sodique à 1 seule molécule d'eau. On rassemble les cristaux, on les lave avec un peu d'eau froide, on les dissout une seconde fois dans l'eau bouillante, on les fait de nouveau cristalliser et l'on répète les cristallisations jusqu'à ce que les eaux de lavage des cristaux ne donnent plus de trouble lorsqu'on les traite par une solution nitrique de nitrate d'argent et par une solution nitrique de nitrate barytique. Enfin, on dissout une dernière fois les cristaux dans l'eau bouillante, on filtre la liqueur, on l'évapore jusqu'à la pes. spéc. de 1,2 environ et on l'abandonne à la cristallisation dans un endroit dont la température est de $10-20^\circ$. On recueille les cristaux et on les sèche à la température ordinaire entre des feuilles de papier à filtrer. Le produit ainsi obtenu renferme 10 molécules d'eau.

Propriétés. — Le carbonate sodique, préparé de cette façon, forme des prismes clinorhombiques d'une pes. spéc. de $1,44$ à 16° . À l'air sec, les cristaux s'effleurissent; à la température de 34° , ils fondent dans leur eau de cristallisation; lorsqu'on les chauffe au delà de cette température, on obtient un sel pulvérulent qui ne renferme plus qu'une seule molécule d'eau. On obtient le même sel quand on fait effleurir les cristaux de soude à la température de $37,5^\circ$. Lorsqu'une solution sursaturée de carbonate sodique cristallise à la température de 25° , il se forme des prismes orthorhombiques, qui renferment 7 molécules d'eau de cristallisation. Le carbonate sodique est très soluble dans l'eau. D'après Lœwel, 100 p. d'eau dissolvent :

	Sel anhydre.	Sel avec $10\text{H}^2\text{O}$.
A 0°	6,97 p.	21,33 p.
» 10°	12,06 »	40,94 »
» 15°	16,20 »	63,20 »

	Sel anhydre.	Sel avec 10 H ² O.
A 20°	21,71 p.	92,82 p.
» 25°	28,50 »	149,13 »
» 30°	37,24 »	273,64 »
» 38°	51,67 »	1142,17 »
» 104°	45,47 »	539,63 »

La diminution de solubilité, à partir de 38°, s'explique par la formation d'un sel moins riche en eau de cristallisation et moins soluble dans l'eau.

Le carbonate sodique est insoluble dans l'alcool; il se dissout bien dans la glycérine froide. Ses solutions possèdent une réaction alcaline.

Essai. — L'essai s'opère comme pour le produit précédent, avec cette différence que le carbonate dépuré ne doit pas même renfermer de traces de chlorure, ni de sulfate; sa solution nitrique ne doit donc se troubler, ni par le nitrate d'argent, ni par le nitrate barytique en solution.

Usages. — On emploie le carbonate sodique comme anti-acide, diurétique; contre la goutte, la pierre, le croup, etc., à la dose de 0,3—1—2 g. On en fait aussi des lotions pour l'usage externe.

Carbonate sodique desséché. *Natrum carbonicum siccum.* On obtient ce produit en desséchant le sel précédent. Lorsque la dessiccation a lieu à la température de 40—50° et qu'on l'arrête, après que le produit a perdu la moitié de son poids, on obtient du carbonate avec 2 molécules d'eau. A une température supérieure, mais au-dessous de 100°, on obtient le sel à 1 molécule; enfin, lorsqu'on chauffe au delà de 100°, on obtient le carbonate entièrement anhydre, employé en analyse.

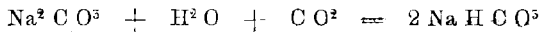
Bicarbonate sodique, Na H C O³ = 84.

Carbonate acide de sodium.

Natrum bicarbonicum, natrum carbonicum acidulum.

Le bicarbonate sodique a été préparé pour la première fois par Rose, en 1801. Il existe à l'état naturel dans beaucoup d'eaux minérales (Vichy, Ems, Bilin, etc.).

Préparation. — On peut préparer le bicarbonate sodique en faisant arriver un courant d'anhydride carbonique, bien lavé, dans une solution concentrée de carbonate sodique pur; le bicarbonate moins soluble se sépare sous forme de poudre cristalline :



Dans l'industrie, on le prépare en étendant sur de larges surfaces un mélange de 4 p. de carbonate sodique effleuré et de 1 p. de carbonate cristallisé, puis en faisant arriver un courant d'anhydride carbonique; le carbonate se transforme en carbonate acide :



Le produit est pulvérisé et lavé à l'eau distillée; celle-ci enlève le monocarbonate en excès, ainsi que le sulfate et le chlorure sodique que dépose d'ordinaire le monocarbonate. On dessèche à la température de 25—30°.

Propriétés. — Le bicarbonate sodique cristallise en petites tables clinorhombiques, ordinairement réunies en croûtes, dont la pes. spéc. est de 2,22 à 16°. Le commerce le fournit aussi sous forme de poudre blanche, cristalline. Il est inodore, possède une saveur faiblement alcaline; il bleuit le tournesol et se montre sans action sur le curcuma. A l'air humide, le bicarbonate sodique perd de l'anhydride carbonique et se transforme graduellement en sesquicarbonate.

Le bicarbonate sodique est soluble dans l'eau. 100 p. d'eau en dissolvent 8,95 p. à 0°; 10,04 p. à 10°; 11,15 p. à 20°; 12,24 p. à 30°; 13,35 p. à 40°; 14,45 p. à 50°; 15,57 p. à 60°, et 16,69 p. à 70°. Au delà de cette température et même par une simple agitation, à la température ordinaire, la solution aqueuse du bicarbonate se décompose en dégageant de l'anhydride carbonique et en formant du sesquicarbonate : $\text{Na}^2\text{CO}^3 + \text{NaHCO}^3$. Lorsqu'on évapore rapidement la solution de bicarbonate, on obtient des cristaux de la formule : $\text{Na}^2\text{CO}^3 + 2\text{NaHCO}^3 + 3\text{H}^2\text{O}$.

Essai. — On doit se procurer autant que possible le sel cristallisé en croûtes et le réduire en poudre au fur et à mesure du besoin. La solution aqueuse (1 : 20) de bicarbonate, sursaturée par l'acide acétique, ne doit pas être modifiée lorsqu'on la sature par le sulfide hydrique — absence de cuivre, de plomb, de zinc, etc. —; lorsqu'on additionne cette même liqueur acétique de quelques gouttes de solution de nitrate barytique, il ne doit pas se produire de trouble dans la première minute qui suit l'institution de l'expérience — absence de traces trop considérables de sulfate —.

La solution (1 : 20) de bicarbonate, sursaturée par l'acide nitrique, ne doit pas se troubler immédiatement lorsqu'on l'additionne de quelques gouttes de solution de nitrate d'argent.

Chauffé avec de l'hydrate sodique en solution, le bicarbonate sodique ne doit pas dégager d'ammoniaque, reconnaissable à son odeur et à son action sur le réactif de Nessler — absence de sels ammoniques. — Pour constater l'ammoniaque, Hager conseille de chauffer le bicarbonate avec la soude dans un tube à réaction, mollement fermé par un petit cône de papier à filtrer, dont l'extrémité, tournée vers l'intérieur du tube, est mouillée de solution de nitrate mercurieux. Le sommet du cône noircit rapidement lorsqu'il se dégage des traces d'ammoniaque.

Le bicarbonate sodique renferme souvent de notables quantités de monocarbonate. On peut les déceler de la façon suivante : on triture quelques grammes du produit avec 4—5 parties d'eau froide, on filtre; le carbonate, plus soluble, passe surtout dans la liqueur; on ajoute alors à la solution un égal volume de solution (1 : 4) de sulfate magnésique; il ne doit pas se former de précipité de carbonate magnésique. Accompli comme nous venons de l'indiquer, cet essai ne déceit qu'un contenu en carbonate supérieur à 3 %.

L'essai suivant donne de meilleurs résultats (Biltz) : on traite 2 g. de bicarbonate sodique par 15 c.c. d'eau et l'on abandonne au repos pendant 10 minutes, sans agiter. Après ce temps, on décante avec précaution le liquide limpide et on y ajoute 5 g. de solution (1 : 20) de chlorure mercurique; il se forme un précipité blanc, mais il ne doit pas se manifester de trouble rouge, dans l'espace de 5 minutes. L'essai accompli de cette façon ne déceit qu'un contenu en carbonate supérieur à 3 %. On peut le rendre plus sensible en augmentant la quantité de solution mercurique ajoutée, de 0,5 g. ou de 1 g. Autant que possible, on doit opérer à une température inférieure à 15°.

On peut encore introduire dans un tube à réaction 0,5 g. de bicarbonate pul-

vérisé, puis ajouter 5—6 c.c. de solution au centième de chlorure mercurique (solution réactif 1 : 20, diluée de 4 fois son poids d'eau); on abandonne au repos, sans agiter; il se forme un précipité blanc qui ne doit pas se colorer, même après plusieurs heures. Pour un contenu de 4 ‰ en monocarbonate, le précipité est jaune ou rougeâtre, après 1 heure. Pour 4.5 ‰, le précipité jaunit immédiatement; pour 5 ‰, il devient de suite rouge brun.

Lorsqu'on fait un mélange de deux solutions, l'une de bicarbonate sodique, l'autre de chlorure mercurique, dans le rapport des poids moléculaires, il se forme un précipité rouge cristallin d'oxychlorure mercurique. Dans les mêmes conditions, le carbonate sodique donne un précipité brun pulvérulent, composé d'un mélange d'oxychlorure et d'oxyde mercurique; dans l'un et l'autre cas, il se forme aussi une combinaison incolore de carbonate mercurique uni à du bicarbonate sodique. Cette dernière combinaison se produit seule lorsqu'on traite une solution de chlorure mercurique par un grand excès de bicarbonate sodique, et ce n'est qu'après un temps plus ou moins long que se forme le précipité rouge d'oxychlorure. Lorsque le bicarbonate renferme du monocarbonate, ce précipité se produit plus rapidement.

Usages. — Le bicarbonate sodique est employé pour saturer les acides de l'estomac, sous forme de poudre, de tablettes, etc. Il sert aussi à préparer, en petit, l'anhydride carbonique. Dose : 0,5—1—2 g. une ou plusieurs fois par jour. L'usage du bicarbonate sodique ne doit pas être prolongé pendant trop longtemps.

Lithium, Li = 7.

Le lithium a été découvert, en 1817, par Arfwedson, dans la pétalite (silicate d'aluminium et de lithium). Berzélius lui donna le nom de lithium (*λίθιον*, petite pierre), pour rappeler son origine minérale, les deux autres alcalis, la potasse et la soude, s'extrayant des végétaux.

Le lithium est très répandu dans la nature, mais en petites quantités; il entre dans la composition du lépidolithe (mica lithifère), du triphane, de la triphylline (phosphate ferroso ou manganosolithique), de la pétalite, etc.

Le lithium est un métal solide, possédant l'éclat de l'argent, inaltérable à l'air sec; dans l'air humide, il se ternit graduellement; il est beaucoup plus dur que le potassium et le sodium. C'est le plus léger des corps solides connus; sa densité est de 0,59; il flotte sur le pétrole. On peut le fondre et le couler à l'air sans qu'il se ternisse. Dumas et Stas ont fixé son poids atomique au chiffre 7,022.

Le lithium opère la transition entre les métaux alcalins et les alcalino-terreux; il forme des sels qui sont solubles dans l'eau, à l'exception du carbonate et du phosphate, et qui communiquent à la flamme une coloration pourpre intense. Le spectre du lithium, très sombre, montre une raie d'un carmin vif et une seconde raie orangée, moins apparente.

Le lithium n'est précipité ni par le chlorure platinique, ni par l'acide tartrique, mais il est précipité par le chlorure stannoso-potassique (voyez p. 219). On le dose généralement à l'état de phosphate; ce dernier sel est très peu soluble dans l'eau ammoniacale.

Chlorure lithique. *Lithium chloratum* : Li Cl. On l'obtient en neutralisant par du carbonate lithique, l'acide chlorhydrique dilué et chauffé; on fait bouillir, on filtre et on évapore à siccité. C'est un sel hygroscopique. Dose 0,3—0,5—0,8 g. plusieurs fois par jour.

Bromure lithique. *Lithium bromatum* : Li Br. On l'obtient, comme le bromure potassique, en préparant une solution de bromure ferreux au moyen de 80 g. de Br, 300 g. d'eau et 30 g. de fer pulvérisé. Cette solution, filtrée et chauffée, est traitée par 37,5 g. de carbonate lithique que l'on ajoute par petites portions. On agite, on laisse refroidir, on filtre et l'on évapore à siccité. Ce sel a été préconisé dans ces derniers temps, comme particulièrement actif dans l'épilepsie, la chorée, le délirium tremens, l'hystérie, la goutte et les calculs urinaires, qu'il paraît dissoudre mieux que les autres sels lithiques. Dose maxima : 2,5 g. En un jour, 10 g.

Iodure lithique. *Lithium iodatum* : Li I. Il se prépare comme le sel précédent, au moyen de 127 p. d'iode, 33 p. de fer, 300 p. d'eau et 33 p. de carbonate lithique.

Carbonate lithique, $\text{Li}^2\text{CO}^3 = 74$.

Lithion carbonicum, lithium carbonicum.

Le carbonate lithique est une poudre blanche, cristalline, inaltérable à l'air, inodore, qui possède une réaction et une saveur faiblement alcalines. Il entre en fusion à une température beaucoup plus basse que les sels potassiques et sodiques correspondants; il se dissout dans environ 130 p. d'eau à la température ordinaire, il est insoluble dans l'alcool. Mouillé d'acide chlorhydrique et introduit au moyen d'un fil de platine dans la flamme non éclairante, il colore cette dernière en cramoisi vif.

Préparation. — 1^o On prépare le carbonate lithique au moyen de la triphylite, qui est un phosphate manganoso-ferroso-lithique, en dissolvant ce minéral dans l'acide chlorhydrique. On ajoute du chlore ou de l'acide nitrique pour transformer le sel ferreux en sel ferrique, puis on traite par l'ammoniaque qui précipite le fer à l'état de phosphate ferrique; le sulfhydrate ammonique précipite ensuite le manganèse. On filtre, on évapore à siccité, puis on calcine le résidu pour chasser les sels ammoniques; on reprend par l'eau le chlorure lithique obtenu comme résidu, puis on le traite par le carbonate ammoniacal.

2^o Le lépidolithe renferme, à côté d'acide silicique, d'aluminium, de fer, de potassium, de sodium et de fluor, 3—5 % de lithium. On chauffe ce minéral au rouge pour le désagréger, puis on le réduit en poudre et on le traite par l'acide sulfurique concentré et chaud. Le fluor se dégage à l'état de fluorure de silicium, les bases sont transformées en sulfates et la silice se précipite. La masse est légèrement calcinée, reprise par l'eau et traitée par un lait de chaux qui précipite le fer et l'alumine et transforme les bases en hydrates. On évapore à siccité, on reprend par un peu d'eau et on précipite le lithium par le carbonate ammonique. Le précipité est recueilli, lavé à l'alcool dilué et purifié par solution dans l'acide nitrique et par une nouvelle précipitation au moyen du carbonate ammonique.

Essai. — Le carbonate lithique doit se dissoudre dans 150 p. d'eau à la température moyenne. Sa solution dans l'acide nitrique dilué ne doit précipiter ni par la solution de nitrate d'argent — absence de chlorure —, ni par la solution de nitrate barytique — absence de sulfate —. Sursaturée par l'ammo-

niaque, la solution nitrique ne doit pas donner de précipité par le sulfhydrate ammonique — absence de métaux —; fortement diluée et additionnée d'ammoniaque en excès et d'oxalate ammonique, elle ne doit pas se troubler — absence de sels calciques —, même lorsqu'on la fait bouillir — absence de sels magnésiques —.

Pour reconnaître une altération par les combinaisons potassiques et sodiques, on dissout 0,1 g. de carbonate lithique dans 20 gouttes d'acide sulfurique dilué, puis on ajoute 5 c.c. d'alcool à 90 %; il ne doit pas se former de précipité ni immédiatement, ni dans l'espace de $\frac{1}{2}$ heure. Le sulfate lithique est soluble dans l'alcool, tandis que les sulfates sodique et potassique sont pour ainsi dire insolubles dans ce dissolvant.

On a rencontré le carbonate lithique falsifié par du sucre de lait. On reconnaîtrait cette falsification, en chauffant le sel avec la solution cupricopotassique : si le produit renfermait du sucre de lait, cette solution précipiterait de l'oxyde cuivreux, rouge.

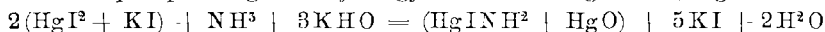
Usages. — On prescrit le carbonate lithique pour dissoudre les concrétions d'acide urique de la vessie et des reins.

On emploie parfois aussi, en pharmacie, le citrate, le benzoate et le salicylate de lithium. On obtient ces composés en saturant l'acide correspondant par le carbonate lithique.

Sels ammoniques.

Le groupe ammonium NH_4^+ , qui se comporte comme un métal monoatomique, n'est connu qu'à l'état d'amalgame; en revanche, les combinaisons ammoniacales sont très répandues dans la nature. L'air renferme de petites quantités de carbonate, de nitrate et de nitrite ammonique; la terre végétale, les eaux de la mer en contiennent également.

Détermination qualitative des combinaisons ammoniques. Les sels ammoniques, traités par la potasse ou la soude, donnent un dégagement de gaz ammoniac, reconnaissable à son odeur et à la propriété qu'il possède de bleuir un papier de tournesol rougi, de noircir un papier imbibé de solution neutre de nitrate mercurieux (formation d'oxyde mercurieux : Hg_2O), de donner des fumées blanches au contact des vapeurs d'acide acétique. Lorsqu'on les reçoit dans le réactif de Nessler, les vapeurs ammoniacales y produisent une coloration ou un précipité rouge d'iodhydrargyrammonium : $\text{HgI} \cdot \text{NH}_2 + \text{HgO}$:



Lorsqu'on le fait arriver dans une solution étendue de chlorure mercurique, l'ammoniaque y forme un précipité blanc de chloro-amidure mercurique : $\text{HgCl} \cdot \text{NH}_2$:



Le chlorure platinique produit dans les solutions des sels ammoniques, un précipité jaune de chlorure platinico-ammonique : $(\text{H}^4\text{N})^2\text{PtCl}_6$, qui, par la calcination, laisse un résidu de platine réduit. Dans les mêmes conditions, le chlorure platinico-potassique donne, comme résidu, du platine métallique et du chlorure potassique.

L'acide tartrique en excès ou le bitartrate sodique donne un précipité cristallin de bitartrate ammonique.

Une dissolution chlorhydrique d'acide molybdique contenant de l'acide

phosphorique, produit un précipité jaune de phospho-molybdate ammonique. dans les solutions étendues des sels ammoniques.

La détermination quantitative de l'ammoniaque a été donnée ci-dessus (voyez p. 83).

Chlorure ammonique : $\text{H}^1 \text{N Cl} = 53,5$.

Sel ammoniac.

Ammonium chloratum, ammonium muriaticum, sal ammoniacum.

Historique. — Hérodote, 5 siècles avant notre ère, fait mention d'un sel que l'on rencontre en Lybie, près du temple de Jupiter Ammon, et qui est probablement le sel ammoniac. Celui-ci, toutefois, a été confondu par les anciens, avec le sel gemme. Geber (VIII^e siècle) prépara le chlorure ammonique au moyen de sel de cuisine et d'urine putréfiée.

État naturel. — Le chlorure ammonique se rencontre en petites quantités au voisinage des volcans actifs, dans le sel gemme, dans certains charbons, ainsi que dans les eaux de la mer.

Production. — Précédemment, on le préparait, surtout en Egypte, par sublimation de la suie formée par la combustion de la fiente de chameaux. Actuellement, on l'obtient en recevant dans l'acide chlorhydrique, le carbonate ammonique produit par la distillation des détritux organiques azotés (peaux, cornes, sang, os). On le retire surtout des eaux de condensation du gaz d'éclairage, qui renferment, à côté de carbonate ammonique, du sulfure, du cyanure et du rhodanure ammonique. On neutralise ces solutions par l'acide chlorhydrique, ou bien, on en dégage l'ammoniaque en les chauffant avec un lait de chaux. Le gaz est reçu dans de l'acide chlorhydrique dilué. Le chlorure brut ainsi obtenu est soumis à la distillation, après qu'on l'a mélangé d'un peu de charbon et de phosphate ammonique, qui retient le fer. Pour servir à l'usage médical, le sel ammoniac du commerce doit être purifié de la façon suivante :

On le divise en petits fragments, dans un mortier en porcelaine chauffé, puis on le dissout dans 1 ¹/₂ fois son poids d'eau bouillante. Il renferme presque toujours du fer à l'état ferreux et ferrique; on ajoute à la solution bouillante un peu d'eau de chlore (3—5 g. pour 100 g. de chlorure ammonique), afin de transformer le chlorure ferreux en chlorure ferrique, puis, goutte à goutte, de l'ammoniaque jusqu'à réaction légèrement alcaline; on filtre à chaud à travers une étamine recouverte de papier à filtrer; on place dans un endroit frais, et on abandonne au refroidissement, en agitant continuellement pour obtenir de petits cristaux. L'eau-mère peut être évaporée à pellicule; elle fournit une nouvelle quantité de cristaux. Cette opération est sans avantage matériel, le commerce fournissant un chlorure ammonique pur à un prix peu supérieur à celui du sel sublimé.

Propriétés. — Le chlorure ammonique se présente dans le commerce en gâteaux arrondis, concavo-convexes, à texture fibro-cristalline — sel ammoniac sublimé —, ou bien sous forme de poudre cristalline blanche, composée de petits cristaux tétraédriques ou octaédriques, appartenant au système régulier — sel ammoniac cristallisé —.

Les cristaux obtenus d'une solution aqueuse sont souvent disposés en barbes de plume. Le sel ammoniac est inodore; il possède une

saveur salée piquante; il se dissout dans 2,83 p. d'eau à 15° et dans un peu plus de 1 p. d'eau bouillante; il est peu soluble dans l'alcool; à une température élevée, il se volatilise sans se fondre, mais en se décomposant partiellement en ammoniaque et en acide chlorhydrique. Il forme aisément des chlorures doubles avec les chlorures métalliques.

Essai. — Le chlorure ammonique doit être complètement incolore et inodore; lorsqu'on le chauffe sur une lame de platine ou dans un tube à réaction bien sec, il doit se volatiliser sans laisser de résidu et sans noircir.

La solution aqueuse (1 : 20) du chlorure ammonique doit être neutre au papier réactif; elle ne doit pas donner de précipité lorsqu'on la sature par le sulfide hydrique — absence de métaux —. Lorsqu'on la traite par le sulfhydrate ammonique, elle ne doit pas donner de précipité noir ni de coloration vert foncé — absence de fer —. Lorsqu'on l'additionne de chlorure barytique en solution chlorhydrique, elle ne doit pas se troubler — absence de sulfate —; elle ne doit pas non plus donner de précipité par l'acide sulfurique dilué — absence de sels barytiques —.

On traite la même solution (1 : 20) par quelques gouttes d'acide chlorhydrique dilué et par une petite quantité de solution très diluée de chlorure ferrique; il ne doit pas se manifester de coloration rouge — absence de sulfocyanate ammonique —.

Pour reconnaître une altération par le cyanure ammonique, on ajouterait à la solution de chlorure ammonique une petite quantité de solution de sulfate ferreux, de chlorure ferrique et de soude caustique, puis enfin de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide; il se précipiterait du bleu de Prusse, si le produit renfermait du cyanure.

Pour déceler les produits pyrogénés provenant de la distillation de la houille (bases quinoliques, pyridiques, différentes amines, toluidine, etc.), on traite 1 g. de chlorure ammonique par 3—4 gouttes d'acide nitrique et l'on évapore à siccité au bain-marie; le résidu doit être entièrement blanc. Si le produit renfermait des matières empyreumatiques, il laisserait un résidu rougeâtre ou brunâtre, l'acide nitrique oxydant ces matières en les colorant. Quelques-unes des bases que l'on rencontre parfois dans le chlorure ammonique ne se colorent pas sous l'influence de l'acide nitrique; on peut les déceler en ajoutant à la solution du sel quelques gouttes d'iodure potassique ioduré, puis en l'abandonnant au repos pendant quelques heures. Il ne doit pas se manifester de trouble dans la liqueur.

Usages. — Le chlorure ammonique est diaphorétique et favorise la sécrétion de la muqueuse des voies respiratoires. On le donne à la dose de 0,3—0,5—1 g., au bout de 2—3 heures, dans les catarrhes légers. On l'emploie en fumigation dans les catarrhes invétérés.

Bromure ammonique, H³NBr = 98.

Ammonium bromatum.

Préparation. — On obtient le bromure ammonique en ajoutant avec précaution de l'ammoniaque liquide à du brome étendu de 2 fois son poids d'eau; on laisse un léger excès de brome. Il se forme d'abord de l'acide bromhydrique et en même temps, de l'azote se dégage :

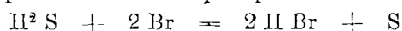


L'acide bromhydrique s'unit à l'ammoniaque en excès pour former du bro-

mure ammonique. Il se forme en outre de petites quantités d'une combinaison oxygénée du brome (acide bromique ou hypobromique) que l'on transforme en bromure en saturant la liqueur par le sulfide hydrique :



Le brome en excès empêche qu'il se forme du sulfhydrate ammonique que l'on expulsierait difficilement par la chaleur; ce brome est lui-même transformé en acide bromhydrique et du soufre se précipite :



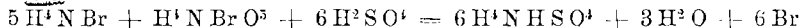
On fait bouillir la liqueur pour éliminer l'excès de sulfide hydrique, puis on l'abandonne au refroidissement; on la filtre ensuite à travers un double filtre, autant de fois que cela est nécessaire pour l'obtenir limpide, on sature exactement l'excès d'acide bromhydrique par l'ammoniaque diluée et on évapore le liquide à siccité.

On peut aussi préparer le bromure ammonique en dissolvant 100 p. de bromure potassique et 56 p. de sulfate ammonique dans 350 p. d'eau bouillante. Lorsque la liqueur est à demi refroidie, on l'additionne de 1 $\frac{1}{2}$ fois son volume d'alcool à 90 %; après un repos de 24 heures, on sépare la liqueur du précipité de sulfate potassique qui s'est formé et on l'évapore à cristallisation.

Propriétés. — Le bromure ammonique peut cristalliser en prismes à 4 pans, mais il se présente ordinairement sous forme d'une poudre cristalline blanche d'une saveur salée et d'une pes. spéc. de 2,33—2,34. Sous l'influence de l'air et de la chaleur, il abandonne de l'ammoniaque; il renferme alors de l'acide bromhydrique libre ou du brome, qui le colore en jaune. Le bromure ammonique est soluble dans 1,5 p. d'eau à 10°, dans 1,39 p. d'eau à 16°, dans 0,78 p. d'eau bouillante, dans 9,5 p. d'alcool à 97,5 °, bouillant, et dans 32,3 p. du même alcool à la température de 15°.

Essai. — Le bromure ammonique doit être blanc ou à peine jaunâtre; il doit se sublimer entièrement lorsqu'on le chauffe dans un tube à réaction bien sec. Lorsqu'on le traite par quelques gouttes d'eau de chlore, il devient jaune ou brun jaune; cette coloration lui est donnée par le brome mis en liberté.

La solution de bromure ammonique dégage de l'ammoniaque lorsqu'on la traite par la soude; elle ne doit pas rougir sensiblement le papier bleu de tournesol — absence d'acide bromhydrique libre —. Elle ne doit pas jaunir lorsqu'on l'additionne d'acide sulfurique dilué — absence de bromate ou d'hypobromite — :



Pour déceler l'iode on ajoute à la solution du bromure ammonique 1—2 c.c. de chloroforme et 1 goutte de solution de chlorure ferrique, et l'on agite en renversant le tube sans secouer fortement la liqueur. Lorsque le bromure renferme de l'iode, le chloroforme se colore en violet.

On peut aussi dissoudre 0,2 g. de bromure dans 8—10 c.c. d'ammoniaque liquide et ajouter 1 goutte de solution de nitrate d'argent. Un précipité qui ne disparaît pas par l'agitation, indiquerait l'iode. Le bromure ammonique renferme parfois du chlorure; on décèlerait ce dernier par l'une des réactions que nous avons indiquées à l'article : bromure potassique, notamment en précipitant les deux sels par le nitrate d'argent, puis en séparant le chlorure au moyen du sesquicarbonate ammonique. Enfin, le dosage par la solution titrée de nitrate argentique décèlerait aussi un contenu en chlorure.

Récemment E. Schmidt a rencontré du bromure ammonique renfermant un sel soluble de baryum. Un bromure ainsi altéré précipite abondamment par addition d'acide sulfurique dilué.

Usages. — On emploie le bromure ammonique aux mêmes usages que le bromure de potassium. On le donne dans la coqueluche, à la dose de 0,1—0,15 g., de deux en deux heures, pour les petits enfants; à celle de 0,2—0,4 g., pour les enfants de 8—10 ans.

Iodure ammonique. *Ammonium iodatum* : H^1NI . L'iodure ammonique est une poudre cristalline, blanche, à l'état de pureté, mais qui devient rapidement jaune et dégage alors l'odeur d'iode. Il possède une saveur salée, âcre, il se dissout dans son poids d'eau et dans 8—9 fois son poids d'alcool.

On l'obtient de la même façon que le bromure, en prenant 100 p. d'iodure potassique, 41 p. de sulfate ammonique et 160 p. d'eau; puis en traitant la solution par l'alcool; ou bien encore en traitant de l'iodure ferroso-ferrique (voyez p. 186) par un léger excès d'ammoniaque, en filtrant après déposition de l'oxyde, puis en évaporant la liqueur à siccité.

On emploie l'iodure ammonique aux mêmes usages que l'iodure potassique. Un produit jauni ne peut être employé en pharmacie et doit être régénéré par le sulfide hydrique, de la façon indiquée ci-dessus dans la préparation du bromure ammonique.

On ne connaît pas à l'état de liberté l'hydrate ammonique : $(H^1N)OH$, correspondant aux hydrates potassique et sodique; toutefois, on admet qu'il existe dans la solution aqueuse du gaz ammoniac. En effet, cette solution possède la plupart des propriétés des hydrates alcalins; de plus, on peut obtenir des combinaisons organiques bien définies, ayant la constitution de l'hydrate ammonique dans lequel on aurait remplacé un ou plusieurs atomes d'hydrogène par un nombre correspondant de radicaux alcooliques.

Ammoniaque liquide, $H^1N + Aqua$.

Ammonia aquosa; aqua ammonii caustici.

Préparation. — Le commerce fournit, en grande quantité, de l'ammoniaque liquide concentrée, provenant de la fabrication du gaz d'éclairage; on peut en préparer l'ammoniaque médicinale en la chauffant et en recevant dans de l'eau distillée le gaz qui se dégage, après lui avoir fait traverser un flacon laveur.

Dans les laboratoires, on prépare l'ammoniaque liquide de la façon suivante :

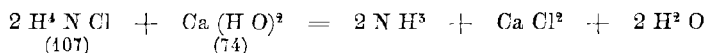
On délite 3 p. de chaux vive au moyen de 1 $\frac{1}{2}$ p. d'eau bouillante, puis on ajoute encore 1 $\frac{1}{2}$ p. d'eau et l'on introduit le lait de chaux ainsi obtenu dans un ballon; on ajoute 3 p. de chlorure ammonique pulvérisé et l'on ferme immédiatement. Le ballon est muni d'un tube de sûreté et mis en communication avec un appareil de Woulf se composant d'un flacon laveur et d'un ou de deux flacons utiles.

On chauffe le ballon au bain de sable, d'abord très modérément, pour éviter que le gaz ne se développe tumultueusement, en transformant le contenu du ballon en une masse écumeuse qui se soulèverait et passerait dans le tube abducteur. Quand le dégagement se ralentit, on élève graduellement la température et l'on continue à chauffer jusqu'à ce que tout dégagement de gaz ait cessé. Lorsqu'on veut préparer une ammoniaque aussi concentrée que celle de la pharmacopée belge, on introduit dans le flacon utile une quantité d'eau distillée égale au poids du chlorure ammonique employé. A cause de la grande solubilité du gaz dans l'eau, on ne doit introduire que très peu d'eau dans le flacon laveur;

de plus, il faut faire plonger le tube adducteur jusqu'à la partie inférieure du flacon utile; de cette façon, le liquide saturé, dont la densité est inférieure à celle de l'eau, remonte à la partie supérieure du vase et le gaz qui se dégage se trouve continuellement en contact avec les couches inférieures moins chargées. Enfin, cette disposition du tube produit une légère pression qui favorise la dissolution du gaz.

Comme le gaz ammoniac se dissout en très grande quantité dans l'eau, en augmentant fortement le volume de cette dernière, les flacons utiles ne doivent être remplis qu'à moitié. Pour la même raison, le liquide s'échauffe considérablement; aussi est-il nécessaire de refroidir le flacon utile en le plongeant dans un vase rempli d'eau froide que l'on renouvelle de temps en temps. En revanche, le flacon laveur ne doit pas être refroidi; il retient de cette façon moins de gaz. On dissout aussi un peu d'hydrate potassique dans l'eau du flacon laveur, afin de décomposer le chlorure ammoniac qui pourrait être entraîné pendant l'opération, ainsi que de petites quantités de carbonate ammoniac, qui passeraient, si la chaux renfermait du carbonate calcique, ce qui se présente fréquemment.

Lorsque l'opération est terminée, on remplit le ballon d'eau bouillante, pour empêcher le chlorure calcique formé de se solidifier en masse. On prend la densité du produit préparé, et, au besoin, on le ramène à la pes. spéc. exigée, en y ajoutant de l'eau distillée :



D'après la formule ci-dessus, 107 p. de chlorure ammoniac sont entièrement décomposés par 74 p. d'hydrate calcique, répondant à 56 p. de chaux vive. Toutefois, il est nécessaire d'employer une quantité de chaux plus considérable que celle qu'indique la formule, attendu que la chaux renferme de l'alumine, du carbonate, des oxydes, qui diminuent son titre, et que, de plus, il se forme pendant l'opération un peu d'oxychlorure calcique, qui retient une partie de la chaux en combinaison; on prendra donc une quantité d'oxyde calcique égale à celle du chlorure ammoniac employé.

Pour ramener l'ammoniaque à un degré inférieur de concentration, on se sert d'une fraction ayant pour numérateur la quantité d'ammoniaque que l'on veut transformer, multipliée par son titre en ‰, et pour dénominateur, le titre, également en ‰, de la solution que l'on veut obtenir. Supposons que nous voulions ramener à 20 ‰, 1000 g. d'ammoniaque à 25 ‰; nous posons la fraction : $\frac{1000 \times 25}{20} = 1250$. Ainsi nos 1000 g. doivent être étendus jusque 1250 g. ou, en d'autres termes, nous devons ajouter 1250 — 1000 = 250 g. d'eau distillée.

Propriétés. — La solution d'ammoniaque est incolore, limpide, très alcaline; elle bleuit le papier de tournesol rouge et brunit le curcuma. Elle possède les propriétés organoleptiques et chimiques du gaz ammoniac. Lorsqu'on la chauffe, elle dégage du gaz et en même temps le point d'ébullition de la liqueur s'élève jusqu'à 100°; à cette température, tout le gaz ammoniac est dégagé. La pes. spéc. de l'ammoniaque liquide est d'autant moins considérable que cette liqueur est plus concentrée. Le chlore, le brome, l'iode, donnent avec l'ammoniaque, du chlorure, du bromure, de l'iodure ammoniac, en même temps que de petites quantités de sels oxygénés. L'eau à 14° peut dissoudre jusque 36 ‰ de gaz ammoniac; elle possède alors une pes. spéc. de 0,8844. L'ammoniaque liquide des différentes pharmacopées est beaucoup moins concentrée :

L'ammoniaque liquide du codex français	possède une pes. spéc. de	0,920 (21,00 % H ³ N)
»	de la pharm. belge	» 0,935 (16,75 % H ³ N)
»	» allemande	» 0,960 (9,75 % H ³ N)

Essai. — L'ammoniaque ne doit pas laisser de résidu lorsqu'on l'évapore dans un verre de montre.

Traitée par un égal volume d'eau de chaux limpide, elle ne doit donner qu'un très léger trouble — absence de traces notables de carbonate —. Suivant Biltz, cette réaction décèlerait $\frac{1}{100}$ % d'anhydride carbonique. On peut diminuer sa rigueur en augmentant la quantité d'eau de chaux : lorsqu'on emploie 5 vol. d'eau de chaux, la limite est d'environ $\frac{1}{40}$ % (le carbonate calcique est un peu soluble dans l'eau et dans l'eau de chaux).

On dilue l'ammoniaque de 4 fois son vol. d'eau et on la sursature légèrement par l'acide nitrique ou par l'acide acétique. On ajoute à une moitié de la liqueur, quelques gouttes de solution de nitrate d'argent; un précipité décèlerait le chlorure ammoniac. L'autre partie de la solution est additionnée de quelques gouttes de solution de nitrate barytique; un trouble indiquerait la présence de sulfate ammoniac.

L'ammoniaque, diluée de 3—4 fois son vol. d'eau, ne doit pas donner de précipité lorsqu'on la traite par l'oxalate ammoniac — absence de chaux —. Elle ne doit ni se colorer, ni se troubler lorsqu'on l'additionne de sulfhydrate ammoniac — absence de plomb, de fer, de zinc, etc.—.

Pour déceler les matières empyreumatiques, on sursature l'ammoniaque liquide par l'acide nitrique, puis on évapore le liquide à siccité au-dessus d'une petite flamme, on ajoute alors un peu d'acide nitrique fumant et on chauffe de nouveau. Lorsque le produit renferme des matières pyrogénées, le résidu est coloré. On peut aussi, plus simplement, diluer 5 gouttes de solution de permanganate potassique au moyen de 3—4 c.c. d'eau, puis ajouter 2 c.c. d'ammoniac; la liqueur doit conserver sa couleur violette pendant 2—3 minutes. En présence de matières empyreumatiques, la coloration passe rapidement au jaune ou au brun.

On peut titrer l'ammoniac approximativement et d'une façon rapide de la manière suivante :

On dissout 12,6 g. d'acide oxalique dans une quantité d'eau suffisante pour donner 200 c.c. On dilue ensuite 8,5 g. ($5 \times 1,7$) d'ammoniac dans 5 ou 6 p. d'eau; on colore par le tournesol, et l'on ajoute de la solution titrée jusqu'à neutralisation. Le nombre de grammes ajouté de la solution acide, divisé par 5, donne le nombre de % d'ammoniac gazeuse, contenu dans le liquide soumis à l'examen.

Usages. — On emploie l'ammoniac à l'extérieur comme rubéfiant et contre les piqûres de différents insectes. A l'intérieur, on ne la donne guère que sous forme de liqueur ammoniacale anisée. Elle entre dans la composition du savon ammoniacal, de la pommade de Gondret, du baume Opodeiodock, etc.

Solution alcoolique d'ammoniac. Liqueur de Dzondius. *Liquor ammonii caustici spirituosus. Spiritus Dzondii.* Cette liqueur est incolore; elle possède l'odeur de l'ammoniac et des propriétés analogues à celles de la solution aqueuse.

On la prépare en recevant le gaz ammoniac dans de l'alcool à 90 %, bien refroidi. On interpose un flacon laveur renfermant un peu d'alcool de même concentration. Lorsque la solution alcoolique doit être complètement exempte d'eau, on fait passer le gaz, au sortir du flacon laveur, à travers un tube renfermant des fragments de chaux vive.

La liqueur de Dzondius est employée comme excitant, surtout à l'extérieur. A l'intérieur, on la donne à la dose de 15—20—25 gouttes, comme diaphorétique, après l'avoir fortement diluée et en l'associant à un mucilage.

Tableau indiquant le contenu en ammoniacque : H^3N , d'une solution d'une pes. spéc. déterminée. Température : $17,5^\circ$ (Hager).

$\text{H}^3\text{N} \%$	PES. SPÉC.	$\text{H}^3\text{N} \%$	PES. SPÉC.	$\text{H}^3\text{N} \%$	PES. SPÉC.	$\text{H}^3\text{N} \%$	PES. SPÉC.
25,00	0,908	19,75	0,924	14,50	0,943	9,25	0,962
24,75	0,909	19,50	0,925	14,25	0,944	9,00	0,963
24,50	0,909	19,25	0,926	14,00	0,944	8,75	0,964
24,25	0,910	19,00	0,927	13,75	0,945	8,50	0,965
24,00	0,911	18,75	0,928	13,50	0,946	8,25	0,966
23,75	0,911	18,50	0,929	13,25	0,947	8,00	0,966
23,50	0,912	18,25	0,930	13,00	0,948	7,75	0,967
23,25	0,913	18,00	0,930	12,75	0,949	7,50	0,968
23,00	0,914	17,75	0,931	12,50	0,950	7,25	0,969
22,75	0,914	17,50	0,932	12,25	0,951	7,00	0,970
22,50	0,915	17,25	0,933	12,00	0,951	6,75	0,971
22,25	0,916	17,00	0,934	11,75	0,952	6,50	0,972
22,00	0,917	16,75	0,935	11,50	0,953	6,25	0,973
21,75	0,917	16,50	0,936	11,25	0,954	6,00	0,974
21,50	0,918	16,25	0,937	11,00	0,955	5,75	0,975
21,25	0,919	16,00	0,938	10,75	0,956	5,50	0,976
21,00	0,920	15,75	0,938	10,50	0,957	5,25	0,977
20,75	0,921	15,50	0,939	10,25	0,958	5,00	0,978
20,50	0,922	15,25	0,940	10,00	0,959	4,00	0,982
20,25	0,923	15,00	0,941	9,75	0,960	3,00	0,986
20,00	0,923	14,75	0,942	9,50	0,961	2,00	0,991

Pour chaque degré de température au delà ou en deçà de $17,5^\circ$, la pes. spéc. de la solution d'ammoniacque diminue ou augmente dans la proportion suivante :

Pour l'ammoniacque de 15—20 ‰,	environ 0,00038	
»	8—12 »	0,00025
»	4—7 »	0,00016

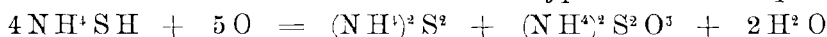
Sulfure ammonique : $(\text{H}^4\text{N})^2\text{S}$. Cette combinaison n'est pas encore sûrement connue à l'état de pureté; on l'obtient en solution aqueuse en saturant une quantité déterminée d'ammoniacque liquide par du sulfide hydrique, puis en ajoutant une nouvelle quantité d'ammoniacque liquide égale à la première. C'est une solution alcaline, incolore, facilement décomposable, possédant l'odeur d'ammoniacque et de sulfide hydrique.

Sulphhydrate ammonique, $(\text{H}^4\text{N})\text{HS} = 51.$ *Ammonium hydrosulfuratum, ammonium sulfuratum sulphydricum.*

On obtient ce composé sous forme d'aiguilles ou de lamelles incolores, lorsque l'on sature une solution alcoolique d'ammoniaque par le sulfide hydrique :



La solution aqueuse de sulphhydrate ammonique — *Liquor ammoni hydrosulfurati* — se prépare par la saturation d'une solution aqueuse d'ammoniaque au moyen du sulfide hydrique. Fraîchement obtenue, elle est incolore, mais elle jaunit rapidement au contact de l'air, en donnant lieu à formation de bisulfure et d'hyposulfite ammonique :



Lorsque l'action de l'air se prolonge, la solution de sulphhydrate ammonique finit par se décomposer entièrement en sulfate ammonique et en soufre qui se précipite :



La solution de sulphhydrate ammonique est très employée en chimie analytique; elle sert à diviser les métaux en différentes catégories :

Métaux non précipités alcalins et alcalino-terreux
 „ précipités à l'état d'oxydes . . . aluminium et chrome
 „ „ „ de sulfures insolubles dans un excès :
 „ plomb, fer, manganèse, cuivre, bismuth, argent, mercure.
 „ précipités à l'état de sulfures solubles dans un excès,
 avec formation d'un sel double : arsenic, antimoine, étain, or, platine.

Essai. — Le sulphhydrate ammonique traité par un acide doit dégager du sulfide hydrique sans précipiter de soufre; s'il en précipite, c'est qu'il est partiellement transformé en polysulfure. Il ne doit pas non plus précipiter par le sulfate magnésique — absence d'ammoniaque en excès —.

Usages. — Le sulphhydrate ammonique est parfois employé dans le rhumatisme et dans le diabète à la dose de 0,3—0,4—0,6 g. (7—10—15 gouttes) dans de l'eau ou du lait. Dose maxima : 1 gramme.

Sulfate ammonique, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 132.$ *Ammonium sulfuricum.*

Préparation. — On peut préparer le sulfate ammonique en saturant l'acide sulfurique dilué par du carbonate ammonique, en évaporant et en faisant cristalliser. Le commerce en fournit de grandes quantités; c'est un produit accessoire de la préparation du gaz d'éclairage. Les eaux de lavage du gaz, distillées avec de la chaux, dégagent de l'ammoniaque que l'on reçoit dans l'acide sulfurique dilué.

Propriétés. — Le sulfate ammonique est un sel solide, incolore,

inaltérable à l'air, cristallisé en prismes rhombiques, isomorphe avec le sulfate potassique. La pes. spéc. des cristaux est de 1,771 à 4°. Il se dissout dans 1,34 p. d'eau froide, dans 1 p. d'eau bouillante; il est insoluble dans l'alcool. Il entre en fusion vers 140° en se boursoufflant et en crépitant; vers 280°, il se décompose en dégageant de l'ammoniaque, de l'eau et de l'azote; en même temps, il se sublime du sulfite ammonique et un peu de sulfate non décomposé.

Essai. — Le sulfate ammonique doit se volatiliser sans laisser de résidu sur la lame de platine. On y a rencontré du sulfocyanure ammonique; on reconnaît celui-ci par un sel ferrique. Le sulfate du commerce renferme parfois de fortes quantités d'arsenic provenant de l'acide sulfurique employé à la saturation des eaux de lavage du gaz. Bien que le sel du commerce ne doive pas être employé en pharmacie, on s'assurera de l'absence de l'arsenic dans le sulfate ammonique, soit par le sulfide hydrique, dans la solution acidulée, soit par le tube de Hager.

Usages. — On considérait autrefois le sulfate ammonique comme un apéritif et un stimulant. Son usage est aujourd'hui abandonné. Il est très employé comme engrais par l'agriculture.

Nitrate ammonique, $(\text{H}^4 \text{N}) \text{N O}^3 = 80.$

Ammonium nitricum.

Le nitrate ammonique est solide, incolore, inodore; il cristallise en hexaèdres. Lorsque sa solution a été évaporée à siccité, il forme une masse cristalline fibreuse, ou bien une poudre à saveur salée, fraîche. Il est soluble dans 2 p. d'eau froide, dans 1 p. d'eau bouillante et dans 20 p. d'alcool. Par l'application d'une chaleur subite, il se décompose en azote, en oxyde d'azote, en acide nitreux et en ammoniaque. Quand on le chauffe lentement entre 230° et 250°, il donne de l'eau et du protoxyde d'azote.

On le prépare en saturant de l'acide nitrique dilué par du carbonate ammonique. Il est fourni en grandes quantités par l'industrie.

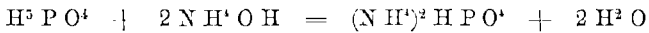
Usages. — Le nitrate ammonique est diaphorétique et diurétique. On le donne à la dose de 0,5—1,0—1,5 g., plusieurs fois par jour. On l'emploie en toxicologie, à la destruction des matières organiques. Il entre dans la composition de certains mélanges réfrigérants; enfin il sert à préparer le protoxyde d'azote.

Phosphate ammonique, $(\text{N H}^4)^2 \text{H P O}^4 = 132.5.$

Ammonium phosphoricum.

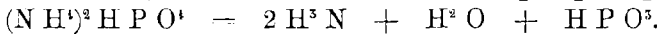
Il existe un phosphate ammonique monobasique : $(\text{N H}^4) \text{H}^2 \text{P O}^4$, qui cristallise en quadroctaèdres et un phosphate tribasique : $(\text{N H}^4)^3 \text{P O}^4 + 3 \text{H}^2 \text{O}$, qui forme des prismes; ce dernier se rencontre parfois dans le guano. Le phosphate ammonique médicinal est le phosphate bibasique : $(\text{N H}^4)^2 \text{H P O}^4$.

Préparation. — On sature une solution d'acide phosphorique par un léger excès d'ammoniaque ou de carbonate ammonique; on évapore en ajoutant, au besoin, de petites quantités d'ammoniaque pour maintenir la liqueur légèrement alcaline, puis on fait cristalliser :



Propriétés. — Le phosphate ammonique se présente sous forme de cristaux clinorhombiques, incolores, inodores, solubles dans 4 p. d'eau à 15°, dont la réaction est neutre ou faiblement alcaline. Il est insoluble dans l'alcool et l'éther; la pes. spéc. des cristaux est de 1,619. A la longue, les cristaux se décomposent partiellement en dégageant de l'ammoniaque et en donnant une quantité correspondante de sel monobasique. Cette décomposition se produit plus rapidement quand on fait bouillir la solution aqueuse du sel.

Par incinération, il se transforme en acide métaphosphorique :



Essai. — Le phosphate ammonique doit se volatiliser sans laisser de résidu. Sa solution ne doit pas donner de précipité lorsqu'on la traite par le sulfhydrate ammonique — absence de métaux —. Fortement acidulée par l'acide chlorhydrique, cette solution ne doit pas donner de précipité par le sulfide hydrique — absence d'arsenic —, ni par la solution de chlorure barytique — absence de sulfate —.

Usages. — On l'a préconisé dans la goutte et le rhumatisme, comme exerçant une action dissolvante sur les concrétions d'acide urique. Il sert aussi à rendre les étoffes incombustibles.

Arséniate ammonique. *Ammonum arsenicicum* : $(\text{H}^4\text{N})^2\text{H As O}^4$. Sel solide, cristallisant en prismes, mais se présentant ordinairement sous forme de poudre cristalline. Il est très soluble dans l'eau. Exposé à l'air, il perd de l'ammoniaque.

On l'obtient en saturant une solution concentrée d'acide arsénique par de l'ammoniaque liquide concentrée; on ajoute ensuite 1 vol. d'alcool; on recueille le sel qui se précipite et on le sèche pendant plusieurs jours à l'air, sans employer le concours de la chaleur. 100 p. contiennent 50 p. d'acide arsénique. Dose maxima : 0,008 gr. En un jour, 0,02 g. Il a été conseillé dans différentes maladies de la peau.

Carbonates ammoniques.

Il existe un bicarbonate ammonique : $\text{H}(\text{N H}^4)\text{C O}^3$ que l'on rencontre parfois, à l'état cristallisé, dans les couches de guano. On l'obtient en faisant arriver l'anhydride carbonique, en excès, dans une solution aqueuse d'ammoniaque. Il s'en forme également lorsqu'on abandonne le sesquicarbonate ammonique au contact de l'air. Cette combinaison se présente sous forme de cristaux rhombiques, qui se subliment à une température supérieure à 60°, et qui ne dégagent pas l'odeur d'ammoniaque, lorsqu'ils sont bien secs.

Il existe également un carbonate ammonique neutre : $(\text{N H}^4)^2\text{C O}^3 + \text{H}^2\text{O}$, que l'on obtient en traitant le sesquicarbonate du commerce

par une solution d'ammoniaque. Il forme des cristaux nacrés, peu fixes, qui dégagent une forte odeur d'ammoniaque, se dissolvent facilement dans l'eau, difficilement dans l'alcool.

Carbonate ammonique du commerce.

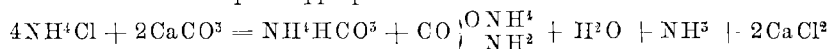
Alcali volatil concret.

Ammonium carbonicum, sul alcali volatile, alcali volatile concretum.

Historique. — Il a été obtenu pour la première fois, au ^{xiii}^e siècle, par Raymond Lull qui le retira de l'urine putréfiée. Basilius Valentinus (^{xv}^e siècle) le prépara en sublimant un mélange de chlorure ammonique et de carbonate potassique. La constitution du carbonate ammonique a été déterminée par Vogler (1878).

Préparation. — Précédemment, on préparait un carbonate ammonique impur en soumettant à la distillation sèche des détritns organiques azotés : corne, os, cuir, tourteaux, etc. Le sel obtenu de cette façon : sel volatil de corne de cerf, était altéré par des produits empyreumatiques (huile animale); on le purifiait par des sublimations répétées avec du charbon.

Aujourd'hui, on prépare industriellement le carbonate ammonique en soumettant à la sublimation un mélange intime de chlorure et de sulfate ammonique avec du carbonate calcique et un peu de charbon. Le résidu se compose de chlorure ou de sulfate calcique. Le carbonate ammonique qui se sublime est condensé dans un récipient approprié :



Le sel ammonique employé est obtenu comme produit accessoire de la fabrication du gaz d'éclairage.

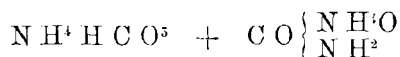
On prépare aussi le carbonate ammonique en décomposant le chlorure par le carbonate barytique; on obtient comme produits accessoires de l'ammoniaque et du chlorure barytique.

Propriétés. — Le carbonate ammonique du commerce se présente sous forme de masses solides, blanches, translucides, d'une texture fibro-cristalline, qui possèdent une forte odeur ammoniacale et une saveur très alcaline. Il se dissout dans 4 p. d'eau à la température ordinaire; il est très peu soluble dans l'alcool.

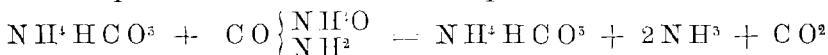
La composition du carbonate ammonique officinal varie suivant le procédé qui a servi à sa préparation; on admettait précédemment que le sel du commerce était du sesquicarbonate, et on lui donnait la formule :



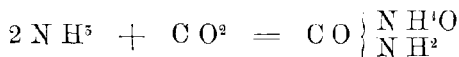
Le sel qui se trouve actuellement dans le commerce ne répond pas à cette composition; on doit plutôt le considérer comme composé d'une molécule de carbonate acide d'ammonium $(\text{NH}^+) \text{HCO}_3$, et d'une molécule de carbamate ammonique : $\text{CO} \left\{ \begin{array}{l} \text{NH}^+\text{O} \\ \text{NH}^2 \end{array} \right.$. Sa formule serait donc la suivante :



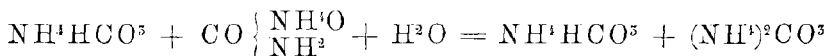
L'acide carbaminique n'est pas connu à l'état de liberté. Au contact de l'air, ou dans des vases à fermeture peu hermétique, le carbamate ammonique se volatilise en se décomposant en anhydride carbonique et ammoniacque, et en laissant, comme résidu, une poudre blanche qui est du bicarbonate ammonique :



La partie blanche, pulvérulente, qui recouvre ordinairement les cristaux, se compose de bicarbonate produit de cette façon. Les bouchons sont parfois recouverts de carbamate ammonique qui s'est reformé à cet endroit, par réunion de l'ammoniacque et de l'anhydride carbonique :



Quand on traite le carbonate du commerce par de l'alcool à 90 %, il se dissocie : le carbamate ammonique entre en solution, le bicarbonate reste indissous. On obtient également ce dernier comme résidu, lorsqu'on traite le carbonate du commerce par une quantité d'eau insuffisante pour le dissoudre en entier. La solution aqueuse renferme alors un mélange de bicarbonate ammonique et de carbonate neutre, celui-ci, formé par l'union du carbamate ammonique avec une molécule d'eau :

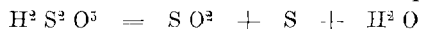


Essai. — Le carbonate ammonique officinal doit se présenter en fragments translucides, aussi peu recouverts que possible de poudre blanche. Il doit se volatiliser complètement sur la lame de platine — absence de sels fixes —. Il doit se dissoudre lentement, mais complètement, dans 4–5 p. d'eau froide; un contenu notable en bicarbonate diminue sa solubilité.

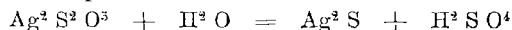
La solution aqueuse de carbonate ammonique (1:20), sursaturée par l'acide acétique, ne doit être modifiée, ni par le sulfide hydrique — absence de fer, de plomb, d'autres métaux —, ni par la solution d'oxalate ammonique — absence de combinaisons calciques —, ni par la solution de nitrate barytique — absence de sulfate —, ni lorsqu'on l'additionne de quelques gouttes d'eau de chlore et de quelques c.c. de solution d'empois d'amidon — absence d'iodure —.

On traite quelques c.c. de la solution de carbonate ammonique par 10 gouttes de solution de nitrate d'argent, puis on sursature avec précaution le mélange par l'acide nitrique et l'on chauffe; un précipité brun ou noir qui se formerait, indiquerait la présence d'hyposulfite ammonique dans le produit.

Si l'on traitait d'abord l'hyposulfite ammonique par l'acide nitrique, l'acide hyposulfureux mis en liberté serait immédiatement décomposé :



En présence du nitrate d'argent, il se forme théoriquement de l'hyposulfite d'argent, qui se décompose en donnant du sulfure et de l'acide sulfurique :



S'il se formait dans la solution nitrique un précipité ou un trouble blanc, ne noirissant pas par l'action de la chaleur, ce serait un indice de chlorure (ou l'absence constatée d'iodure).

1 g. du produit, sursaturé par l'acide nitrique et desséché au bain-marie, doit donner un résidu incolore, qui se volatilise entièrement lorsqu'on le chauffe plus fortement. Si le résidu était coloré, le carbonate ammonique renfermerait des matières empyreumatiques. On peut compléter cet essai en traitant la solution acétique de carbonate ammonique par quelques gouttes de solution d'iodure potassique ioduré; en présence des bases pyrogénées, la liqueur se trouble, soit immédiatement, soit dans l'espace de 1 heure.

Usages. — On emploie le carbonate ammonique comme stimulant, diaphorétique, expectorant, à la dose de 0,2—0,4—0,6 g. Il sert à la préparation de différents sels ammoniques.

Sels anglais. Olfactorium anglorum. On fait absorber à des fragments de carbonate ammonique de la grosseur de 1 c.c., un mélange de :

Essence de bergamotte	20 gouttes.
" citronelle	15 "
" cannelle	" "
" girofles	" "
" fleurs d'oranger	5 "
Ammoniaque liquide concentrée.	50 grammes.

Carbonate ammonique empyreumatique.

Sel volatil de corne de cerf.

Ammonum carbonicum pyrooleosum.

On l'obtenait jadis par la distillation des cornes de cerf; plus tard, on l'a préparé en distillant toute espèce de débris animaux (sang, cornes, os, tendons). Il se forme du carbonate ammonique, des combinaisons cyanées, de l'huile pyroanimale et d'autres produits pyrogènes. Aujourd'hui, on prépare ce produit en mélangeant du carbonate ammonique pulvérisé avec une quantité déterminée d'huile animale éthérée (huile de Dippel).

Le carbonate ammonique empyreumatique est une masse jaunâtre, soluble dans l'eau et qui possède une odeur ammoniacale et empyreumatique.

Carbonate ammonique empyreumatique liquide. On obtient ce produit, en dissolvant le précédent dans la quantité d'eau déterminée par les pharmacopées.

C'est un liquide limpide, jaunâtre, d'une odeur ammoniacale et empyreumatique, qui s'emploie aux mêmes usages que le carbonate ammonique.

Groupe des métaux alcalino-terreux.

Ce groupe se compose de trois éléments: le calcium, le baryum et le strontium.

Ces métaux sont blancs ou jaune d'or, brillants; ils sont solides à la température ordinaire; ils sont ductiles; ils entrent en fusion au rouge; ils sont assez peu altérables à l'air sec, mais à l'air humide, ils se recouvrent rapidement d'une couche d'hydrate. Ils sont plus

lourds que l'eau qu'ils décomposent, même à la température ordinaire, en se transformant en hydrate, et en dégageant de l'hydrogène. Ils brûlent à l'air avec une flamme brillante, en donnant des oxydes de couleur blanche, de consistance terreuse, qui sont fixes aux températures les plus élevées. Les oxydes et les hydrates sont des bases énergiques, solubles dans l'eau, quoique en proportion beaucoup moindre que les bases alcalines. Ils absorbent avec avidité l'anhydride carbonique de l'air.

Les métaux alcalino-terreux sont biatomiques. Les sels qu'ils forment sont blancs ou incolores, lorsque l'acide en est incolore. Les carbonates, les phosphates et les sulfates sont en général peu solubles; il en résulte qu'on peut précipiter les sels alcalino-terreux par les phosphates et les carbonates alcalins. Le sulfure hydrique ne précipite pas les sels alcalino-terreux; le sulfure ammoniac ne les précipite, dans certains cas, qu'à la faveur de l'ammoniaque qu'il renferme (phosphate, oxalate).

Le carbonate ammoniac précipite les sels alcalino-terreux à l'état de carbonates.

Calcium, Ca = 40.

Historique. — Le calcium a été isolé, en 1808, par Davy, qui l'obtint en soumettant à l'électrolyse un mélange de chaux et d'oxyde mercurique. Bunsen et Matthiesen l'ont préparé par l'électrolyse du chlorure calcique fondu.

État naturel. — Le calcium n'existe pas en liberté dans la nature, mais il est extrêmement répandu à l'état de combinaison. On le rencontre sous forme de chlorure calcique : CaCl_2 , dans les eaux de la mer et dans certaines eaux minérales; sous forme de spath fluor : CaFl_2 , de tachyhydrite : $\text{CaCl}_2 - 2\text{MgCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$, et surtout de carbonate calcique : CaCO_3 . Enfin, il entre dans la composition de l'anhydrite : CaSO_4 ; du gypse : $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$; de la phosphorite : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, etc.

Propriétés. — Le calcium possède la teinte de l'or argentifère; il est brillant, ductile. Sa pes. spéc. est de 1,55—1,6. A l'air humide, il se recouvre d'une couche d'hydrate; il entre en fusion au rouge vif, et brûle à l'air avec une flamme jaune intense. Il présente un spectre très caractéristique (voyez p. 168).

Détermination qualitative des combinaisons calciques. Les solutions des sels calciques, lorsqu'on les traite par l'acide sulfurique dilué ou par un sulfate soluble, donnent un précipité de sulfate calcique : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Toutefois ce précipité se dissout dans une très grande quantité d'eau, surtout en présence des acides libres. Il résulte de ce que nous venons de dire, que les solutions très étendues des sels calciques ne sont précipitées, ni par l'acide

sulfurique dilué, ni par la solution limpide de sulfate calcique — distinction d'avec les sels barytiques et strontiques —.

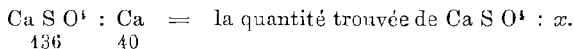
L'acide oxalique ou les oxalates solubles précipitent les sels calciques, lorsque ceux-ci se trouvent en solution neutre ou acétique; il se forme de l'oxalate calcique : $\text{Ca C}^2\text{O}^4 + \text{H}^2\text{O}$, insoluble dans l'eau, dans l'acide acétique et dans l'acide oxalique, mais soluble dans les acides chlorhydrique et nitrique. Un excès d'ammoniaque favorise la précipitation. Pour être précipités à l'état d'oxalate, les sels calciques insolubles doivent être dissous dans l'acide chlorhydrique; on ajoute ensuite un excès d'ammoniaque, puis un oxalate alcalin. Si le sel calcique était difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique, ou si l'addition d'ammoniaque devait produire un précipité dans la liqueur (par suite de la présence d'acide phosphorique), on ferait bouillir le sel, pendant quelque temps, avec une solution concentrée de carbonate sodique, ou bien on le fondrait avec 3—4 p. de carbonate sodique anhydre, puis on laverait soigneusement la masse à l'eau distillée pour écarter les sels solubles, enfin, on reprendrait le résidu, qui se compose de carbonate calcique, par l'acide chlorhydrique étendu; on traiterait alors de la façon indiquée ci-dessus.

Pour déceler le calcium, en présence du baryum et du strontium, on précipite les deux derniers par l'acide sulfurique étendu; on fait bouillir, on filtre pour séparer le précipité, puis on ajoute au liquide filtré de l'oxalate ammonique et de l'ammoniaque en quantité suffisante pour que la liqueur en possède distinctement l'odeur.

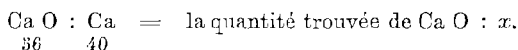
Les sels calciques, solubles dans l'alcool — chlorure, nitrate —, communiquent à la flamme de l'alcool une coloration jaune rouge. D'autres sels calciques, facilement décomposables, introduits dans la flamme au moyen d'un fil de platine, la colorent en jaune rouge.

Détermination quantitative. On dose le calcium à l'état d'oxyde ou à l'état de sulfate.

1^o Pour le doser à l'état de sulfate, on ajoute à sa solution un léger excès d'acide sulfurique dilué, puis un double volume d'alcool très concentré. On abandonne au repos pendant 12 heures, puis on filtre et on lave le précipité sur le filtre, au moyen d'un mélange de 2 p. d'alcool et de 1 p. d'eau. On dessèche ensuite le filtre et l'on dépose son contenu sur un fragment de papier glacé; on brûle alors le filtre dans la spirale de platine, on en fait tomber les cendres dans un creuset taré, on les arrose de 1—2 gouttes d'acide sulfurique dilué, afin de transformer en sulfate un peu de calcium réduit à l'état de sulfure pendant l'incinération du filtre, on évapore à siccité, on ajoute le contenu du filtre et l'on chauffe le tout au rouge sombre :



2^o Pour doser le calcium à l'état d'oxyde, on rend alcaline, par l'ammoniaque, la solution du sel calcique, puis on ajoute un excès d'oxalate ammonique en solution et l'on abandonne pendant quelques heures le mélange dans un endroit chauffé. On recueille alors le précipité, on le lave, on le sèche et on le calcine avec les cendres du filtre. Vers la fin de l'opération, on doit chauffer au chalumeau jusqu'à une température voisine du rouge blanc. Le résidu est pesé comme oxyde calcique : Ca O :



Cette méthode est la plus exacte. Dans la précédente, une petite partie du sulfate calcique reste en solution dans le mélange d'alcool et d'eau.

Chlorure calcique, $\text{CaCl}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$.

Calcium chloratum, calcaria muriatica.

Historique. — Isaac Hollandus (xiv^e siècle) désigna le résidu de la distillation du chlorure ammonique avec la chaux sous le nom de : *sal ammoniacum fixum*. Plus tard, on donna le nom de : *oleum calcis* au chlorure calcique dissous dans l'eau qu'il soustrait à l'air par son hygroscopicité.

État naturel. — Le chlorure calcique existe, en petites quantités, dans l'eau de la mer et dans certaines eaux minérales. On le trouve à Stassfurt, uni à la magnésie : $\text{CaCl}^2 + 2\text{MgCl}^2 + 12\text{H}^2\text{O}$; sous cette forme, il constitue la tachhydrite.

Préparation. — 100 g. de poudre de marbre blanc sont traités par 300 g. d'acide chlorhydrique à 1,124 de densité. On fait d'abord réagir à la température ordinaire, puis on chauffe, vers la fin de l'opération, pour favoriser le dégagement de l'anhydride carbonique. Lorsque ce dégagement a cessé, on ajoute encore 5 g. de poudre de marbre blanc, de façon à ce qu'il y en ait un léger excès, puis 5 grammes d'hypochlorite calcique, transformés en un lait au moyen d'une petite quantité d'eau. Cette addition doit être faite à la solution bouillante; elle a pour but de transformer en sel ferrique la petite quantité de fer qui pourrait se rencontrer dans le marbre blanc. On laisse en digestion pendant une demi-heure, puis, lorsque la solution est entièrement refroidie, on la filtre et on l'évapore, jusqu'à pellicule, dans une capsule en porcelaine, à la chaleur du bain de sable. Il se sépare, par le repos, de gros cristaux prismatiques renfermant 6 molécules d'eau : chlorure calcique cristallisé, *calcium chloratum crystallisatum*. Lorsqu'on évapore la solution, sous agitation continue, jusqu'à ce qu'elle forme une poudre grumelleuse, on obtient un produit composé en grande partie de chlorure calcique à 2 molécules, qui renferme 20—25 % d'eau; c'est le chlorure calcique desséché, *calcium chloratum siccum*; il est très hygroscopique et doit être conservé dans des vases bien clos. Enfin, lorsqu'on chauffe le sel au rouge, il entre en fusion et se prend par le refroidissement en une masse cristalline, qui constitue le chlorure calcique fondu, *calcium chloratum fusum*. C'est ce dernier sel qui est employé pour déshydrater et désalcooliser certains liquides, de même que pour dessécher différents gaz.

Propriétés. — Le chlorure calcique cristallisé forme de grands cristaux prismatiques, hexagonaux, souvent rayés, qui renferment 6 molécules d'eau. Les cristaux sont déliquescents à l'air humide; quand on les mélange avec de la neige ou de la glace, ils produisent un abaissement de température qui peut être de 45°; quand on les chauffe, à 29°, ils fondent dans leur eau de cristallisation; à 200°, ils perdent 4 molécules d'eau et se transforment en une masse blanche poreuse : $\text{CaCl}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$. A une température supérieure, le chlorure calcique abandonne ses 2 dernières molécules d'eau. Il entre en fusion ignée à la température du rouge. La pes. spéc. des cristaux est de 1,612; celle du sel anhydre, de 2,205. Le chlorure calcique est très soluble dans l'eau : 100 p. d'eau à 15° en dissolvent 68 p.; à 100°, elles en dissolvent 155 p., en donnant une solution à saveur salée, amère.

Le chlorure calcique est également soluble dans l'alcool, avec lequel il contracte une combinaison cristalline; il est insoluble dans l'éther.

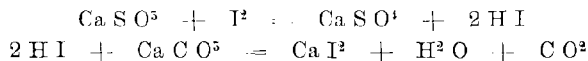
Essai. — Le chlorure calcique pur doit être sec et incolore; il doit se dissoudre dans 2 p. d'eau et donner une solution limpide; cette solution ne doit pas se troubler lorsqu'on l'additionne de 3 volumes d'alcool; elle ne doit donner de précipité, ni par le sulfide hydrique, ni par le sulphydrate ammoniac — absence de métaux —, ni par le chlorure barytique — absence de sulfates —, ni par la solution de sulfate calcique — absence de sels barytiques —, ni enfin, par l'ammoniaque liquide — absence de sels magnésiques et aluminiques —. Si le précipité produit par l'ammoniaque se dissout lorsqu'on ajoute du chlorure ammoniac, il est dû à la magnésie. Il proviendrait d'un contenu en alumine, s'il se dissolvait dans la soude caustique.

Usages. — Le chlorure calcique était autrefois employé comme diurétique, diaphorétique, etc., et à l'extérieur, contre le gonflement des glandes, en pommades, en collyres. Une dose de 2—5 g. peut provoquer des nausées, des vomissements et l'affaiblissement du pouls.

Bromure calcique, *Calcium bromatum* : Ca Br^2 . Il forme de longues aiguilles déliquescentes, solubles dans l'eau et l'alcool. On l'obtient en traitant le carbonate calcique par l'acide bromhydrique, ou le bromure ferreux par un lait de chaux.

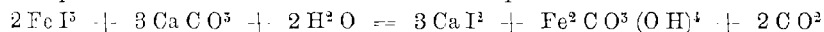
Iodure calcique, *Calcium iodatum* : Ca I^2 . L'iodure calcique est une poudre blanche (dans le commerce elle est souvent un peu jaunâtre), cristalline, très hygroscopique; on le rencontre également sous forme de fragments amorphes; il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool aqueux, et possède une saveur âcre, amère. A l'air, il se décompose en mettant de l'iode en liberté.

On l'obtient en délayant 100 p. de sulfite calcique dans 400 p. d'eau distillée, tiède; on ajoute, par petites portions, 157—158 p. d'iode, c'est-à-dire autant d'iode qu'il s'en dissout lorsqu'on agite et que l'on chauffe le mélange à une chaleur modérée. On ajoute ensuite à la solution 65 p. de carbonate calcique pur et l'on chauffe pour dégager l'anhydride carbonique. La liqueur, clarifiée par déposition dans un flacon fermé, est filtrée rapidement et évaporée à siccité; on chauffe le résidu jusqu'à fusion et on le coule sur une plaque de marbre :



On peut aussi préparer l'iodure calcique en neutralisant l'acide iodhydrique par le carbonate calcique.

Suivant Rother, le meilleur procédé de préparation consisterait à traiter l'iodure ferrique par le carbonate calcique. Il se précipite de l'hydrocarbonate ferrique et la solution renferme de l'iodure calcique :



On ajoute à 56 p. de fil de fer découpé 1200 p. d'eau et, peu à peu, 254 p. d'iode; quand la réaction est terminée, on ajoute encore 127 p. d'iode, puis du carbonate calcique (150—160 p.) jusqu'à ce que toute effervescence ait cessé de se manifester; on laisse déposer, on filtre, on concentre à pellicule épaisse, puis on coule la masse sur une surface de porcelaine, on la brise et on l'introduit dans des flacons à fermeture hermétique.

On emploie l'iodure calcique à la dose de 0,02—0,1 g., deux ou trois fois par jour. Dose maxima : 0,25 g. en une fois.

Oxyde calcique, Ca O = 56.

Chaux vive, chaux caustique.

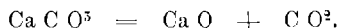
Calcaria, calcaria usta, calx viva, calcium oxydatum.

Historique. — La chaux était connue des anciens, qui l'obtenaient en calcinant les coquilles de mollusques ou la pierre calcaire. Ils l'employaient déjà à la préparation du mortier de construction.

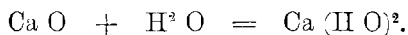
État naturel. — L'oxyde calcique libre n'existe pas dans la nature, mais le calcium est très répandu à l'état de combinaison. Sous la forme de carbonate, il constitue le calcaire, le marbre, la craie, etc.

Préparation. — On obtient la chaux vive en chauffant le carbonate naturel (calcaire). A une température élevée, le carbonate calcique se décompose en dégageant de l'anhydride carbonique et en abandonnant, comme résidu, un oxyde calcique dont le degré de pureté dépend de celui du carbonate employé. Les altérations habituelles de la chaux sont : la soude, la potasse, la magnésie, l'alumine, l'oxyde ferrique, l'acide silicique, le manganèse.

La décomposition du carbonate calcique s'opère en grand dans les fours à chaux. Le calcaire, réduit en fragments, et mélangé de charbon, y est soumis à une température élevée :



Propriétés. — La chaux de bonne qualité se présente sous forme de fragments plus ou moins compacts ou plus ou moins tendres, de couleur grisâtre; tout à fait blancs, lorsque le produit a été obtenu au moyen du marbre blanc. L'oxyde calcique est infusible, même aux températures les plus élevées; sa pes. spéc. est de 3,1. Il attire l'humidité de l'air, en se transformant en une masse poreuse, pulvérulente — chaux délitée —; en même temps, il absorbe l'anhydride carbonique de l'air et se transforme en carbonate. Quand on arrose la chaux vive de la moitié de son poids d'eau chaude, elle absorbe cette eau avec avidité et, après quelque temps, elle se fendille, se délite, en dégageant une chaleur considérable et en se transformant en hydrate :

**Hydrate calcique, Ca H² O².**

Chaux éteinte.

Calcaria hydrica.

Préparation. — On obtient l'hydrate calcique en arrosant 100 g. de chaux vive, de bonne qualité, de 50 g. d'eau bouillante. L'oxyde calcique se délite en se transformant en une poudre blanche, que l'on doit préserver du contact de l'air.

Lorsqu'on emploie à la préparation de la chaux une matière première argileuse (renfermant de la silice et de l'alumine), on obtient une chaux maigre qui se délite difficilement, mais qui, finement pulvérisée et additionnée d'eau, se solidifie en une masse dure comme la pierre, sur laquelle l'eau est ultérieurement sans action — chaux hydraulique, ciment. On rencontre parfois des

ciments à l'état naturel, au voisinage des volcans (trass, terre de Pouzoles, etc.).

Propriétés. — L'hydrate calcique est une poudre blanche, amorphe, poreuse, d'une réaction et d'une saveur alcalines, soluble dans 700—800 p. d'eau froide, dans 1300 p. d'eau bouillante. La solution aqueuse de l'hydrate calcique est employée en pharmacie sous le nom d'eau de chaux. Délayé dans une petite quantité d'eau, l'hydrate calcique forme une bouillie blanche — lait de chaux —. Ce dernier, exposé au contact de l'air, se transforme plus ou moins rapidement en carbonate, en se solidifiant partiellement. Les mêmes phénomènes se présentent dans le durcissement du mortier, qui est un mélange de lait de chaux et de sable. Le mortier se transforme en carbonate calcique; il se forme également une certaine quantité de silicate calcique.

Essai. — La chaux peut renfermer du carbonate, que l'on décèlerait en traitant 1 g. de lait de chaux par l'acide nitrique dilué; il se produirait une effervescence. Un résidu insoluble dans l'acide nitrique indiquerait la silice ou l'argile.

La solution nitrique, sursaturée par l'ammoniaque et additionnée de sulfhydrate ammoniac, donnerait un précipité noir, si la chaux contenait du fer.

La solution nitrique, sursaturée par l'ammoniaque, puis traitée par l'oxalate ammoniac, est abandonnée quelque temps au repos. On filtre, pour séparer l'oxalate calcique qui s'est déposé, et l'on traite le liquide filtré par la solution de phosphate sodique; il se formerait un précipité, si la chaux renfermait de la magrésie.

Usages. — L'hydrate calcique sert à la préparation du sulfure, de l'hypochlorite, de l'hypophosphite calcique, etc., et à celle de l'ammoniaque.

Saccharate calcique, sucrate calcique, *Calcaria saccharata*. On obtient le produit connu sous ce nom, en plaçant en digestion un mélange de 100 g. d'hydrate calcique, 300 g. de sucre en poudre et 1200 g. d'eau distillée; on agite fréquemment. Après 2 jours, on filtre et l'on évapore, au bain-marie, à l'abri du contact de l'air. Lorsque le liquide a atteint la consistance sirupeuse, on le dessèche en l'étendant sur des surfaces de verre ou de porcelaine. Le saccharate calcique forme des lamelles blanches, satinées, d'une saveur douceâtre et d'un arrière-goût âcre, solubles dans 12 p. d'eau à la température moyenne, plus solubles encore dans l'eau sucrée. On l'emploie comme anti-acide, principalement dans la diarrhée des enfants, à la dose de 0.3—0.5—1 g. Les brasseurs s'en servent pour priver la bière de son acidité.

Eau de chaux.

Aqua calcis, calcaria soluta, aqua calcarix usta.

Préparation. — On transforme 100 p. d'oxyde calcique en hydrate, au moyen de 60 p. d'eau bouillante, puis on ajoute 3000 p. d'eau commune et on laisse en contact pendant $\frac{1}{2}$ heure, en agitant de temps à autre. On laisse déposer, puis on décante le liquide limpide qui est rejeté. On délait le résidu dans 5—6 litres d'eau distillée, on agite, on laisse reposer un seul instant, pour permettre aux parties les plus grossières de se déposer, puis on verse la liqueur encore

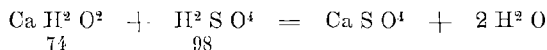
trouble dans les flacons de conserve. Le résidu, traité par l'eau distillée, peut fournir une nouvelle quantité d'eau de chaux. On filtre au besoin la liqueur au moment de s'en servir.

On rejette les premières eaux de lavage, qui entraînent un peu d'hydrate potassique que la chaux renferme souvent, lorsqu'elle a été préparée au moyen de calcaire argileux, surtout lorsque l'argile provient de la désagrégation de roches feldspathiques.

Propriétés. — L'eau de chaux filtrée est limpide, incolore, inodore; elle possède une réaction alcaline et une saveur manifestement alcaline, mais non caustique. Elle renferme $\frac{1}{700}$ à $\frac{1}{200}$ d'hydrate calcique. Elle se trouble lorsqu'on la chauffe et redevient claire par le refroidissement. Elle absorbe l'anhydride carbonique de l'air, en précipitant du carbonate calcique; elle se trouble également, quand on y insuffle de l'air, l'anhydride carbonique existant en notable quantité dans l'air expiré. Il en résulte qu'on doit conserver l'eau de chaux dans des flacons fermant hermétiquement.

Essai. — On y procède comme pour l'hydrate calcique. L'eau de chaux doit contenir environ 0,124—0,130 % d'hydrate. On peut doser son contenu en hydrate, au moyen de la solution titrée d'acide sulfurique (voyez p. 84).

Nous avons admis que cette liqueur renfermait 0,04005 g. d'acide sulfurique par c.c., donc 1 c.c. neutralisera 0,03024 g. d'hydrate calcique. En effet, d'après la formule :



Nous obtenons la proportion :

$$98 : 74 = 0,04005 : 0,03024$$

Il suffira donc de multiplier le nombre de c.c. employé de solution sulfurique par 0,03024, pour obtenir la quantité d'hydrate calcique renfermée dans la quantité d'eau de chaux soumise à l'essai.

Usages. — On emploie l'eau de chaux à l'intérieur, dans du bouillon, du lait ou dans une eau aromatique, contre l'acidité de l'estomac, contre la diarrhée des enfants. A l'extérieur, en compresses et pour laver certaines blessures et les brûlures. Comme elle possède la propriété de dissoudre les fausses membranes, on l'a employée en pulvérisation contre le croup.

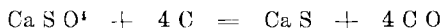
Liniment oléocalcaire. — On le prépare en agitant fortement un mélange de 100 p. d'eau de chaux et de 100 p. d'huile de lin. On a aussi recommandé l'addition de 2 p. de phénol pur. Ce liniment est très employé contre les brûlures.

La pharmacopée belge de 1854 préparait ce liniment au moyen de 88 p. d'eau de chaux et de 12 p. d'huile d'amande. Cette formule est loin de valoir la précédente.

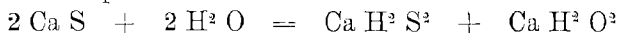
Sulfures calciques.

Le sulfure calcique : CaS, se prépare par la calcination, dans un creuset de Hesse, d'un mélange pulvérulent de 3 p. de plâtre ou sulfate calcique anhydre, et de 1 p. de charbon de bois; ce dernier peut être remplacé avantageusement

par 1 p. de noir de fumée. On poursuit la calcination jusqu'à ce que la masse soit devenue blanchâtre :



Le sulfure calcique se présente sous forme d'une poudre blanche, grisâtre ou rougeâtre, d'une faible odeur de sulfide hydrique; l'eau le dissout difficilement, mais elle le transforme en sulphydrate et en hydrate calcique :



Le sulphydrate calcique: $\text{Ca}(\text{HS})^2$, se prépare par saturation d'un lait de chaux au moyen du sulfide hydrique :



Il a été jadis employé comme épilatoire; il est assez souvent remplacé pour cet usage, par un mélange de chaux, d'orpiment et d'eau :



L'anhydride arsénieux s'unit à l'excès de chaux pour former de l'arsénite calcique.

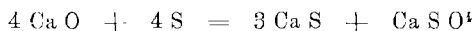
Sulfure de chaux, $3 \text{ Ca S} + \text{Ca S O}^4$.

Foie de soufre calcique.

Calcaria sulfurata, hepar sulfuris calcareum.

Le foie de soufre calcique est une masse blanc jaunâtre, blanc grisâtre ou blanc rougeâtre, d'une saveur alcaline, qui se décompose partiellement à l'air humide en dégageant du sulfide hydrique. Il se dissout dans 500 p. d'eau environ.

On le prépare en calcinant dans un creuset de Hesse un mélange de 100 p. de chaux vive et 90 p. de soufre sublimé. On obtient une masse blanchâtre que l'on brise et que l'on introduit aussitôt dans un flacon à fermeture hermétique :



Au contact de l'air, le produit se transforme en carbonate.

Le sulfure de chaux est peu employé aujourd'hui. Ses usages sont semblables à ceux du foie de soufre potassique. Dose maxima : 0,6 g.

Sulfure de chaux liquide.

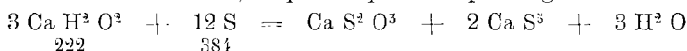
Solution d'hyposulfite et de pentasulfure calcique.

Liquor calcarix sulfuratæ.

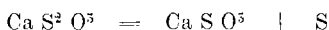
Le sulfure de chaux liquide est une liqueur limpide, de couleur jaune rouge, à saveur âcre et caustique, qui se décompose à l'air en précipitant du soufre et en dégageant du sulfide hydrique. C'est une solution d'hyposulfite et de pentasulfure de calcium.

Préparation. — On délite 100 p. de chaux vive au moyen de 60 p. d'eau bouillante, on les mélange avec 200 p. de fleur de soufre et on introduit le tout dans une capsule contenant 2000 p. d'eau commune bouillante. On fait bouillir pendant

1 heure, en ajoutant de l'eau vers la fin de l'opération, lorsque la liqueur se concentre trop fortement. On laisse déposer pendant 24 heures, dans un flacon fermé; après ce temps, on décante la liqueur éclaircie au moyen d'un siphon. On ajoute au résidu 1—2 fois son poids d'eau bouillante, puis on filtre, et on réunit le liquide filtré à la première liqueur. On donne au produit la densité exigée. Cette densité est de 1,116 pour la pharmacopée belge de 1854.



Par l'ébullition, une partie de l'hyposulfite calcique se transforme en sulfite, en précipitant du soufre :



Cette transformation ne présente pas d'inconvénients lorsque la chaux est en excès, le soufre reformant avec cette dernière, de l'hyposulfite et du quintisulfure. D'un autre côté, cependant, il importe que l'excès de chaux ne soit pas trop considérable, un grand excès donnant lieu à la formation d'un oxysulfure, difficilement soluble : $\text{Ca S}^5 + 5 \text{ Ca O}$.

D'après la formule précédente, on doit employer, pour 384 p. de soufre, 222 p. d'hydrate calcique, répondant à 168 p. (3×56) de chaux vive, soit pour 200 p. de fleur de soufre, 87,5 p. de chaux vive :

$$384 : 168 = 200 : 87,5$$

Mais comme la chaux renferme environ 10 p. c. d'impuretés, et qu'elle doit se trouver en léger excès, il convient de fixer à 100 p. au lieu de 87,5 p., la quantité qu'il faut en employer.

Essai. — La liqueur ne doit pas avoir déposé de soufre. Lorsqu'on la traite par un acide, elle doit dégager abondamment du sulfide hydrique.

Usages. — On emploie le sulfure de chaux liquide à l'extérieur contre la gale et différentes maladies de la peau.

Chlorure de chaux.

Hypochlorite calcique impur.

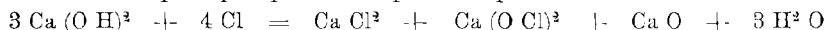
Calcaria hypochlorosa, calcaria chlorata s. oxymuriatica, calx chlorata.

Le chlorure de chaux a été préparé pour la première fois, en 1799, par Tennant, de Glasgow. C'est un mélange d'hypochlorite calcique, de chlorure calcique et de quantités variables d'hydrate calcique et d'eau.

Préparation. — On peut obtenir de petites quantités de chlorure de chaux, dans les laboratoires, en dégageant du chlore dans de l'hydrate calcique. Pour obtenir une chloruration convenable, on réunit le tube de dégagement du gaz, à la douille d'un entonnoir renversé que l'on entoure entièrement d'hydrate calcique. L'opération est terminée lorsque la chaux n'absorbe plus de chlore.

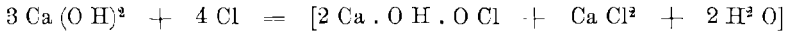
Dans l'industrie, on dispose la chaux sur des claies, dans des chambres en maçonnerie, et l'on fait arriver un abondant dégagement de chlore. Pour éviter qu'il se forme du chlorate calcique, on maintient les chambres à une température inférieure à 25°.

La réaction principale peut être représentée par la formule suivante :

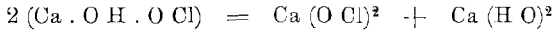


Le produit le plus riche en chlore que l'on ait préparé jusqu'à présent, renferme 39 % de chlore et répond à la formule précédente. Il est probable que l'excès de chaux, indiqué par la formule, s'unit au chlorure ou à l'hypochlorite

calciqne pour constituer un sel basique. Suivant *Stahlschmidt*, il existerait dans le chlorure de chaux un hypochlorite basique : $\text{Ca} \cdot \text{O} \cdot \text{H} \cdot \text{O} \cdot \text{Cl}$, représentant de l'hydrate calcique : $\text{Ca} \cdot \text{O} \cdot \text{H} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$, dans lequel un atome d'hydrogène serait remplacé par un atome de chlore :

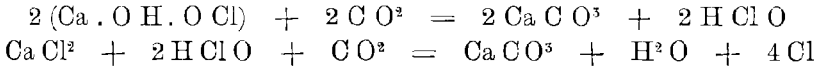


Au contact de l'eau, l'hypochlorite basique se décomposerait en hypochlorite neutre et en hydrate calcique :

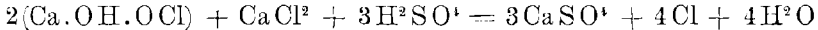


Le chlorure de chaux humide et sa solution aqueuse renferment ainsi l'hypochlorite neutre. Ce dernier sel se produit également lorsqu'on dégage du chlore dans un lait de chaux.

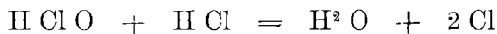
Propriétés. — Le chlorure de chaux est une poudre blanche, friable, grumoleuse, dégageant l'odeur d'acide hypochloreux, en partie soluble dans l'eau. Sa solution aqueuse, filtrée, est incolore, possède une faible odeur, une saveur âcre et une réaction alcaline. Un papier de tournesol rougi, plongé dans la solution de chlorure de chaux, est d'abord bleui, puis ensuite décoloré; les acides dilués, même l'acide carbonique, dégagent du chlore lorsqu'on les emploie en excès :



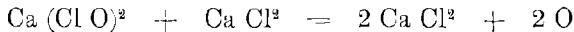
Avec l'acide sulfurique, la réaction est la suivante :



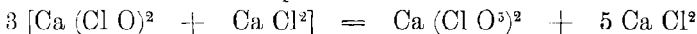
La quantité de chlore mise en liberté, est double de celle que contient l'hypochlorite seul, ce qui s'explique par le fait que l'acide sulfurique met en liberté l'acide chlorhydrique du chlorure calcique. L'acide hypochloreux et l'acide chlorhydrique, en réagissant l'un sur l'autre, dégagent tout leur chlore :



Lorsqu'on ajoute à une solution de chlorure de chaux de l'acide nitrique très dilué, en quantité insuffisante, c'est-à-dire de façon à ne décomposer que l'hypochlorite, on obtient une solution d'acide hypochloreux, dont on peut isoler l'acide par la distillation. Lorsqu'on l'expose aux rayons directs du soleil ou lorsqu'on le chauffe, le chlorure de chaux dégage de l'oxygène et peut produire des explosions :



Il en résulte que le chlorure de chaux doit être conservé dans un endroit frais et obscur. Quand on fait bouillir sa solution concentrée, elle se décompose de la même façon. Par contre, lorsqu'on chauffe la solution diluée, elle ne dégage pas d'oxygène, mais elle se transforme en chlorate et chlorure calciques :



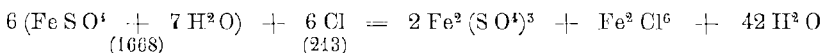
Ces phénomènes expliquent le fait que le chlorure de chaux perd à la longue ses propriétés décolorantes.

La pharmacopée belge exige que son chlorure de chaux renferme 100 litres, ou environ 31,10 %, de chlore. La pharmacopée germanique ne réclame qu'un contenu de 20 %. Il n'est pas rare de rencontrer dans le commerce des produits renfermant 33—34 %, de chlore, mais par la conservation, même dans un endroit frais, le contenu en chlore diminue assez rapidement.

Essai. -- Contenu en chlore. Ainsi que nous l'avons dit, la pharmacopée belge exige que le chlorure de chaux contienne 100 litres de chlore par kilogramme. 1 litre de chlore pesant à la température moyenne environ 3,14 g., 100 litres de ce gaz pèseront donc 314 g. environ; en d'autres termes, 100 g. de chlorure de chaux renfermeront 31,4 g. environ de chlore. On peut opérer le dosage du chlorure de chaux par l'un des différents procédés décrits à l'article chlore, p. 31.

Pour doser au moyen de la solution d'iodure potassique, on délaie 1 g. de chlorure de chaux dans 100 c.c. d'eau; la liqueur ainsi préparée, acidulée par l'acide sulfurique, doit décolorer, volume à volume, la solution titrée d'iodure potassique.

Si l'on veut doser, à *minima*, au moyen du sulfate ferreux, on dissout 2,4 g. de sulfate ferreux, précipité par l'alcool, dans 20 g. d'eau acidulée par 7 g. d'acide sulfurique dilué. L'opération s'accomplit dans un matras d'une contenance de 300 g. d'eau. On ajoute ensuite 1 g. de chlorure de chaux délayé dans 50 g. d'eau; on ferme aussitôt le matras et on agite vigoureusement pendant 1 minute, on rince avec un peu d'eau le vase dans lequel on a préparé le lait de chlorure de chaux, on verse l'eau de lavage dans le matras et on agite de nouveau; la liqueur ne doit pas donner de précipité bleu par le ferricyanure potassique en solution :



Comme on le voit par la formule précédente, 213 parties de chlore transforment 1668 p. de sulfate ferreux en sulfate et chlorure ferriques; or, 1 g. de chlorure de chaux, employé au dosage, renferme 100 c.c. de chlore ou, en poids, 0,314 g. de ce gaz. La quantité de sulfate ferreux nécessaire pour fixer ce poids de chlore nous sera donnée par la proportion suivante :

$$213 : 1668 = 0,314 : 2,412.$$

Pour doser par la solution d'hyposulfite sodique, on fait un lait, au moyen de 1 g. de chlorure de chaux, et on y ajoute une solution de 3—4 g. d'iodure potassique, puis de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction faiblement acide. On dose ensuite l'iode mis en liberté par la solution titrée d'hyposulfite sodique. Chaque c.c. de cette liqueur répondant à 0,00355 g. de chlore, nous obtiendrons la quantité de ce gaz qui est contenue dans 1 gramme de chlorure de chaux soumis à l'essai, en multipliant par 0,00355 le nombre de c.c. employé de solution d'hyposulfite (voyez p. 32). Pour que le chlorure de chaux réponde aux exigences de la pharmacopée belge, c'est-à-dire pour que 1 g. renferme 0,314 g. de chlore, nous devons employer au titrage 88,45 c.c. au moins de liqueur d'hyposulfite. En effet :

$$0,00355 : 1 = 0,314 : 88,45$$

Usages. — Le chlorure de chaux est rarement ordonné pour l'usage interne. Il est surtout employé comme désinfectant.

Chlorure de chaux liquide, *Liquor calcarix hypochlorosæ*. La pharmacopée belge le prépare en délayant 1 g. de chlorure de chaux solide dans 50 g. d'eau. Cette solution contient 2 fois son volume de chlore combiné.

Hyposulfite calcique, *Calcaria hyposulfurosa* : $\text{CaS}^2\text{O}^3 + 6\text{H}^2\text{O}$. L'hyposulfite calcique forme de grands prismes hexagonaux, incolores, solubles dans leur poids d'eau. Lorsqu'on chauffe sa solution à 60° , il se décompose en sulfite calcique et soufre.

On l'obtient en faisant bouillir pendant $1\frac{1}{2}$ heure 100 g. de soufre sublimé, 50 g. de chaux vive transformée en hydrate et 600 g. d'eau; on remplace l'eau qui s'évapore, puis on filtre et l'on fait passer de l'anhydride sulfureux dans la liqueur jusqu'à ce qu'elle soit devenue incolore. On filtre de nouveau, si c'est nécessaire, on ramène la liqueur à 100 p. en l'évaporant à une température inférieure à 60° , puis on fait cristalliser. Les cristaux sont conservés dans des flacons bien bouchés, à l'abri de l'air et de la lumière.

L'hyposulfite calcique a été employé dans la phthisie pulmonaire à la dose de 0,5—1—1,5 g. plusieurs fois par jour, en solution sucrée ou en pastilles. On doit éviter d'absorber en même temps des aliments acides.

Sulfite calcique, *Calcaria sulfurosa* : $\text{CaSO}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$. Il forme des aiguilles hexagonales, incolores, peu solubles dans l'eau, beaucoup plus solubles dans une solution d'anhydride sulfureux. On prépare le sulfite calcique en faisant arriver de l'anhydride sulfureux sur de l'hydrate calcique étendu en couche mince.

Sulfate calcique, CaSO^4 .

Calcaria sulfurica.

Historique.—Le sulfate calcique était connu dans l'antiquité et l'on savait qu'il se solidifiait avec l'eau lorsqu'il avait été fortement chauffé. En 1780, Marggraf fit connaître sa composition.

État naturel.—Le sulfate calcique est très répandu dans la nature. Anhydre, il constitue l'anhydrite; avec 2 molécules d'eau, il forme le gypse et ses différentes variétés (albâtre, gypse fibreux, etc.). On le rencontre aussi dans certaines eaux minérales. Uni au sulfate potassique et au sulfate magnésique, il constitue la polyhalite : $2\text{CaSO}^4 + \text{MgSO}^4 + \text{K}^2\text{SO}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$. Enfin, avec le sulfate sodique, il constitue la glauberite : $\text{CaSO}^4 + \text{Na}^2\text{SO}^4$.

Propriétés.—Le sulfate calcique hydraté constitue une masse ordinairement fibreuse, facilement pulvérisable, peu soluble dans l'eau. Il renferme 2 mol. d'eau de cristallisation. À 0° , 1 p. de sulfate calcique se dissout dans 415 p. d'eau; à 18° , dans 386 p.; à 35° , dans 368 p. et à 99° , dans 451 p. Sa solution se trouble quand on la chauffe ou lorsqu'on y ajoute de l'alcool, dans lequel le sulfate calcique est très insoluble. Au contraire, les acides chlorhydrique et nitrique, ainsi que certains sels, tels que le chlorure ammonique et le chlorure sodique, augmentent sa solubilité. Chauffé à 100° , le sulfate calcique perd lentement son eau de cristallisation. Il la perd plus rapidement quand on le chauffe entre 150° et 200° ; il constitue alors le plâtre (*calcaria sulfurica usta*). Celui-ci se prend rapidement en une masse solide lorsqu'on le mélange avec la moitié de son poids d'eau. Quand on chauffe le plâtre au delà de 250° , il perd la propriété de se solidifier

rapidement avec l'eau. Lorsqu'on le chauffe vers 400—500°, il donne le plâtre hydraulique qui absorbe moins d'eau que le plâtre ordinaire et demande des semaines entières pour s'y combiner, mais qui forme en revanche une masse beaucoup plus dure et plus solide.

On peut préparer le sulfate calcique à 2 mol. d'eau, en précipitant un sel calcique soluble par l'acide sulfurique ou un sulfate; mais la médecine ou plutôt la chirurgie n'emploie que le plâtre qui est fourni par le commerce et sert à préparer les bandages plâtrés.

Le plâtre est hygroscopique, il faut donc le conserver dans des flacons en verre fermant hermétiquement, sinon, il perd rapidement sa valeur.

Nitrate calcique, *Calcaria nitrica*: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Le nitrate calcique se rencontre dans la terre végétale. Il se produit lorsque des substances animales se décomposent en présence de l'humidité, de l'oxygène de l'air et de la chaux; il se forme du nitrate calcique dans les étables à bestiaux, où l'on aperçoit parfois ses efflorescences sur les murs (salpêtre des murs).

À l'état anhydre, le nitrate calcique forme une masse blanche, déliquescente, soluble dans l'eau et l'alcool. Lorsqu'on évapore lentement sa solution aqueuse, il s'en sépare des prismes hexagonaux qui renferment 4 mol. d'eau: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

On peut obtenir le nitrate calcique en traitant l'oxyde ou le carbonate de calcium par l'acide nitrique.

Le nitrate calcique est surtout employé comme engrais.

Hypophosphite calcique, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{P O}_2)_2$.

Calcaria hypophosphorosa.

L'hypophosphite calcique forme des cristaux incolores, transparents, anhydres, monocliniques, ou une poudre cristalline blanche, soluble dans 6 p. d'eau, insoluble dans l'alcool, d'une saveur un peu amère. Par la chaleur il se décompose en donnant du phosphate calcique et de l'hydruure de phosphore inflammable. Sa solution aqueuse, traitée par le nitrate d'argent, donne un précipité blanc qui noircit par l'application d'une légère chaleur en réduisant de l'argent métallique. L'acide nitrique le transforme en phosphate. Mélangé au chlorate potassique, il fait explosion.

Préparation. — On fait, dans un vase de grès, un mélange de 100 g. de chaux récemment éteinte et de 200 g. d'eau distillée, puis on y ajoute 40 g. de phosphore que l'on a fondu dans l'eau chaude et que l'on a granulé en l'agitant vivement avec cette eau, jusqu'à refroidissement. On fait digérer le mélange pendant 8 jours, ou bien, jusqu'à ce que tout dégagement de phosphamine ait cessé. On ajoute alors 300 g. d'eau bouillante, on filtre à la toile et l'on fait passer de l'anhydride carbonique dans le liquide filtré jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus de carbonate calcique. On filtre de nouveau et on évapore à siccité au bain-marie, sous agitation continue. Au lieu d'évaporer à siccité, on peut simplement concentrer la liqueur et la faire cristalliser. L'hypophosphite calcique doit être conservé dans des vases bien bouchés et autant que possible à l'abri de la lumière.

Essai. — L'hypophosphite calcique doit former une poudre blanche, sèche, complètement soluble dans 6 p. d'eau. Sa solution, traitée par le chlorure barytique et l'acétate plombique en solution, ne doit pas donner de précipité insoluble dans l'acide acétique. A la longue, le sucre le précipiterait de ses solutions aqueuses.

Usages. — Il a été conseillé par Churchill, en 1857, contre la tuberculose, à la dose de 0,2—0,3—0,4 g. dans l'eau ou du sirop, une, deux ou trois fois par jour. Il faut éviter d'ingérer en même temps des aliments acides. Dose maxima : 0,75 g. en une fois; en un jour 3 g. Suivant certains médecins, son emploi ne doit pas être conseillé.

Syrupus calcariæ hypophosphoræ (Churchill). C'est une solution de 1 g. d'hypophosphite calcique dans 100 g. de sirop simple. A prendre une cuillerée à bouche le matin, dans de l'eau sucrée.

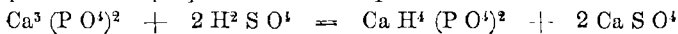
Syrupus calcariæ hypophosphoræ (Grimault). C'est un sirop composé de 1 p. d'hypophosphite calcique, 6 p. d'eau de chaux, 64 p. de sucre et 30 p. d'eau.

Phosphates calciques.

L'acide orthophosphorique forme avec les métaux alcalino-terreux trois espèces de sels : des sels neutres ou tribasiques, des sels bibasiques et des sels monobasiques.

Le phosphate monobasique de calcium : $\text{CaH}^+(\text{PO}_4)^2 + \text{H}_2\text{O}$, constitue la plus grande partie des engrais connus sous le nom de superphosphates. Il peut cristalliser en tables ou en lamelles incolores, qui se dissolvent dans beaucoup d'eau; par l'ébullition, sa solution aqueuse se décompose en précipitant du phosphate bibasique; en même temps, une quantité correspondante d'acide phosphorique entre en solution.

On peut l'obtenir en évaporant une solution du sel bi- ou tribasique dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide phosphorique, ou bien encore en traitant le phosphate tricalcique par l'acide sulfurique :



Phosphate calcique bibasique, $\text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Calcaria phosphorica.

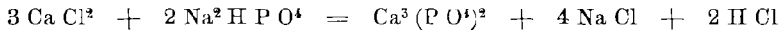
On le rencontre à l'état naturel dans certains guanos, dans les concrétions de l'esturgeon, etc. Il forme de petites tables rhombiques, à réaction acide; il est peu soluble dans l'eau, un peu plus soluble dans l'eau tenant des sels en solution ou dans l'eau chargée d'acide carbonique. Quand on le chauffe au rouge, il se transforme en pyrophosphate. Le phosphate calcique bibasique est coloré en jaune par la solution de nitrate d'argent. Préparé par le procédé que nous donnons ci-dessous, il se compose en grande partie de phosphate à 2 mol. d'eau de cristallisation : $\text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

La pharmacopée germanique prépare le phosphate calcique bibasique de la façon suivante :

20 p. de marbre blanc sont transformées en chlorure calcique au moyen d'acide chlorhydrique dilué, en quantité insuffisante pour dissoudre tout le marbre (35 p. HCl à 36,25 %, dilués de 70 p. d'eau). On chauffe lorsque le dégagement d'anhydride carbonique se ralentit. Lorsque la réaction est terminée, on décante le liquide, on y ajoute une notable quantité d'eau de chlore, puis on le chauffe jusqu'à ce que toute odeur de chlore ait disparu, on ajoute alors 1 p. d'hydrate calcique, on agite et l'on abandonne à la digestion pendant une demi-heure. Le chlore transforme en sel ferrique le chlorure ferreux que renfermerait la solution, si le marbre avait contenu du fer, ce qui arrive fréquemment; la chaux précipite de l'hydrate ferrique. On filtre la solution de chlorure calcique, puis on la traite par une solution filtrée de 61 p. de phosphate sodique bibasique, dans 300 p. d'eau bouillante. Après quelques heures, on recueille, sur un filtre de toile mouillée, le précipité qui s'est formé, on le lave, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus qu'une très faible opalescence par la solution nitrique de nitrate d'argent, enfin on l'exprime fortement et on le dessèche à une température modérée :



Si l'on négligeait l'addition de l'acide acétique, il se formerait un mélange de sels bi- et tribasique; on obtiendrait d'abord du phosphate tricalcique :



Au bout de quelque temps, une partie du phosphate tribasique formé se changerait en phosphate bibasique, sous l'influence de l'acide chlorhydrique en solution :



Essai.—Le phosphate bicalcique, ainsi préparé, constitue une poudre blanche, brillante, qui se dissout dans l'acide nitrique dilué, sans produire d'effervescence — absence de carbonate —. La solution de phosphate (1 : 20), obtenue à la faveur de l'acide nitrique, ne doit donner qu'une légère opalescence lorsqu'on l'additionne de quelques gouttes de solution de nitrate d'argent — absence de traces trop considérables de chlorure —. On sursature une partie de la solution nitrique par l'ammoniaque et l'on ajoute du sulfhydrate ammonique; il se forme un abondant précipité qui doit être entièrement blanc. Un précipité coloré serait indice de — métaux —.

On triture 1 g. de phosphate avec 20 g. d'eau, on filtre, on acidule le liquide filtré par l'acide acétique, puis on ajoute de la solution de nitrate barytique; il ne doit pas se former de trouble, ni de précipité — absence d'acide sulfurique et de sulfate —. L'addition d'acide acétique a pour but d'empêcher la précipitation de phosphate barytique.

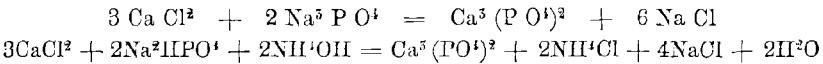
Combinaisons magnésiques. La solution nitrique diluée, préparée au moyen de 1 g. du produit, est presque neutralisée par l'ammoniaque puis traitée à froid, par une solution de 2 g. environ d'acétate sodique à laquelle on a ajouté un peu d'acide acétique. On ajoute à la solution limpide de l'oxalate ammonique en quantité suffisante pour que tout le calcium soit précipité; on laisse reposer pendant quelques heures, on filtre, on rend le filtrat alcalin par l'ammoniaque; il ne doit pas se former de précipité cristallin de phosphate ammoniaco-magnésique, même après plusieurs heures.

Usages. — Le phosphate bicalcique est employé dans le rachitisme et dans d'autres maladies des os. On le donne à la dose de 0,5—1—2 g., plusieurs fois par jour.

Phosphate calcique neutre ou tribasique : $\text{Ca}^3 (\text{P O}^4)^2$. Le phosphate calcique neutre est très répandu dans la nature. On le rencontre à l'état de sombrérite, dans l'île de Sombrero (Antilles); à l'état de phosphorite ou

d'ostéolithe, près de Limbourg-s/-Lahn et à Amberg, en Bavière. Uni au chlorure et au fluorure calcique, il forme l'apatite : $3 [Ca^3(PO^4)^2] + (CaClF)$. Il existe également dans la terre végétale; il constitue la plus grande partie des os; enfin, on le rencontre en assez grande quantité dans les excréments des animaux carnassiers.

On l'obtient en précipitant une solution de phosphate sodique tribasique : $Na^3PO^4 + 12H^2O$, par une solution de chlorure calcique; ou bien en mélangeant une solution ammoniacale de chlorure calcique avec une solution ammoniacale de phosphate sodique bibasique : $Na^2HPO^4 + 12H^2O$.



Carbonate calcique, $CaCO^3 = 100$.

Calcaria carbonica, calcium carbonicum.

État naturel. — Le carbonate calcique est excessivement répandu dans la nature; il existe à l'état cristallisé sous forme d'arragonite, de spath calcaire, de spath d'Islande, variété remarquable par sa clivabilité et par la double réfraction qu'elle possède. A l'état grumeleux-cristallin, il constitue les marbres; à l'état amorphe ou très obscurément cristallin, il constitue le calcaire. Le calcaire est ordinairement altéré par différentes substances étrangères. Sa consistance est très variable; le calcaire ancien (laurentien, dévonien, carbonifère) est compact; le calcaire plus récent (muschelkalk, crétacé, tertiaire) est en général plus ou moins friable.

On désigne sous le nom de marne, une argile riche en calcaire.

Les plantes renferment du carbonate calcique; mais c'est chez les animaux surtout que l'on rencontre ce sel en grande quantité : il entre dans la composition des os, des coquilles des mollusques, de la coque des œufs, etc.

Carbonate calcique dépuré.

Craie léviguée, craie préparée.

Calcaria carbonica depurata, creta præparata, creta lævigata.

On prépare le carbonate calcique dépuré en léviguant la craie pulvérisée. On abandonne au repos les liquides qui ont servi à la lévigation, on recueille le dépôt et on le dessèche. La craie dépurée est une poudre blanche, impalpable, insipide, qui se dissout entièrement ou presque entièrement dans l'acide chlorhydrique dilué, en dégageant un acide carbonique dont l'odeur est souvent un peu désagréable. Elle renferme du carbonate calcique, de l'alumine, du silicate d'alumine, de la magnésie, du phosphate calcique, des substances organiques et des traces d'oxyde ferrique.

On l'emploie parfois comme dentifrice et pour préparer certains sels de chaux. Les fabriques d'eaux gazeuses artificielles s'en servent pour préparer l'anhydride carbonique. Le gaz qu'il fournit doit être soigneusement lavé.

Carbonate calcique précipité.

Craie précipitée, carbonate calcique pur.

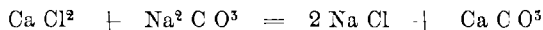
Calcaria carbonica præcipitata, calcaria carbonica pura.

Le carbonate calcique précipité est une poudre blanche, cristalline, composée ordinairement de petits rhomboédres microscopiques et parfois, suivant le mode de préparation, de petits prismes rhombiques (forme de l'arragonite). Il est soluble dans 20 000—25 000 p. d'eau froide. Il est beaucoup plus soluble dans l'eau chargée d'anhydride carbonique; il se transforme alors en bicarbonate. Il se dissout entièrement dans les acides dilués. Les cristaux précipités d'une solution froide sont beaucoup plus petits que ceux que l'on obtient d'une solution chaude; ces derniers sont préférables comme dentifrices.

Lorsqu'on abandonne pendant longtemps l'eau de chaux au contact de l'air, ou bien lorsqu'on fait arriver de l'anhydride carbonique dans de l'eau de chaux ou dans une solution de sucrate de chaux, on obtient des rhomboédres aigus de la formule : $\text{CaCO}_3 + 5\text{H}^2\text{O}$. Ces cristaux sont peu fixes; au-dessus de 19° déjà, ils perdent leur eau de cristallisation et se transforment en une poudre blanche.

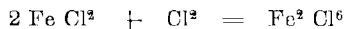
Préparation. — Elle se résume dans la précipitation d'un sel calcique soluble (chlorure calcique) par un carbonate alcalin. On opère de la façon suivante :

100 p. de marbre blanc pulvérisé ou de craie préparée sont additionnées de 100 p. d'eau bouillante; on chauffe au bain de sable et on ajoute de l'acide chlorhydrique, par petites portions, jusqu'à ce que toute effervescence ait cessé et que cet acide soit en très léger excès. On laisse à demi refroidir, puis on ajoute 10—15 g. de chlorure de chaux et quelques grammes de craie préparée. On agite, on abandonne au repos pendant 1 jour, puis on filtre. On ajoute au liquide filtré un vol. d'eau égal au sien, puis on le chauffe à la température de 90° et on y ajoute du carbonate sodique en solution jusqu'à ce que la réaction du mélange soit devenue alcaline :

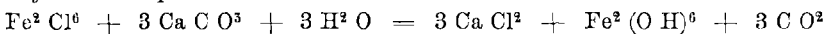


On laisse déposer le précipité, on le recueille sur un filtre ou sur une étamine de toile fortement mouillée, puis on le lave jusqu'à ce que l'eau de lavage, acidulée par l'acide nitrique, ne précipite plus par la solution de nitrate d'argent. Le précipité, étendu sur du papier à filtrer, est desséché à l'étuve sur une brique poreuse.

L'hypochlorite ajouté transforme le sel ferreux en sel ferrique :



Le chlorure ferrique, en présence du marbre ajouté en excès, précipite de l'hydrate ferrique :



Lorsqu'on précipite le carbonate calcique d'une liqueur froide, on obtient un précipité volumineux de carbonate amorphe, qui se transforme, après quelque temps, en cristaux rhomboédriques de la forme du spath calcaire. Quand la précipitation se fait à la température de l'ébullition, on obtient la forme prismatique de l'arragonite.

Essai. — Le carbonate calcique pur doit se dissoudre dans un excès d'acide acétique dilué, en formant une solution presque limpide, qui donne un abondant

précipité par l'oxalate ammonique, mais qui ne doit pas se troubler lorsqu'on l'additionne de solution de nitrate barytique — absence de sulfate —.

Lorsqu'on agite le carbonate calcique avec de l'eau distillée et que l'on filtre, on obtient un liquide qui ne doit pas ramener au bleu le papier de tournesol rouge.

La solution diluée du carbonate calcique, dans un excès d'acide nitrique, ne doit montrer qu'une très légère opalisation lorsqu'on la traite par quelques gouttes de solution de nitrate d'argent — absence de traces trop importantes de chlorure —.

La solution du carbonate calcique dans l'acide chlorhydrique dilué ne doit pas donner de précipité lorsqu'on la sursature par l'ammoniaque, puis qu'on la traite par le sulfhydrate ammonique — absence de phosphate et de métaux —. Tout au plus peut-on admettre que la solution prenne, sous l'influence du sulfhydrate ammonique, une teinte verdâtre — traces de fer —.

La solution chlorhydrique du carbonate calcique ne doit pas donner de précipité lorsqu'on l'additionne d'eau de chaux jusqu'à réaction alcaline — absence de combinaisons magnésiques —.

Usages. — On emploie le carbonate calcique, à l'intérieur, comme anti-acide, anti-émétique, contre la diarrhée, à la dose de 0,5—1—1,5 g.; et, à l'extérieur, comme desséchant et comme dentifrice.

Les produits suivants se composent en totalité ou en grande partie de carbonate calcique :

1° Marbre blanc, *marmor album*. Le marbre blanc du commerce est formé des résidus des marbreries et des ateliers de sculpture. En général, il se compose de carbonate calcique très pur et il est très convenable pour préparer les sels calciques et les eaux gazeuses.

2° Écailles préparées, *conchæ preparatæ, testæ ostreae levigatæ*. On connaît sous ce nom un produit que l'on obtenait en faisant bouillir dans l'eau les écailles de l'huître (*Ostrea edulis*); on les nettoyait ensuite, on les débarrassait au moyen d'un couteau, de l'écaille extérieure colorée, puis on les pulvérisait et on léviguait la poudre obtenue.

Les écailles préparées constituent une poudre blanchâtre, impalpable, qui renferme environ 95 % de carbonate calcique, 2 % de phosphate calcique, 0,4 % d'acide silicique et une petite quantité de mucilage animal, insoluble dans l'eau.

3° Yeux d'écrevisses, *oculi cancerorum, lapides cancerorum*. Ce sont des concrétions que l'on rencontre au voisinage du tube digestif de l'écrevisse (*Astacus fluviatilis*), en juin et en juillet, vers l'époque où ce crustacé change de carapace calcaire. Elles sont arrondies, concavo-convexes, dures, assez blanches, d'un diamètre de 0,3—1 centimètre et d'une épaisseur de 0,2—0,5 centimètre. Leur composition est analogue à celle des écailles d'huîtres.

4° Corail blanc, *Corallium album*. Il est fourni par le *Madrepora oculata*, polypier de l'ordre des *Polyactinia* et de la famille des *Madréporides*. Il est ramifié, blanc de lait, lisse. Le commerce le fournit en fragments longs de 2—10 centimètres, épais de 0,5—1 centimètre, cylindriques, plus ou moins recourbés, recouverts de dépressions étoilées.

Le corail blanc se compose de carbonate calcique, de traces d'iode et d'un peu de substance chitineuse. On l'employait autrefois, sous forme de poudre très fine, aux mêmes usages que les écailles d'huîtres préparées.

5° Corail rouge, *Corallium rubrum*. Il est fourni par l'*Isis nobilis*, polypier de l'ordre des *Octactinia* et de la famille des *Corallines*. Il forme une arborescence ramifiée. Le commerce le fournit en fragments de 3—5 centimètres de long, de l'épaisseur d'un fétu de paille à celle d'une plume d'oie. Il renferme

du carbonate calcaïque et de petites quantités de magnésic, d'oxyde ferrique, d'iode et de chitine. Il a été employé autrefois aux mêmes usages que les produits précédents.

6° Os de sèches, *Os sepia*. Ils sont fournis par le *Sepia officinalis*, céphalopode commun dans les mers d'Europe. C'est la partie solide qui se trouve sous l'enveloppe de l'animal, du côté du dos.

Les os de sèche du commerce sont allongés, ovales, longs de 12—25 centimètres, larges de 4—8 centimètres; ils sont blancs, cassants, friables, composés de couches superposées, plus épaisses au milieu; ils sont membraneux sur les bords. Ils possèdent parfois une faible odeur d'eau de mer et une saveur faiblement saline.

Les os de sèche renferment, outre du carbonate calcaïque, un peu de phosphate calcaïque, de chlorure sodique et de mucilage animal. On les emploie comme dentifrice et comme poudre à écurer.

La couleur brune, connue sous le nom de *sepia*, est le contenu épais de la vésicule à encre des sèches.

Baryum, Ba = 137.

Historique. — Scheele (1774) découvrit dans la barytine la présence d'une base particulière, à laquelle on donna d'abord le nom de *terra ponderosa*, et plus tard celui de baryte (βάρυς, pesant). En 1808, Davy reconnut que la baryte est une combinaison oxygénée d'un métal, qu'il appela baryum. Le métal a été isolé par Bunsen, puis par Matthiesen, qui le retirèrent du chlorure par l'électrolyse.

État naturel. — On rencontre le baryum surtout à l'état de sulfate — barytine — et à l'état de carbonate — withérite —.

Propriétés. — Le baryum métallique est jaune, fusible à la chaleur rouge; on ne peut le distiller. Il s'oxyde rapidement à l'air. A cause des difficultés que présente sa préparation, il est encore mal connu.

Détermination qualitative des sels barytiques. Les sels barytiques sont incolores, quand leur acide est lui-même incolore; ils possèdent une pes. spéc. considérable et, à l'exception du sulfate, ils sont tous solubles dans l'eau ou dans les acides chlorhydrique et nitrique.

Les sels barytiques en solution sont précipités par l'acide sulfurique et les sulfates solubles, à l'état de sulfate barytique : $BaSO^4$. La solution de sulfate strontique produit un précipité dans les solutions barytiques — distinction d'avec les sels strontiques —. Le précipité de sulfate barytique est insoluble dans tous les acides dilués et dans les alcalis. Il n'est pas attaqué, à froid, par le carbonate sodique; mais lorsqu'on le fait bouillir longtemps ou lorsqu'on le fond avec ce sel, il est transformé en carbonate barytique.

L'acide hydrofluosilicique forme dans les solutions barytiques un précipité d'hydrofluosilicate de baryum : $BaSiF^6$, cristallin, difficilement soluble dans l'eau et les acides dilués. Dans les solutions étendues, le précipité ne se sépare qu'après quelque temps. Il se produit plus rapidement lorsqu'on ajoute de l'alcool. Les sels strontiques et calcaïques ne sont pas précipités par l'acide fluosilicique.

Le dichromate potassique produit, dans les solutions barytiques, un précipité jaune de chromate barytique : $BaCrO^4$, insoluble dans l'eau et l'acide acétique, soluble dans les acides chlorhydrique et nitrique. Les sels calcaïques et strontiques, en solution acétique, ne sont pas précipités par le dichromate potassique.

Les oxalates solubles, en présence des solutions barytiques pas trop étendues, précipitent l'oxalate barytique : $BaC^2O^4 + H^2O$, soluble dans les acides nitrique et chlorhydrique.

Les sels barytiques, insolubles dans les acides, sont transformés en carbonate, lorsqu'on les fait bouillir longtemps avec du carbonate sodique, ou mieux, lorsqu'on les fond avec 3 ou 4 p. du même sel anhydre. Le résidu de la fusion doit être soigneusement lavé. Le carbonate barytique, dissous dans l'acide chlorhydrique, est soumis à des essais ultérieurs.

Les sels barytiques colorent en vert jaune la flamme non éclairante. Le baryum possède un spectre particulier, composé de raies orangées, jaunes et vertes.

Détermination quantitative. On dose le baryum à l'état de sulfate barytique : $BaSO^4$. La solution barytique diluée est fortement acidulée par l'acide chlorhydrique, puis chauffée à l'ébullition. On y ajoute alors de l'acide sulfurique dilué jusqu'à cessation de précipité. On laisse déposer complètement; on recueille le précipité sur un filtre, on le lave pendant longtemps au moyen d'eau bouillante, on le sèche, on le calcine et on le pèse. La proportion suivante donne la quantité de baryum contenue dans le sel soumis à l'essai :

$$\begin{array}{r} BaSO^4 : Ba \\ 233 \quad 137 \end{array} = \text{la quantité trouvée de } BaSO^4 : x$$

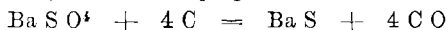
Chlorure barytique, $BaCl^2 + 2H^2O = 244$.

Baryum chloratum, baryta muriatica, terra ponderosa salita.

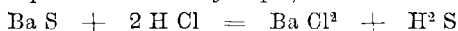
Historique — Le chlorure barytique a été découvert par Scheele, en 1775; il a été introduit, peu de temps après, dans la thérapeutique par Crawford.

Préparation. — 1° L'industrie prépare le chlorure barytique au moyen du carbonate naturel, ou withérite. 100 g. de ce dernier minéral pulvérisé sont traités par l'acide chlorhydrique du commerce (environ 130—150 p.) jusqu'à réaction neutre; on ajoute alors 10 nouvelles parties de withérite pulvérisée, on place pendant une demi-journée, dans un endroit chaud, et l'on agite de temps à autre. On filtre une petite partie de la liqueur et on la traite par une solution de tannin; une coloration violette indiquerait que le liquide renferme du chlorure ferreux; on devrait dans ce cas le chauffer et y ajouter par petites portions 1—1,5 g. de chlorure de chaux, transformé en un lait au moyen d'un peu d'eau. Lorsque la solution ne donne plus de réaction par le tannin, on la filtre et on l'évapore à cristallisation; les cristaux recueillis sont presque purs; on peut les purifier, pour l'analyse chimique, en dissolvant le produit d'une seconde cristallisation, dans 2 p. d'eau, en précipitant la liqueur par 2 fois son volume d'alcool, en dissolvant une dernière fois, dans l'eau, la masse de cristaux ainsi obtenue et en la faisant cristalliser.

2° On prépare encore le chlorure barytique en transformant le sulfate en sulfure. C'est ce procédé qu'employait le codex français de 1866. Voici comment on procède : 500 g. de sulfate barytique sont mélangés avec 200 g. de charbon (noir de fumée) et avec de l'huile, en quantité suffisante pour imprégner légèrement le mélange. On introduit celui-ci dans un creuset et on le chauffe au rouge pendant 4 ou 5 heures; le sulfate barytique est réduit à l'état de sulfure :

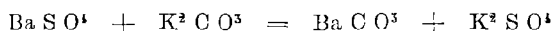


Le sulfure, traité par l'acide chlorhydrique, se transforme en chlorure :



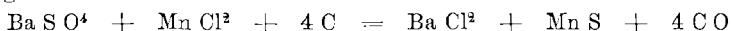
3° On peut aussi fondre, dans un creuset, un mélange de sulfate barytique et

de carbonate potassique; il se forme du carbonate barytique et du sulfate potassique :



On lave soigneusement le résidu, pour le débarrasser du sulfate potassique, puis on le dissout dans l'acide chlorhydrique, en laissant toutefois un léger excès de carbonate barytique, pour précipiter le fer que le produit pourrait renfermer.

4° Enfin, on peut calciner le sulfate barytique avec un mélange de charbon et de chlorure manganéux impur, obtenu comme résidu de la préparation du chlore. Le charbon réduit le sulfate barytique à l'état de sulfure, et ce dernier, au contact du chlorure manganéux, donne du chlorure barytique et du sulfure manganéux :



Propriétés.—Le chlorure barytique se présente sous forme de tables ou d'écaillés rhombiques, incolores, brillantes, inaltérables à l'air, possédant une saveur salée, amère, désagréable. La pes. spéc. des cristaux, à 15°, est de 3,05. Il renferme 2 mol. d'eau de cristallisation qu'il perd déjà à 75°. Quand on le fond à l'abri de l'air, il acquiert une réaction alcaline. Le chlorure déshydraté, abandonné au contact de l'air, reprend peu à peu ses deux molécules d'eau.

Le chlorure barytique est soluble dans 2,5 p. d'eau froide, dans 1,5 p. d'eau bouillante; il est insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré et dans l'alcool absolu. Il est beaucoup moins soluble dans l'eau acidulée d'acide chlorhydrique que dans l'eau pure.

Essai. — La solution aqueuse du chlorure barytique doit être limpide et neutre. Elle ne doit précipiter ni par le sulfide hydrique, ni par le sulphydrate ammonique — absence de métaux, d'alumine —.

Chlorures calcique et strontique. On pulvérise quelques grammes de chlorure barytique et on les agite fortement avec plusieurs fois leur poids d'alcool absolu. On filtre; une portion du liquide filtré ne doit pas brûler avec une flamme rouge — chlorure strontique —. L'autre portion est évaporée à siccité; elle ne doit pas donner de résidu déliquescent — chlorure calcique —. Le résidu de l'évaporation à siccité est repris par l'eau. La liqueur est partagée en deux portions; la première est traitée par la solution de sulfate calcique et quelques gouttes d'acide sulfurique dilué. Un trouble blanc (qui se produit d'habitude après un certain temps) indiquerait la présence du strontium. La seconde portion est additionnée d'un léger excès d'acide sulfurique dilué, on la laisse reposer pendant longtemps, pour permettre au sulfate strontique de se déposer entièrement, on la filtre et l'on ajoute au liquide filtré de l'ammoniaque en excès, puis de l'oxalate ammonique. Un précipité indiquerait la présence de chlorure calcique.

Chlorure magnésique. Comme le chlorure calcique, il rendrait le produit humide. Pour déceler le chlorure magnésique, on précipite le baryum (et éventuellement les autres métaux alcalino-terreux) par un excès d'acide sulfurique dilué; on filtre, après un long repos, et l'on additionne une partie du liquide filtré d'ammoniaque et d'un phosphate alcalin. Un précipité cristallin indiquerait la présence d'un sel magnésique.

Sels alcalins. La seconde partie du liquide filtré, évaporée à siccité, ne doit pas laisser de résidu — sels alcalins en l'absence de la magnésie —. Pour constater les sels alcalins en présence de la magnésie, on traiterait la solu-

tion, débarrassée du baryum par l'acide sulfurique, comme il est indiqué à l'article : sulfate magnésique.

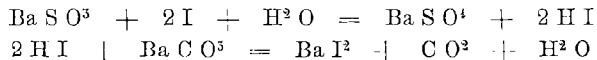
Usages. — On emploie le chlorure barytique à la dose de 0,03—0,05—0,1 g., 3—4 fois par jour comme résolvant, contre la scrofulose, etc. Dose maxima : 0,12 g. En un jour 1,5 g. Une dose de 15 g. est positivement toxique. Antidote : le sulfate magnésique.

On l'emploie beaucoup, à l'état impur, pour empêcher l'incrustation des chaudières.

Iodure barytique, *Baryum iodatum*: Ba I². L'iodure barytique se présente en général sous forme d'une poudre blanc jaunâtre, très hygroscopique, très soluble dans l'eau et dans l'alcool aqueux; sa saveur est nauséuse, très désagréable; il absorbe l'anhydride carbonique de l'air en mettant de l'iode en liberté.

On peut l'obtenir en saturant l'acide iodhydrique par la baryte; ou bien, en traitant l'iodure ferreux par l'eau de baryte. Généralement on le prépare de la façon suivante :

30 g. de sulfite barytique sont délayés dans 120 g. d'eau distillé tiède, puis additionnés, par portions successives, de 35 g. environ d'iode (autant qu'il s'en dissout). On ajoute ensuite à la solution encore tiède 27 g. de carbonate barytique et l'on chauffe pour favoriser le dégagement de l'anhydride carbonique. Si la solution jaunissait, on ajouterait encore une petite quantité de sulfite barytique. On laisse déposer dans un vase fermé, on décante, puis on filtre aussi rapidement que possible et l'on évapore à siccité dans le vide. Rendement : 53 g.



L'iodure barytique a été autrefois employé contre la scrofulose. Dose maxima : 0,015 g. en une fois. C'est un médicament toxique, inutile. Il doit être conservé séparément dans un endroit à l'abri de la lumière.

On obtient le sulfite barytique en saturant par l'anhydride sulfureux un lait de 100 g. de carbonate barytique dans 300 g. d'eau distillée; on agite de temps en temps pour favoriser l'absorption. Le dépôt blanc qui se forme est recueilli sur un filtre, étendu sur des surfaces de porcelaine et desséché aussi rapidement que possible, à une température qui ne doit pas dépasser 25°—30°. On pulvérise le produit et on le conserve dans des flacons bien bouchés.

Oxyde barytique, Ba O = 153.

Baryte, baryte caustique sèche.

Baryta usta, baryta caustica sicca.

L'oxyde barytique est une poudre terreuse, d'un blanc grisâtre, spongieuse, inodore, à saveur âcre, caustique, d'une pes. spéc. de 4,73; il attire l'humidité de l'air en se transformant en hydrate, il attire également l'anhydride carbonique. 100 p. d'eau dissolvent, à 0°, 1,5 p. de baryte caustique sèche; à 16°, 3 p.; à 54°, 14 p.; à 78,5°, 94,4 p.

On peut l'obtenir en chauffant fortement le nitrate barytique dans un creuset en platine ou bien en calcinant, dans une cornue de grès, un mélange de 8 p. de sulfate barytique et de 1 p. de charbon. On reprend le sulfure barytique formé par l'eau bouillante, on concentre fortement, on traite par l'anhydride carbonique, on rassemble le carbonate barytique qui se sépare peu à peu, on le lave,

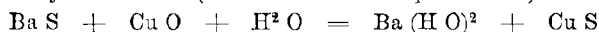
on le dessèche et on le chauffe au rouge vif, avec $\frac{1}{10}$ de son poids de charbon de bois finement pulvérisé. Après refroidissement, on introduit immédiatement la poudre obtenue dans des flacons fermant hermétiquement.

Peroxyde de baryum, *Baryum hyperoxydatum* : BaO^2 . Le peroxyde de baryum est une poudre d'un blanc grisâtre que l'on obtient en faisant arriver de l'oxygène sur de l'oxyde barytique chauffé au rouge sombre. Lorsqu'on le traite par un acide, il donne du bioxyde d'hydrogène :



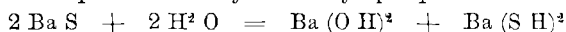
Hydrate barytique, *Baryta hydrica crystallisata* : $\text{Ba}(\text{OH})^2 + 8\text{H}^2\text{O}$. L'hydrate barytique cristallisé renferme 8 mol. d'eau. Il se présente sous forme de tables larges, incolores, solubles dans 20 p. d'eau à la température ordinaire et dans 3 p. d'eau bouillante. Sa solution aqueuse — eau de baryte — possède une réaction très alcaline, une saveur alcaline, nauséuse. A l'air sec, les cristaux d'hydrate barytique commencent à perdre leur eau de cristallisation. Ils l'abandonnent en entier au rouge vif.

On l'obtient en dissolvant dans l'eau l'oxyde obtenu par l'incinération d'un mélange de carbonate et de charbon, et en évaporant la solution à cristallisation. On peut encore le préparer en faisant bouillir le sulfure barytique avec de l'eau et de l'oxyde de cuivre (battitures de cuivre pulvérisées) :



On filtre et l'on évapore le liquide filtré à cristallisation.

Enfin, on obtient encore l'hydrate barytique en dissolvant le sulfure dans l'eau bouillante, en filtrant et en faisant cristalliser. Il se forme de l'hydrate barytique qui se dépose et du sulhydrate barytique qui reste en solution :



On emploie l'hydrate barytique comme réactif, sous forme d'eau de baryte (1 : 30). C'est un composé vénéneux.

Sulfate barytique. *Baryta sulfurica* : BaSO^4 . Le sulfate barytique naturel constitue la barytine ; il cristallise en prismes orthorhombiques. On obtient le sulfate barytique pur en précipitant un sel barytique soluble, par l'acide sulfurique dilué ; on lave le précipité et on le dessèche.

Le sulfate barytique précipité forme une poudre blanche, lourde, d'une pes. spéc. de 4,5, très insoluble dans l'eau. Il est plus soluble dans les solutions salines, notamment dans les solutions renfermant des nitrates alcalins ; lorsqu'il a été fraîchement précipité, il se dissout aussi dans l'acide sulfurique concentré et chauffé. Les solutions des carbonates alcalins le décomposent incomplètement, même à l'ébullition ; elles n'ont pas d'action sur lui, en présence des sulfates alcalins. Cette propriété distingue le sulfate barytique des autres sulfates alcalino-terreux. Quand on le fond avec 4 p. de carbonate sodique, le sulfate barytique est transformé en carbonate. Le charbon, l'oxyde de carbone et l'hydrogène le décomposent, à la chaleur rouge, en formant du sulfure.

Le sulfate barytique sert comme matière première pour la préparation des couleurs de qualité inférieure. Les falsificateurs l'emploient pour adultérer la céruse, les farines, etc.

Nitrate barytique, *Baryta nitrica* : BaNO^3 . Le nitrate barytique se présente sous forme de cristaux octaédriques, incolores, brillants, qui se dissolvent dans 12 p. d'eau à la température ordinaire, et dans 3,5 p. d'eau bouillante ; ils sont insolubles dans l'alcool. Le nitrate barytique est presque insoluble dans l'acide nitrique ; aussi, ce dernier acide, ajouté à une solution de chlorure barytique, y forme-t-il un précipité de nitrate qui se redissout par addition d'eau.

On obtient le nitrate barytique en dissolvant le carbonate ou le sulfure dans l'acide nitrique et en faisant cristalliser. On peut aussi le préparer en mélangeant deux solutions concentrées, chaudes, l'une de sulfure barytique, l'autre de

nitrate sodique; par le refroidissement, il se forme des cristaux de nitrate barytique, que l'on purifie par des cristallisations répétées.

Le nitrate barytique est employé comme réactif de l'acide sulfurique (solution 1 : 20), et, en pyrotechnie, pour produire les flammes vertes.

Carbonate barytique, *Baryta carbonica* : BaCO_3 . Le carbonate barytique est une poudre blanche, inodore, insipide, soluble dans 15 000 p. d'eau froide, moins soluble encore dans l'eau bouillante. Il est toxique.

Le commerce fournit le carbonate naturel ou withérite, en masses cristallines et en poudre. Ce produit renferme de l'oxyde ferrique, de l'oxyde manganoux, de la chaux, et ne peut être employé dans l'analyse. On prépare un sel pur, pour les usages chimiques, en précipitant une solution de chlorure barytique par un carbonate alcalin.

Le carbonate barytique est employé en analyse. Il sert à préparer différents sels de baryum.

Groupe du magnésium.

Il renferme quatre éléments biatomiques : le magnésium, le béryllium, le zinc et le cadmium.

Par leur poids atomique et leur pes. spéc. peu élevés, ainsi que par les propriétés générales de leurs sels, le magnésium et le béryllium se rapprochent des métaux alcalino-terreux. Le zinc et le cadmium, au contraire, ressemblent davantage aux métaux lourds. Les oxydes, les hydrates et les carbonates de ces éléments sont insolubles dans l'eau; leurs sulfates, en revanche, s'y dissolvent abondamment. Le sulfide hydrique ne précipite, d'une solution acide, que le cadmium. En solution alcaline, le zinc est également précipité; le magnésium et le béryllium restent en solution.

Disons toutefois que, d'après de récentes recherches de Nilson et Peterson, le béryllium aurait pour poids atomique : 13,8 et non pas : 9,2, comme on l'avait admis jusqu'à présent. Son oxyde ne répondrait pas à la formule : BeO , mais à : Be^2O^3 . Il en résulterait que cet élément aurait plus d'analogie avec l'aluminium qu'avec le magnésium.

Magnésium, $\text{Mg} = 24$.

Le magnésium a été isolé par Bussy. En 1852, Bunsen l'a préparé par l'électrolyse du chlorure magnésique.

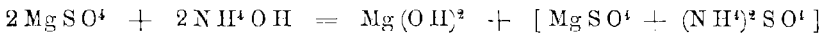
État naturel. — Le magnésium ne se rencontre pas à l'état de liberté dans la nature; mais ses combinaisons sont très répandues. Les principales sont les suivantes :

La magnésite : MgCO_3 ; la dolomie : $\text{MgCO}_3 + \text{CaCO}_3$; l'olive, le talc, l'asbeste, qui sont des silicates. Le chlorure magnésique existe dans les eaux de la mer, dans certaines eaux minérales, dans la carnallite : $\text{MgCl}^2 + \text{KCl} + 6\text{H}^2\text{O}$, dans la tachhydrite : $2\text{MgCl}^2 + \text{CaCl}^2 + 12\text{H}^2\text{O}$. Le sulfate magnésique existe dans la kiesérite : $\text{MgSO}^4 + \text{H}^2\text{O}$; dans la kainite : $\text{MgSO}^4 + \text{K}^2\text{SO}^4 + \text{MgCl}$

+ 6H²O, et dans la polyhalite : 2CaSO⁴ + MgSO⁴ + K²SO⁴ + 2H²O. La brucite est de l'hydrate magnésique : Mg(OH)². En combinaison avec le bore, il forme la boracite : Mg⁷B¹⁶O⁵⁰Cl², et la stassfurtite : Mg⁷B¹⁶O⁵⁰Cl² + H²O.

Propriétés. — Le magnésium est un métal blanc d'argent, éclatant, d'une pes. spéc. de 1,75; il se recouvre, à l'air humide, d'une légère couche d'hydrate magnésique; il brûle en répandant une lumière éclatante. Les acides dilués le dissolvent facilement en donnant des sels incolores, si l'acide est lui-même incolore.

Détermination qualitative des combinaisons magnésiques. Les sels magnésiques ne sont pas précipités par le sulfide hydrique. En présence des sels ammoniques, ils ne sont pas non plus précipités par le sulfhydrate, ni par le carbonate ammonique. Seules, les solutions concentrées de carbonate ammonique neutre produisent, dans les solutions magnésiques exemptes de sels ammoniques, un précipité blanc de carbonate ammonico-magnésique : MgCO³ + (NH⁴)²CO³ + 4H²O, qui se dissout lorsqu'on ajoute du chlorure ammonique. L'ammoniaque caustique, ajoutée à une solution d'un sel magnésique neutre, précipite une partie de la magnésie à l'état d'hydrate; l'autre partie reste en solution à l'état de sel double de magnésium et d'ammonium :



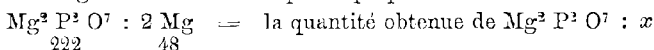
Les sels doubles ainsi formés ne sont pas précipités par l'ammoniaque.

Les hydrates potassique, sodique, barytique, calcique, précipitent l'hydrate magnésique.

Le phosphate sodique en solution ne produit un précipité de phosphate : MgHPO⁴ + 7H²O, que dans les solutions magnésiques concentrées. Mais si l'on ajoute d'abord du chlorure ammonique et de l'ammoniaque à la solution magnésique, le phosphate sodique, même dans les solutions très étendues, produit un précipité grumeleux-cristallin de phosphate ammonico-magnésique : Mg(NH⁴)PO⁴ + 6H²O, presque insoluble dans l'eau ammoniacale, soluble dans les acides étendus, même dans l'acide acétique.

L'oxalate ammonique produit, dans les solutions magnésiques concentrées, un précipité d'oxalate magnésique : MgC²O⁴ + 2H²O, qui ne se forme souvent qu'après quelque temps. Les sels ammoniques contrarient cette précipitation ou l'empêchent totalement de se produire.

Détermination quantitative. — On détermine quantitativement la magnésie en la précipitant à l'état de phosphate ammonico-magnésique : Mg(NH⁴)PO⁴ + 6H²O, et en transformant, par incinération, ce dernier sel en pyrophosphate magnésique : Mg²P²O⁷. A cet effet, on ajoute à la solution du sel magnésique, du chlorure ammonique, puis de l'ammoniaque liquide, jusqu'à réaction alcaline; on traite ensuite par un excès de solution de phosphate sodique; enfin, on ajoute encore la moitié du volume, d'ammoniaque liquide à 10%. On laisse reposer pendant 6 heures dans un endroit frais, on filtre, on lave le précipité au moyen d'une solution de 1 p. d'ammoniaque liquide dans 3 p. d'eau, jusqu'à ce que le liquide filtré ne précipite plus par la solution nitrique de nitrate d'argent. On dessèche alors le précipité, on le fait tomber dans un creuset taré, on brûle le filtre dans la spirale de platine et l'on en ajoute les cendres au contenu du creuset, puis on chauffe, d'abord à une température modérée, ensuite au rouge vif. On pèse le résidu après refroidissement dans l'exsiccateur. La quantité de magnésium est donnée par la proportion :



222

48

Chlorure magnésique, *Magnesium chloratum* : $MgCl^2 + 6H^2O$. Le chlorure magnésique cristallisé forme des cristaux monocliniques, très hygroscopiques, solubles dans moins de leur poids d'eau froide, plus solubles encore dans l'eau chaude, qui perdent leur eau de cristallisation par la chaleur. Lorsqu'on les chauffe, ils se décomposent en dégageant de l'acide chlorhydrique et en formant une quantité correspondante d'oxyde.

On obtient le chlorure magnésique en dissolvant du carbonate magnésique dans de l'acide chlorhydrique un peu dilué, jusqu'à neutralisation; on ajoute ensuite un petit excès de carbonate magnésique, pour précipiter le fer qui pourrait se trouver dans le carbonate; on filtre après avoir laissé reposer, on évapore et l'on fait cristalliser.

Liqueur magnésique. Cette solution, très employée en analyse pour précipiter l'acide phosphorique, se prépare de la manière suivante :

100 p. d'acide chlorhydrique pur à 1,124 de pes. spéc. sont diluées de 100 p. d'eau distillée et additionnées peu à peu de 40 p. de carbonate basique de magnésium. On chauffe pour chasser l'acide carbonique, on filtre et l'on ajoute au liquide filtré 40 p. de chlorure ammonique, puis 400 p. d'ammoniaque liquide à 10 %. On filtre après un repos d'un jour.

La liqueur employée précédemment par Frésenius à la précipitation de l'acide phosphorique, se composait de : sulfate magnésique, 1 p.; chlorure ammonique, 1 p.; eau distillée, 8 p.; ammoniaque, 4 p.

Oxyde magnésique, $MgO = 40$.

Magnésie, magnésie calcinée.

Magnesia oxydata, magnesiu, magnesia usta.

La magnésie calcinée, préparée pour la première fois par Black, en 1755, se présente sous forme d'une poudre blanche, très légère, très ténue, inodore, insipide, à réaction légèrement alcaline, fixe même au rouge vif et infusible. Elle réclame pour se dissoudre plus de 55000 p. d'eau; toutefois, la présence de différents sels, notamment des sels ammoniques, augmente notablement sa solubilité. A l'air humide, la magnésie absorbe l'anhydride carbonique; elle se dissout facilement dans les acides.

Préparation.— On obtient l'oxyde magnésique en chauffant, dans un creuset de Hesse, le carbonate magnésique officinal, jusqu'à ce qu'une prise d'essai, refroidie et introduite dans de l'acide sulfurique dilué, ne dégage plus d'anhydride carbonique.

On obtient aussi de l'oxyde magnésique, au moyen du chlorure contenu dans les eaux-mères des sels potassiques préparés par la carnallite : $MgCl^2 + KCl + 6H^2O$. Ce chlorure magnésique, évaporé à siccité, est transformé en briquettes, que l'on chauffe fortement au moyen d'un combustible humide. Il se transforme directement en oxyde.

Essai.— L'oxyde magnésique doit se dissoudre entièrement dans l'acide chlorhydrique en donnant une solution limpide, incolore — absence de silicate, de silice, de fer—.

On fait bouillir une petite quantité de magnésie avec 20 fois son poids d'eau et l'on filtre, puis on évapore quelques gouttes du liquide filtré, dans un verre de montre. On ne doit obtenir qu'un résidu tout à fait insignifiant.

Carbonate. On forme un lait au moyen de 0,2 g. de magnésie calcinée et de 5 g. d'eau; on chauffe le mélange jusqu'à l'ébullition pour en chasser l'air

atmosphérique, puis on le laisse entièrement refroidir et on le verse dans 5 g. d'acide sulfurique dilué; la solution doit être limpide et l'on ne doit apercevoir dans la liqueur, au plus, que quelques bulles gazeuses; dans ce cas, le produit ne renferme pas plus de 1 % d'anhydride carbonique. S'il en renfermait 2 1/2—3 %, la liqueur ne serait pas limpide après solution de la magnésie; et sa moitié supérieure semblerait troublée, pendant quelques instants, par une quantité innombrable de petites bulles de gaz.

On dissout 0,5 g. de magnésie dans 6—10 g. d'acide acétique dilué, puis on ajoute 15—20 g. d'eau distillée. La solution ainsi obtenue ne doit être modifiée, ni par le sulfide hydrique — absence de zinc, de plomb, etc., — ni par le chlorure ammonique, l'ammoniaque et le sulfhydrate ammonique réunis — absence de fer, zinc, alumine. Additionnée d'acide nitrique, elle ne doit donner qu'un trouble très léger par le nitrate barytique — absence de sulfate —, et elle ne doit donner qu'une très légère opalescence par la solution de nitrate d'argent — absence de traces trop considérables de chlorure —.

Comme il est très rare de rencontrer un oxyde magnésique entièrement exempt de fer, on ne doit pas rejeter un produit qui donnerait une légère coloration, dans l'essai par le sulfhydrate ammonique.

Chaux. On dissout 0,05 g. de magnésie calcinée (ou 0,13 g. de carbonate magnésique, car l'essai s'applique également au carbonate) dans 1 g. d'eau distillée additionné de 5 gouttes d'acide chlorhydrique; on chauffe pour favoriser le dégagement d'anhydride carbonique, on additionne de 0,7 g. de chlorure ammonique et de 20 g. d'eau et l'on agite; enfin, on ajoute encore 3 g. d'ammoniaque à 10 % puis 4 g. de solution (1:20) d'oxalate ammonique et l'on agite de nouveau. Un précipité, qui se forme après 1/2 minute, indiquerait un contenu en chaux de 0,5 %. Pour un contenu de 1 %, il se produit une opalisation, presque immédiatement après la dernière addition (Biltz).

La magnésie, chauffée à 150°, ne doit pas perdre plus de 2,5 % d'eau.

Usages.—On emploie la magnésie à la dose de 0,2—1,0—2,0 g. comme absorbant et anti-acide; à la dose de 4—8 g. comme purgatif léger.

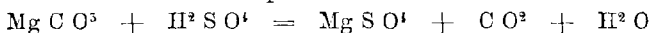
Sulfate magnésique, $MgSO^4 + 7H^2O = 246$.

Sel anglais, sel d'Epsom.

Magnesia sulfurica, sal amarum, sal anglicum.

Il a été retiré des sources minérales d'Epsom par Grew, en 1694; on le rencontre en solution dans de nombreuses eaux minérales (Hunyadi-Janos, Pullna, Sedlitz, Eger, etc.). Il existe aussi dans le sel de Stassfurt (kiesérite, kainite, polyhalite, etc.).

Production. — On obtenait autrefois le sulfate magnésique par l'évaporation des eaux minérales qui en contiennent. Aujourd'hui, on le retire des produits accessoires de la fabrication des eaux gazeuses, au moyen du carbonate magnésique naturel et de l'acide sulfurique :



Les résidus sont dissous dans l'eau chaude, neutralisés par le carbonate magnésique et additionnés d'un peu de sulfure barytique, qui en précipite le fer. On filtre et l'on fait cristalliser.

On prépare le sulfate magnésique en quantité plus considérable au moyen de la kiesérite ou sulfate naturel : $MgSO^4 + H^2O$. Ce minéral est insoluble dans l'eau, mais lorsqu'on l'abandonne à l'air humide ou qu'on le traite par l'eau

chaude, il absorbe lentement 6 molécules d'eau en se transformant ainsi en sel anglais. L'hydratation est beaucoup plus rapide lorsque la kiesérite a été désagrégée par une légère incinération. On concentre la liqueur à cristallisation.

Propriétés. — Le sulfate magnésique se présente sous forme de prismes rhombiques ou sous celle de prismes droits, à 4 pans; la première forme cristalline, que possède ordinairement le sel du commerce, caractérise le sulfate obtenu par agitation d'une solution concentrée. Le sulfate magnésique est inodore; il possède une saveur salée, amère, désagréable; il se dissout dans 2 p. d'eau à la température ordinaire et dans 0,7 p. d'eau bouillante. Il est presque entièrement insoluble dans l'alcool. Il s'effleurit à l'air sec, en perdant 1 molécule d'eau et en se transformant, peu à peu, en $MgSO^4 + 6H^2O$. Ce dernier sel se produit également lorsqu'on chauffe le sulfate magnésique à la température de 52°. Quand on chauffe le sulfate graduellement, il fond d'abord dans son eau de cristallisation; à 120°, il perd 6 molécules d'eau; il n'abandonne la 7^{me} qu'au delà de 200°. A la température de 70°, il cristallise avec 6 molécules d'eau; à 0°, il en prend 12 : $MgSO^4 + 12H^2O$. Il s'unit facilement aux sulfates alcalins pour former des sels doubles : $MgSO^4 + K^2SO^4 + 6H^2O$, ou encore : $MgSO^4 + (H^2N)^2SO^4 + 6H^2O$. D'où il résulte que la magnésie n'est pas entièrement précipitée de ses sels par les alcalis.

Essai. — Le sulfate magnésique doit se dissoudre dans son poids d'eau à la température ordinaire, en donnant une solution limpide, neutre, qui précipite abondamment par le nitrate barytique, ainsi que par l'ammoniaque, le chlorure ammonique et le phosphate sodique réunis.

Sa solution aqueuse (1 : 20) ne doit être modifiée ni par le sulfide hydrique, ni par le sulphydrate ammonique, après addition préalable de chlorure ammonique et d'ammoniaque, qui maintiennent la magnésie en solution — absence de métaux —. La solution aqueuse (1 : 20) ne doit donner qu'une légère opalescence par la solution de nitrate d'argent — absence de traces trop considérables de chlorure —. Elle ne doit pas donner de précipité bleu par le ferro-cyanure potassique — absence de sels ferriques —. Elle ne doit pas dégager d'ammoniaque quand on la traite par l'hydrate potassique — absence de sels ammoniques —.

Pour reconnaître une falsification par le sulfate sodique, on introduit une partie du produit dans la flamme obscure, au moyen d'un fil de platine; la flamme ne doit pas se colorer en jaune; du moins, la coloration jaune qui se manifeste dès l'abord, doit-elle être fugace et non pas persistante.

1° On triture, dans un mortier de porcelaine, 1 g. de sulfate magnésique avec 2,5 g. de carbonate barytique; le mélange est placé dans un petit ballon, additionné de 20 g. environ d'eau distillée, et chauffé à l'ébullition pendant 8—10 minutes; on agit de temps à autre pour empêcher le boursouffement de se produire. Après refroidissement, on filtre et on traite le liquide filtré par le chlorure barytique; il se forme un précipité blanc de carbonate barytique, si le sulfate magnésique renfermait un sulfate alcalin. Lorsque le sulfate magnésique est pur, il donne, lorsqu'on le fait bouillir avec du carbonate barytique, du sulfate barytique et du carbonate magnésique basique, l'un et l'autre très insolubles. S'il renferme, au contraire, un sulfate alcalin, ils se forme aux dépens de celui-ci, par double décomposition, du sulfate barytique insoluble et du carbonate alcalin qui reste en solution. C'est ce dernier qui, après filtration, précipite en

blanc par la solution de chlorure barytique. Suivant Biltz, il resterait en solution un peu de carbonate magnésique qui donne à la liqueur une réaction alcaline, même lorsque le sulfate magnésique est pur.

2° On traite le sulfate magnésique, dissous dans l'eau, par un excès d'eau de baryte, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. L'acide des sulfates est précipité à l'état de sulfate barytique; la magnésie du sulfate magnésique est précipitée à l'état d'oxyde. La liqueur filtrée ne renferme plus que l'hydrate sodique et l'excès de baryte. On l'additionne d'acide sulfurique dilué, en léger excès; la baryte est précipitée à l'état de sulfate, et le sulfate alcalin, formé aux dépens de l'hydrate sodique, reste en solution. Il suffira de filtrer et d'évaporer à siccité pour obtenir ce dernier.

3° (Biltz.) 2 p. d'hydrate calcique sec, de bonne qualité, sont triturées avec 2 p. du sulfate magnésique soumis à l'essai, et la poudre obtenue est introduite dans un mélange de 10 p. d'alcool à 90 %, et de 10 p. d'eau. On laisse en contact pendant 1 $\frac{1}{2}$ —2 heures, en agitant souvent; puis on ajoute 40 p. d'alcool absolu, on agite fortement et, après quelque temps, on jette sur un filire mouillé d'alcool absolu. On introduit dans le liquide filtré 4 p. de teinture de curcuma (1 : 10 d'alcool). Si le sulfate magnésique est pur, la solution est colorée en jaune citron; en présence d'alcalis, la coloration varie du rougeâtre au rouge foncé. Pour $\frac{1}{4}$ % de sulfate alcalin anhydre, la liqueur est de couleur orangée faible; pour $\frac{1}{2}$ %, elle est d'un beau rouge; pour 1 %, elle est rouge sang, presque opaque. Les phénomènes sont les mêmes que dans l'essai précédent.

Usages. — Le sulfate magnésique est employé comme digestif, à la dose de 1—2—3 g., de 3—4 fois par jour, et comme purgatif, à la dose de 10—20—40 g. Correctif de l'amertume; le café.

Eau de Sedlitz extemporanée. Sulfate magnésique, 60 g.; eau, 930 g.; bicarbonate sodique, 5 g.; acide tartrique, 5 g.

Sulfate magnésique sec, *Magnesia sulfurica sicca, s. dilapsa*. Il sert à préparer les sels pour eaux minérales artificielles. On l'obtient en desséchant le sulfate cristallisé dans une capsule chauffée au bain-marie; on remue de temps en temps la masse; on arrête l'opération lorsque le sel a acquis le degré de dessiccation prescrit par la pharmacopée. La pharmacopée germanique fait chauffer jusqu'à ce que le sulfate magnésique ait perdu 35—37 % d'eau.

Carbonate magnésique, Mg C O³.

Le carbonate magnésique, neutre, existe à l'état naturel sous forme de spath talqueux, de spath magnésique ou de magnésite. Uni au carbonate calcique, il constitue la dolomie.

Lorsqu'on précipite un sel magnésique par le carbonate sodique ou par le carbonate potassique, on n'obtient pas le carbonate magnésique neutre, mais un carbonate basique. Toutefois, lorsqu'on dissout ce carbonate basique dans de l'eau chargée d'acide carbonique, et qu'on abandonne la solution à l'air libre, il se sépare, suivant la température, des cristaux aciculaires de la formule : $MgCO^3 + 3H^2O$, ou bien des cristaux tabulaires : $MgCO^3 + 5H^2O$.

Carbonate basique de magnésium.

Magnésie blanche, sous-carbonate magnésique, hydro-carbonate magnésique.

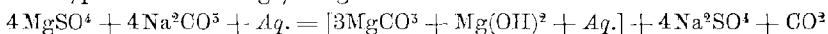
Magnesia subcarbonica, magnesia hydrico-carbonica, magnesia alba.

La préparation du carbonate magnésique basique est connue depuis le commencement du xviii^e siècle. Ce fut Black, en 1755, qui fit connaître sa composition.

Le sel officinal est un carbonate basique dont la composition varie suivant la température à laquelle la précipitation et la dessiccation ont été opérées. Le produit commercial, desséché à la température ordinaire, répond en général à la formule : $3\text{MgCO}_3 + \text{Mg}(\text{HO})^2 + 3\text{H}^2\text{O}$, ou bien encore à la formule : $4\text{MgCO}_3 + \text{Mg}(\text{HO})^2 + 4\text{H}^2\text{O}$.

Lorsqu'on mélange deux solutions froides, l'une de sulfate magnésique et l'autre de carbonate sodique, il se sépare du carbonate magnésique basique, sous forme de précipité volumineux, sans qu'il se dégage d'anhydride carbonique. Lorsqu'au contraire, les deux solutions sont mélangées bouillantes, il se forme un précipité plus dense de carbonate basique, et en même temps, il se dégage de l'anhydride carbonique. Dans ce cas, il ne reste guère de magnésie en solution; dans la première façon d'opérer, il en reste une notable partie, dissoute à l'état de bicarbonate.

Préparation. — On prépare deux solutions au moyen de quantités égales de sulfate magnésique et de carbonate sodique; on les chauffe à la température de 70°, puis on les mélange, en agitant continuellement :



Le précipité est recueilli sur un filtre en toile, exprimé, délayé dans de l'eau à la température de 60°, et soigneusement lavé. Enfin, il est façonné en pains parallépipédiques et desséché.

A Naheim, on traite la dolomie calcinée par de l'eau et de l'anhydride carbonique, dans des tubes horizontaux, et sous une pression de 5—6 atmosphères. La magnésie est bicarbonatée et se dissout dans l'eau. Quand le procédé est bien exécuté, la liqueur est complètement exempte de chaux. On chauffe la solution de bicarbonate et le carbonate magnésique se dépose. L'acide carbonique employé jaillit de terre à côté de l'usine de Naheim.

Propriétés. — Le carbonate magnésique officinal se présente dans le commerce sous forme de pains parallépipédiques, friables, qui se réduisent en une poudre blanche, très légère, amorphe, inodore, presque insipide, soluble dans 2500 p. d'eau froide, dans 9000 p. d'eau bouillante, plus soluble dans l'eau chargée d'anhydride carbonique. Lorsqu'on chauffe le carbonate magnésique au rouge, il dégage de l'eau, de l'anhydride carbonique et se transforme en oxyde. Il forme des sels doubles, solubles, avec le chlorure ammonique ainsi qu'avec les carbonates alcalins.

Essai. — Le carbonate magnésique doit se dissoudre entièrement dans l'acide nitrique dilué, en formant une solution limpide — absence de silice —. La solution nitrique ainsi obtenue, ne doit donner qu'une très légère opalescence, lorsqu'on l'additionne de solution de nitrate d'argent — absence de traces trop considérables de chlorure —.

On fait bouillir le carbonate magnésique avec de l'eau distillée, on filtre et

l'on évapore à siccité le liquide filtré; on ne doit obtenir qu'un résidu insignifiant — absence de sels solubles dans l'eau —.

La solution (1:20) de carbonate magnésique, obtenue à la faveur de l'acide acétique, ne doit précipiter ni par le sulfide hydrique, ni par le sulfhydrate ammoniac, après addition de chlorure ammoniac et d'ammoniac — absence de métaux —. Une légère coloration verdâtre, due à des traces de fer, ne doit pas faire rejeter le produit.

La solution acétique du carbonate ne doit donner qu'un très léger trouble lorsqu'on la traite par le nitrate barytique en solution — absence de traces trop considérables de sulfate —.

On recherche la chaux par les procédés décrits à l'article : oxyde magnésique. On peut aussi incinérer une partie du produit dans un creuset en porcelaine; agiter le résidu de l'incinération, après refroidissement, avec 50—100 p. d'eau, filtrer après quelque temps et ajouter au liquide filtré de l'oxalate ammoniac. Un trouble qui se produirait immédiatement ou après quelques instants, indiquerait la présence de la chaux.

Usages. — On emploie le carbonate magnésique comme absorbant, anti-acide et purgatif léger, pour préparer différents sels magnésiques et les limonades gazeuses; à l'extérieur, comme dentifrice.

Silicate magnésique, *Magnesia silicica*. On emploie parfois en pharmacie un silicate magnésique naturel: le talc, talc de Venise, *talcum*, *talcum venetum*. C'est une poudre blanche, impalpable, à toucher gras, qui sert à envelopper certaines pilules, et que les gantiers et les bottiers emploient en assez grande quantité comme lubrifiant.

Le talc naturel, non pulvérisé, constitue des masses que l'on peut façonner au tour; on en fait des bouchons pour les flacons renfermant des substances corrosives.

Zinc, Zn = 65.

Zincum.

Historique. — Le zinc n'était pas connu des anciens, bien qu'ils aient employé la pierre calaminaire pour préparer l'airain. C'est Paracelse qui en fait mention pour la première fois, au commencement du xv^e siècle, sous le nom de *zincum*. A cette époque, le zinc était importé d'Orient. On ne l'a exploité, en Europe, qu'au milieu du xviii^e siècle.

État naturel. — Le zinc n'existe pas à l'état de liberté dans la nature; les principaux minéraux qui le fournissent sont: le carbonate ou calamine et le spath zincique, le sulfure ou blende, et enfin, le silicate auquel on donne aussi dans notre pays le nom de calamine, lorsqu'il est mélangé de carbonate, comme c'est le cas pour le minerai exploité à Moresnet.

Production. — On retire le zinc de la blende et de la calamine. Cette dernière, soumise à la calcination, dégage de l'eau et de l'anhydride carbonique. La blende (sulfure) est grillée au contact de l'air. L'oxyde de zinc impur, obtenu dans l'une et l'autre de ces opérations, est mélangé de charbon et soumis à la distillation, dans des tubes en terre ou en fonte, réunis, au nombre de 100—150, dans un four commun (procédé belge). Les vapeurs sont condensées dans des allonges en fer. Le zinc, ainsi obtenu, est loin d'être pur; il renferme ordinai-

rement différents métaux : fer, plomb, arsenic, cadmium, dont on le débarrasse plus ou moins par des distillations successives.

On peut obtenir le zinc pur par distillation d'un mélange intime d'oxyde de zinc pur et de charbon.

Propriétés.—Le zinc est un métal blanc bleuâtre, à cassure brillante, lamelleuse, qui peut cristalliser en pyramides hexagonales. Sa pes. spéc. est de 6,86—7,02. Il fond à 433°. A la température ordinaire, il est dur et assez cassant; lorsqu'on le chauffe entre 100° et 150°, il se ramollit et se laisse laminier et travailler au marteau. A une température un peu supérieure, vers 200°, il devient tellement cassant qu'on peut le réduire en poudre.

Chauffé au delà de 1000°, à l'abri du contact de l'air, il se volatilise et distille; au contact de l'air, au contraire, il brûle en se transformant en une poudre blanche floconneuse, qui est l'oxyde de zinc. Exposé à l'air humide, le zinc se recouvre d'une couche d'hydrocarbonate qui le préserve de toute oxydation ultérieure. Il se dissout dans les acides chlorhydrique et sulfurique dilués, en dégageant de l'hydrogène. Cependant, lorsqu'il est très pur, ces acides l'attaquent lentement; l'action est favorisée par addition d'un peu de platine, sous forme de chlorure platinique en solution. L'acide nitrique réagit différemment sur le zinc, suivant qu'il est concentré ou dilué, et suivant que son action se produit à chaud ou à la température ordinaire; cet acide ne dégage pas d'hydrogène, mais il se forme, en même temps que du nitrate de zinc, des oxydes d'azote, de l'azote et de l'ammoniaque.

La potasse et la soude dissolvent le zinc en formant des zincates potassique et sodique.

Essai. — Le zinc du commerce renferme des quantités plus ou moins considérables de plomb, de cadmium, de cuivre, de fer, d'arsenic, parfois aussi de soufre, de phosphore et de carbone.

On dissout le zinc dans l'acide sulfurique dilué (1 : 5), en ayant soin cependant de laisser un peu de métal en excès. Les métaux étrangers, notamment le plomb et le cadmium, se séparent sous forme d'une masse spongieuse, grisâtre ou noirâtre. L'arsenic, le phosphore et le soufre se dégagent en grande partie à l'état d'hydrures. On recueille le gaz dans une solution de nitrate d'argent; cette dernière ne doit être ni colorée, ni précipitée. On peut aussi boucher mollement le vase dans lequel se fait le dégagement, au moyen d'un bouchon de Hager (avec papier au nitrate d'argent et papier à l'acétate plombique). Il faut remarquer que le papier au nitrate d'argent peut être coloré aussi bien par la phosphamine que par l'arsénamine (voyez p. 42).

La solution sulfurique de zinc, légèrement acide, ne doit pas donner de précipité par le sulfide hydrique — plomb, cuivre, cadmium —.

La solution chlorhydrique ou nitrique du zinc, additionnée d'ammoniaque en excès, c'est-à-dire en quantité suffisante pour que le précipité d'hydrate de zinc qui se forme soit redissous, doit être limpide et incolore. Un trouble blanc serait indice de plomb; un trouble brun indiquerait le fer; une coloration bleue décelerait le cuivre.

Purification du zinc. On chauffe le métal vers 200° et on le pulvérise dans un mortier en métal, chauffé à la même température; on y ajoute 1/20 p. de nitre pur; on tasse fortement le mélange dans un creuset et on le chauffe

jusqu'à déflagration. On fait couler la masse fondue, en un mince filet dans de l'eau; l'arsenic, transformé en arséniate potassique, est enlevé par l'eau. On recommence au besoin l'opération une seconde et une troisième fois.

Suivant Frésenius, on ne pourrait priver complètement le zinc arsénical de l'arsenic qu'il renferme et il faut le rejeter, du moins en ce qui concerne son emploi dans l'appareil de Marsh, sans essayer de le purifier.

Gunning a conseillé de purifier le zinc en le fondant plusieurs fois avec un mélange de soufre et de carbonate sodique.

Usages.—Pour préparer les sels de zinc; pour développer de l'hydrogène en présence d'un acide dans l'appareil de Marsh. Enfin, dans l'industrie, son emploi est fréquent; il est justifié par la résistance que le zinc, exposé à l'air humide, présente à l'oxydation.

Détermination qualitative des combinaisons du zinc. Les alcalis caustiques et l'ammoniaque produisent dans les solutions zinciques un précipité blanc d'hydrate zincique, soluble dans un excès de précipitant (distinction du cadmium) et dans le chlorure ammonique.

Les carbonates alcalins forment un précipité blanc, insoluble dans un excès du précipitant, à moins que ce dernier ne soit le carbonate ammonique; le précipité de carbonate basique de zinc se dissout également dans le chlorure ammonique.

Les phosphates des alcalis fixes précipitent du phosphate de zinc, soluble dans l'ammoniaque et dans la potasse. Le phosphate ammonique précipite du phosphate ammonico-zincique, qui est peu soluble dans l'ammoniaque.

Les oxalates alcalins précipitent de l'oxalate de zinc, soluble dans l'ammoniaque et les alcalis.

Le sulfide hydrique ne précipite qu'incomplètement les solutions des sels neutres de zinc, à moins que l'acide des sels ne soit un acide faible (acide acétique). Les solutions zinciques, acidulées par un acide minéral, ne donnent pas de précipité par le sulfide hydrique. Elles déposent du sulfure de zinc quand on les additionne d'acétate sodique en quantité suffisante pour transformer le sel de zinc en acétate.

Le sulfhydrate ammonique précipite les solutions zinciques neutres, alcalines ou ammoniacales, sous forme de sulfure de zinc, blanc, insoluble dans les alcalis, y compris l'ammoniaque. La présence d'un cyanure alcalin empêche la précipitation des sels zinciques par le sulfide hydrique et le sulfhydrate ammonique; toutefois, les sulfures potassique et sodique précipitent le sulfure de zinc.

Le ferrocyanure potassique précipite en blanc les solutions zinciques neutres, le ferri-cyanure les précipite en jaune; l'un et l'autre précipité sont difficilement solubles dans l'acide chlorhydrique, mais tous deux se dissolvent dans l'hydrate potassique.

Le cyanure potassique produit un précipité blanc, soluble dans un excès de précipitant. La solution ainsi obtenue n'est précipitée ni par le sulfide hydrique, ni par le sulfhydrate ammonique.

Les sels de zinc, chauffés au chalumeau sur le charbon avec du carbonate sodique, donnent du métal réduit qui se volatilise et s'oxyde immédiatement en recouvrant le charbon d'un enduit fixe d'oxyde de zinc, qui est jaune à chaud, qui devient blanc par refroidissement et qui disparaît à la flamme de réduction. Quand on mouille l'enduit ainsi obtenu d'une goutte de solution étendue de nitrate de cobalt et qu'on le chauffe de nouveau, il devient vert.

Détermination quantitative. On peut doser le zinc soit à l'état d'oxyde, soit à l'état de sulfure.

Pour le doser à l'état d'oxyde, on chauffe la solution zincique, exempte de sels ammoniques, jusqu'à ce qu'elle entre en ébullition, puis on y ajoute de la solution de carbonate sodique en léger excès et l'on fait bouillir le tout pendant un

moment. Une ébullition prolongée décomposerait une partie du carbonate basique de zinc, en reproduisant les sels primitifs. On filtre, on lave au moyen d'eau bouillante le précipité de carbonate basique de zinc, on le dessèche, on le calcine modérément, puis on le pèse comme oxyde : ZnO , après l'avoir laissé refroidir dans un exsiccateur. Il faut avoir soin d'enlever d'abord le précipité du filtre aussi complètement que possible, puis de brûler le filtre dans la spirale de platine, à l'extrême pointe de la flamme. Si la solution zincique renfermait des combinaisons ammoniacales, il faudrait la faire bouillir avec du carbonate sodique jusqu'à ce qu'une nouvelle addition du même carbonate ne produise plus de dégagement d'ammoniacal.

On ne dose guère le zinc à l'état de sulfure que lorsque la solution renferme de notables quantités de sels ammoniacaux. On précipite le zinc à l'état de sulfure par le sulfhydrate ammoniacal, en présence de sels ammoniacaux, ou par le sulfide hydrique, en présence d'acétate ammoniacal. La précipitation doit se faire dans une solution acétique ne renfermant pas d'acide minéral libre. On laisse déposer le précipité volumineux qui s'est formé, on le lave plusieurs fois par décantation, au moyen d'eau chargée de sulfide hydrique et tenant en solution du chlorure ammoniacal; on le jette sur un filtre, on le lave encore au moyen du même liquide, on le dessèche, puis on l'incinère dans un courant d'hydrogène, après l'avoir mélangé d'un peu de soufre pulvérisé. Après refroidissement, on pèse le résidu comme sulfure de zinc : ZnS .

Chlorure zincique, $ZnCl^2$.

Beurre de zinc.

Zincum chloratum, zincum muriaticum, butyrum zinci.

Historique.— En 1648, Glauber obtint un chlorure de zinc impur, en dissolvant la calamine dans l'acide chlorhydrique. On le prépara ensuite en distillant un mélange de zinc et de chlorure ammoniacal, ou un mélange de zinc et de chlorure mercurique.

Préparation.— Le chlorure de zinc anhydre peut se préparer par la combustion de feuilles minces de zinc dans du gaz chlore, ou par la distillation d'un mélange de 1 p. de zinc pulvérisé et de 2 p. de chlorure mercurique, ou bien encore par la distillation d'un mélange intime de sulfate de zinc anhydre et de chlorure sodique. Ce produit n'est pas employé en pharmacie. Le chlorure de zinc officinal renferme toujours une quantité d'eau plus ou moins grande.

On obtient le chlorure de zinc officinal pur en dissolvant de l'oxyde de zinc pur ou du carbonate basique de zinc dans de l'acide chlorhydrique pur, dilué, à la chaleur du bain-marie. 248 p. d'acide chlorhydrique à 36,25 % réclament, pour être saturées, environ 100 p. d'oxyde ou 120 p. d'hydrocarbonate. On filtre à travers le verre filé et l'on évapore la solution au bain de sable ou sur la toile métallique, jusqu'à ce que la masse commence à devenir pâteuse. On la laisse refroidir ou bien on la coule sur un corps froid et on enferme le produit solidifié dans des flacons à fermeture hermétique. Si l'oxyde de zinc employé n'était pas tout à fait pur, on ajouterait, à la solution acide du chlorure, un peu de zinc métallique, pour précipiter les métaux étrangers (plomb, cadmium).

On prépare ordinairement le chlorure de zinc, de toutes pièces, en traitant du zinc métallique en excès par de l'acide chlorhydrique dilué; le zinc en excès précipite les métaux étrangers (plomb, cuivre, cadmium); quant à l'arsenic, il se dégage en partie à l'état d'arsénamine. Quand le dégagement d'hydrogène a cessé, on filtre à travers la laine de verre, pour séparer la liqueur de l'excès de zinc, puis on fait arriver un courant de chlore dans le liquide filtré, on agite et on laisse réagir pendant un certain temps. Le chlore transforme en sel ferrique

le sel ferreux que renfermerait la solution, si le zinc employé contenait du fer, ce qui est très souvent le cas. On ajoute alors à la liqueur, que l'on dilue au besoin, un peu d'oxyde de zinc, délayé dans de l'eau distillée. L'oxyde de zinc précipite le sel ferrique à l'état d'hydrate. On filtre à travers le verre filé, on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique, puis on évapore la liqueur au bain de sable jusqu'à ce que le produit soit entré en fusion ignée et possède la consistance d'un sirop épais; on le coule alors sur un marbre froid. On doit éviter de lubrifier ce dernier au moyen d'un corps gras, le chlorure de zinc attaquant fortement les matières organiques. On peut aussi remuer la masse fondue jusqu'à ce qu'elle soit refroidie; on obtient alors le chlorure sous forme de poudre ou de grumeaux.

Il est important, pour la bonne réussite de l'opération, de laisser reposer pendant plusieurs heures la liqueur, une première fois après l'avoir saturée de chlore, une seconde fois après l'addition de l'oxyde zincique.

Pendant l'évaporation, il se produit parfois de l'oxychlorure de zinc qui, s'il restait dans le produit, lui enlèverait la propriété qu'il possède de se dissoudre entièrement dans l'eau; c'est pour éviter la formation de cet oxychlorure que l'on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

Pour précipiter l'hydrate ferrique, au lieu d'oxyde de zinc, on peut employer l'hydrocarbonate, que l'on obtient *ex tempore* en ajoutant du carbonate sodique en excès à une petite partie de la solution du chlorure de zinc que l'on a diluée. Le précipité d'hydrocarbonate qui se forme est recueilli, soigneusement lavé et introduit, encore humide, dans le chlorure de zinc avec lequel on le met en digestion.

Au lieu de chlore, on peut employer l'acide nitrique pour peroxyder le fer. Ce procédé toutefois est inférieur au premier, parce qu'il est difficile d'expulser complètement les produits nitrés.

Propriétés. — Le chlorure de zinc officinal se présente sous forme de masse cristalline, cassante, ou sous forme de poudre grossière, très blanche, très hygroscopique, à réaction acide, à saveur caustique, saline, styptique. Le commerce le fournit aussi sous forme de crayons. Abandonné à l'air libre, il finit par se transformer en une pâte demi-liquide. Sa pes. spéc. est de 2,75. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa solution aqueuse est d'ordinaire un peu trouble, le chlorure renfermant souvent un peu d'oxychlorure. Il peut cristalliser de sa solution concentrée, légèrement acide, avec une molécule d'eau : $ZnCl^2 + H^2O$. Il forme avec l'oxyde de zinc un oxychlorure, et avec les chlorures alcalins, des chlorures doubles. Le chlorure ammonico-zincique dissout l'oxyde de cuivre et l'oxyde de fer, et comme tel, est employé au nettoyage des objets en cuivre.

Essai. — Le chlorure de zinc se dissout dans son poids d'eau, en donnant une solution incolore — absence de fer — et presque limpide — absence de traces trop considérables d'oxychlorure —. La solution aqueuse, additionnée de 3 fois son vol. d'alcool, ne doit montrer qu'un léger trouble floconneux, qui disparaît lorsqu'on ajoute 1 goutte d'acide chlorhydrique — absence de quantités trop considérables d'oxychlorure —. La solution aqueuse, légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique, ne doit pas donner de précipité par le chlorure barytique en solution — absence de sulfate —, ni par le sulfide hydrique — absence d'arsenic, de cadmium, de cuivre, de plomb —. Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à la solution saturée de sulfide hydrique, il ne doit se former qu'un précipité blanc, nullement coloré — absence de fer —.

La solution aqueuse, limpide, légèrement acidulée, du chlorure de zinc, lorsqu'on l'additionne de carbonate ammoniac, donne un précipité blanc, soluble dans un excès de précipitant. Un trouble persistant serait produit par la chaux, le fer. Cette même solution dans le carbonate ammoniac, traitée par le phosphate sodique, ne doit pas donner, même après un certain temps, de précipité cristallin — absence de agnésie —.

Usages. — Le chlorure de zinc a été employé autrefois, à l'intérieur, dans la syphilis, les maladies scrofuleuses, l'épilepsie. Aujourd'hui, il n'est plus guère employé qu'à l'extérieur, comme caustique (caustique de Canquoin), en collyres, en injections. Dose maxima : 0,015 g., en une fois; en un jour : 0,1 g.

Iodure zincique, *Zincum iodatum* : ZnI^2 . Il constitue une masse saline, incolore, inodore, d'une saveur âcre, métallique, soluble dans l'eau et l'alcool, qui, lorsqu'on la chauffe, entre en fusion, puis se décompose en dégageant des vapeurs d'iode et en abandonnant un résidu d'oxyde de zinc.

On le prépare en introduisant dans un petit ballon, d'une contenance de 100 c.c., 10 g. d'iode et 20 g. d'eau distillée, puis, peu à peu, 3 g. de zinc pur, granulé. On chauffe le ballon à 30—40°, après l'avoir incomplètement fermé au moyen d'un entonnoir; on fait digérer pendant une heure, on filtre la liqueur incolore à travers le verre filé, puis on l'évapore à siccité en ayant soin de ne pas trop élever la température. La masse est introduite immédiatement dans un flacon fermant hermétiquement.

On l'a employé, à l'extérieur, comme caustique, dans des cas analogues à ceux où l'on emploie le chlorure de zinc.

Oxyde zincique du commerce.

Oxyde de zinc impur, blanc de zinc.

Zincum oxydatum, oxydum zincicum venale, lana philosophica.

Historique. — L'oxyde de zinc était connu des anciens. Plinè lui donne le nom de *cadmia*; Dioscoride, celui de *pompholix*. Les alchimistes l'appelèrent : *lana philosophica*, puis : *nix alba*, désignation qui se transforma plus tard en celle de *nilitum album*.

Production. — L'industrie fournit l'oxyde de zinc en grandes quantités. Pour l'obtenir, on chauffe au rouge le zinc métallique dans des cornues analogues à celles qui servent à la préparation du gaz d'éclairage. Le zinc se volatilise; ses vapeurs viennent rencontrer un courant d'air, chauffé à 300°, qui les oxyde immédiatement, en les entraînant dans des chambres de condensation. Au voisinage de la cornue, se dépose une poudre grisâtre, mélange d'oxyde et de zinc métallique. A l'extrémité des chambres, on recueille une poudre blanche, molle, légère, qui est l'oxyde de zinc du commerce.

Autrefois, on préparait l'oxyde de zinc en chauffant le zinc dans un grand creuset de Hesse incomplètement fermé, de façon à donner accès à l'air. Le zinc s'enflamme et l'oxyde qui se forme, se dépose dans la partie supérieure du creuset. On l'enlève de temps en temps au moyen d'une cuiller de fer. Le produit recueilli est soumis à la lévigation, de façon à séparer les particules plus lourdes de zinc non oxydé. Ce procédé, d'une exécution difficile, fournissait un oxyde mélangé de sousoxyde, de zinc métallique et d'oxydes des métaux étrangers.

L'oxyde de zinc de la Vieille-Montagne, désigné sous le nom de blanc de

neige, paraît réunir les qualités qu'on peut exiger d'un bon oxyde du commerce. Celui qui est fourni par les exploitations de la Silésie supérieure, renferme souvent des oxydes de plomb, de cadmium et parfois aussi de l'oxyde de cuivre (Hager).

Propriétés. — L'oxyde zincique est une poudre blanche, légère, inodore, insipide, jaunissant par la chaleur, mais redevenant blanche par le refroidissement. Il est fixe, infusible, insoluble dans l'eau; il se dissout dans les hydrates potassique et sodique, en formant des zincates, et dans l'ammoniacque, en formant un amidure. Il est sans action sur le papier de tournesol humide.

Essai. — L'oxyde de zinc du commerce doit se dissoudre entièrement dans l'acide acétique, sans donner lieu à une effervescence — absence de zinc métallique, de carbonate, d'argile blanche, de sulfate barytique —. La solution acétique, traitée par l'hydrate sodique, donne un précipité qui est soluble dans un excès de précipitant — absence de carbonate calcique, d'argile —.

On peut constater le plomb en dissolvant 0,2 g. de l'oxyde dans 2 g. d'acide acétique dilué, avec le concours de la chaleur; après refroidissement, on ajoute quelques gouttes de solution d'iodure potassique. La liqueur reste incolore, lorsqu'elle ne renferme pas plus d'un $\frac{1}{2}$ % d'oxyde de plomb. Si elle en contient davantage, il s'y forme un trouble jaune qui, pour un contenu de 1 %, se transforme bientôt en un précipité jaune.

Pour reconnaître l'arsenic, on dissout l'oxyde de zinc dans un léger excès d'acide chlorhydrique, puis on sature la solution par le sulfure hydrique; un trouble jaune indique la présence du cadmium ou de l'arsenic; le sulfure de cadmium se dissout dans l'acide chlorhydrique; le sulfure d'arsenic est insoluble dans cet acide.

La solution chlorhydrique de l'oxyde de zinc ne doit pas se colorer en rouge vif par l'addition de sulfo-cyanate potassique — traces trop considérables de fer —.

Usages. — L'oxyde de zinc du commerce peut être employé pour l'usage externe et pour la préparation de certains sels de zinc. Il est très employé dans l'industrie et dans la peinture. Pour l'usage interne, on ne doit employer que le produit suivant.

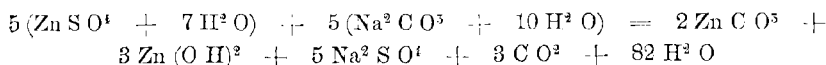
Oxyde zincique pur, ZnO = 81.

Oxyde de zinc préparé par voie humide.

Zincum oxydatum purum, zincum oxydatum viâ humidâ paratum.

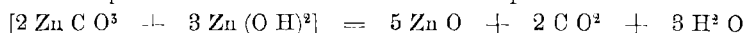
C'est une poudre blanche, inodore et insipide, possédant les propriétés physiques et chimiques de l'oxyde obtenu par voie sèche.

Préparation. — 90 p. de sulfate zincique cristallisé et exempt de fer sont dissoutes, avec le concours de la chaleur, dans 300 p. d'eau distillée; on verse cette solution bouillante, en agitant continuellement, dans une autre solution, également bouillante, de 100 p. de carbonate sodique cristallisé dans 1000 p. d'eau. Il se forme un précipité d'hydrocarbonate de zinc qu'on jette sur un filtre en toile, préalablement mouillé, qu'on lave soigneusement à l'eau distillée bouillante, jusqu'à ce que le liquide filtré ne précipite plus par le chlorure barytique, puis que l'on dessèche complètement :



On doit avoir soin d'opérer la précipitation dans des liqueurs bouillantes, pour éviter qu'il se forme du carbonate neutre de zinc très gélatineux. Il faut aussi verser la solution de sulfate zincique dans celle de carbonate; si l'on opérerait inversement, les premières portions de carbonate se trouvant en présence d'un grand excès de sulfate zincique, donneraient naissance à différents sulfates basiques, peu solubles, qui se précipiteraient et seraient difficilement attaqués par les dernières portions de carbonate sodique ajoutées. Pour la même raison, le carbonate sodique doit se trouver en léger excès.

L'hydrocarbonate de zinc est desséché et chauffé au rouge sombre, dans un creuset convert, jusqu'à ce qu'une prise d'essai refroidie ait cessé de faire effervescence lorsqu'on l'introduit dans de l'acide sulfurique dilué :



Pour décomposer le carbonate basique de zinc sans avoir recours au creuset, Mohr introduit ce carbonate bien desséché dans un ballon qu'il ne remplit qu'au tiers; il chauffe ensuite à un feu de charbon, placé à 15 centimètres de distance du fond du ballon. Au lieu d'employer ce mode de chauffage, on peut simplement placer le ballon dans un bain de sable, dépassant le niveau du produit, et dont la température est portée à 300°. De temps à autre, on agite le contenu du ballon au moyen d'un bâtonnet de verre chauffé, jusqu'à ce que le produit ne donne plus d'effervescence par les acides.

Essai. — On agite fortement 2 g. d'oxyde de zinc dans un tube à réaction avec 20 g. d'eau distillée, puis on chauffe pendant 1 minute et on filtre; le liquide filtré doit être neutre; il ne doit pas laisser de résidu lorsqu'on l'évapore à siccité dans un verre de montre. Il ne doit précipiter ni par la solution nitrique de nitrate d'argent — absence de chlorure —, ni par la solution nitrique de nitrate barytique — absence de sulfate —.

1 g. d'oxyde de zinc doit se dissoudre entièrement dans 10 g. d'acide acétique dilué — absence de zinc, de sulfates alcalino-terreux — sans qu'il se produise d'effervescence — absence de carbonate —. Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à la solution acétique, il se forme un précipité qui se dissout complètement dans un excès de précipitant. Une coloration bleue de la liqueur indiquerait la présence de cuivre. La solution ammoniacale ainsi obtenue, saturée par le sulfide hydrique, doit donner un précipité blanc pur, de sulfure de zinc. Un précipité grisâtre ou jaunâtre serait indice de plomb, de fer, de cadmium. Cette même solution ammoniacale ne doit être précipitée ni par la solution d'oxalate ammonique — absence de composés calciques —, ni par le phosphate sodique — absence de magnésie —.

On recherche l'arsenic par le procédé décrit à l'article précédent.

Usages. — On donne l'oxyde de zinc à la dose de 0,05—0,1—0,2—0,3 g. et parfois de 0,5 g. plusieurs fois par jour, dans les maladies nerveuses chroniques (épilepsie, chorée), dans les crampes d'estomac etc. A l'extérieur, il constitue un astringent léger.

Phosphure de zinc, *Zincum phosphoratum* : $\text{Zn}^3 \text{P}^2$. Le phosphure de zinc est une poudre d'aspect métallique, friable, grise, assez analogue au fer réduit par l'hydrogène, qui dégage l'odeur du phosphore lorsqu'on la triture, et qui, lorsqu'on la traite par un acide, met de la phosphamine en liberté. Sa pes. spéc. est de 4,7.

Préparation. — On place dans un petit ballon de 50 c.c. de contenance, 9 g. de zinc pur, en très petits fragments, et l'on chauffe au bain de limaille de fer jusqu'à fusion du zinc. On introduit alors, par fragments de la grosseur d'un pois, 3 g. de phosphore exempt de soufre, d'arsenic et d'humidité. L'opération dure environ 3 minutes. On enlève ensuite le ballon du bain, on le laisse refroidir, puis on pulvérise la masse. Ce procédé n'est applicable qu'à la préparation de

petites quantités de phosphure de zinc; pour l'obtenir en grande quantité, on fait arriver sur du zinc fondu des vapeurs de phosphore mélangées d'hydrogène sec.

Le phosphure de zinc a été donné, en remplacement du phosphore, pour l'usage interne, à la dose de 0,005—0,01—0,03—0,05 g., de 2—4 fois par jour. Dose maxima : 0,1 g.; en un jour : 0,4 g.

Sulfate zincique, $ZnSO^4 \cdot 7H^2O = 287$.

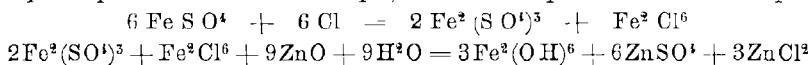
Zincum sulfuricum, vitriolum album.

Vitriol blanc, vitriol zincique.

Historique. — Le sulfate de zinc était connu de Basilius Valentinus (xv^e siècle). Brandt (1735) l'obtint en dissolvant le zinc dans l'acide sulfurique.

Préparation. — On peut préparer le sulfate zincique pur en dissolvant l'oxyde de zinc dans de l'acide sulfurique dilué. On fait digérer la solution pendant 24 heures avec un peu de zinc métallique pur, pour en séparer le plomb et le cadmium qu'elle pourrait contenir, on la filtre ensuite, puis on l'évapore à cristallisation, après y avoir ajouté quelques gouttes d'acide sulfurique pour empêcher qu'il se forme du sulfate basique.

On prépare habituellement le sulfate zincique de la façon suivante : on introduit, dans une capsule en porcelaine, du zinc métallique en excès et de l'acide sulfurique dilué; quand le dégagement d'hydrogène se ralentit, on chauffe la liqueur jusqu'à ce que toute réaction ait cessé. Le zinc en excès précipite les métaux étrangers; l'arsenic et le phosphore se dégagent à l'état d'hydrure. On filtre la solution à travers le verre filé, puis on l'introduit dans un flacon, on la dilue au besoin et on y fait passer un courant de chlore pour transformer en sel ferrique le sel ferreux que le produit contiendrait, si le zinc avait renfermé du fer (*); on agite le flacon, puis on l'abandonne au repos pendant quelques heures. Après ce temps, on y ajoute une quantité suffisante d'oxyde zincique pur, soigneusement délayé dans l'eau, pour que, après agitation, une partie de cet oxyde reste à l'état insoluble dans la liqueur. On fait encore digérer la liqueur pendant quelques heures, en agitant de temps à autre, puis on la filtre et on l'évapore à cristallisation, après y avoir ajouté quelques gouttes d'acide sulfurique, pour décomposer la petite quantité de chlorure zincique, formée aux dépens du chlorure ferrique :



Les cristaux sont rassemblés dans un entonnoir et lavés avec un peu d'eau distillée, puis desséchés à la température ordinaire, entre des feuilles de papier à filtrer. La solution-mère peut donner une nouvelle quantité de cristaux.

Au lieu d'oxyde, on peut employer, pour précipiter le fer, un peu d'hydrocarbonate de zinc que l'on obtient en précipitant à chaud le $\frac{1}{15}$ de la solution zincique par une solution bouillante de carbonate sodique en excès. Le précipité, soigneusement lavé, est introduit encore humide dans le reste de la solution.

Dans l'industrie, on obtient de grandes quantités de sulfate de zinc par le grillage du sulfure; mais le produit ainsi obtenu renferme des sulfates de fer,

(*) Pour éviter cette opération dans le cas où elle serait inutile, on s'assure de la présence du fer en traitant une petite quantité de la solution de zinc par une solution fraîche de ferri-cyanure potassique; en présence de sulfate ferreux, il se forme un précipité bleu verdâtre. Ce précipité est jaune rougeâtre, si la solution ne renferme pas de fer.

de cuivre, de manganèse, de calcium, de magnésium, et ne peut être employé en pharmacie.

Propriétés. — Le sulfate zincique cristallise à la température ordinaire, avec 7 mol. d'eau; il forme des prismes rhombiques, incolores, transparents, isomorphes avec les cristaux de sulfate magnésique. Lorsqu'il cristallise rapidement, il forme de petites aiguilles entièrement semblables au sulfate magnésique. Sa pes. spéc. est de 2 environ.

Le sulfate zincique s'effleurit légèrement à l'air. Lorsqu'on le chauffe à 100°, il perd 6 mol. d'eau; la 7° ne se dégage qu'à 200°. Au rouge, il se décompose en donnant des anhydrides sulfureux et sulfurique, de l'oxygène, et en laissant un résidu d'oxyde. Il est soluble dans 1 p. environ d'eau froide, dans moins de 1/2 p. d'eau bouillante; il est presque insoluble dans l'alcool absolu. Sa solution chauffée au delà de 30°, dépose des cristaux clinorhombiques de la formule : $ZnSO^1 + 6H^2O$. Sa solution saturée bouillante, dépose des cristaux de la formule : $ZnSO^1 + H^2O$; on connaît aussi des sulfates renfermant 2, 3 1/2, et 5 mol. d'eau. La solution de sulfate zincique possède une réaction acide, ce qui permet de la distinguer rapidement de la solution de sulfate magnésique. Le sulfate zincique s'unit aux sulfates alcalins pour former des sels doubles.

Essai. — La solution aqueuse de sulfate zincique (1 : 20) ne doit pas donner de précipité lorsqu'on la traite par la solution nitrique de nitrate d'argent — absence de chlorure —. Elle ne doit pas dégager l'odeur d'ammoniaque lorsqu'on l'additionne d'hydrate sodique — absence de sels ammoniacaux —.

On ajoute à la solution aqueuse, quelques gouttes d'eau de chlore et 1—2 gouttes d'acide chlorhydrique, puis on chauffe pour chasser l'excès de chlore et l'on traite la liqueur par le sulfocyanate potassique; il ne doit se manifester qu'une coloration rose très faible — absence de traces trop considérables de fer —.

On peut aussi ajouter à la liqueur, traitée par le chlore, de la solution de ferro-cyanure potassique; en présence du fer, il se produit un précipité bleu. Une partie de la même solution ne doit pas être modifiée lorsqu'on la sature par le sulfide hydrique — absence de métaux —.

On dissout 1 g. de sulfate de zinc dans 10 g. d'eau et l'on ajoute 10 c.c. d'ammoniaque liquide; on obtient une solution limpide que l'on divise en 2 portions. La première sursaturée par le sulfide hydrique, donne un précipité qui doit être d'un blanc pur; un précipité coloré indiquerait la présence de métaux. On filtre pour séparer le sulfure de zinc, on évapore à siccité le liquide filtré et on chauffe assez fortement le résidu; celui-ci doit se volatiliser en totalité — absence de sulfates alcalins, de sulfate magnésique —. La seconde portion de la solution ammoniacale est additionnée de phosphate sodique; il ne doit pas s'y former de précipité cristallin de phosphate ammoniac-magnésique — absence de sels magnésiques —. Il faut avoir soin de faire cet essai sur la solution aussi diluée que nous l'indiquons, les solutions zinciques concentrées étant précipitées par le phosphate sodique, en l'absence de magnésie.

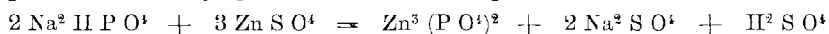
Pour constater les métaux alcalins, à l'exclusion de la magnésie, on peut faire bouillir 1 g. de sulfate de zinc avec 3 g. de carbonate barytique et 10 g. d'eau, comme il est dit à l'article : Sulfate magnésique; la liqueur filtrée ne doit pas avoir de réaction alcaline.

Pour constater une falsification ou une substitution par un nitrate, on ajoute à la solution aqueuse de sulfate zincique, un excès d'acide sulfurique dilué et du zinc métallique. Lorsque le dégagement d'hydrogène s'est manifesté, on ajoute quelques c.c. d'une solution d'empois d'amidon dans laquelle on a dissous une trace d'iodure potassique. Lorsque le sulfate de zinc renferme un nitrate, le mélange se colore en bleu.

Usages. — Le sulfate de zinc est astringent et caustique; à forte dose, il provoque les vomissements. On le donne à la dose de 0,005—0,01—0,03 g. à l'intérieur; dose maxima (pharm. german.): 1 g. On emploie aussi le sulfate de zinc à l'extérieur, en collyres, en injections et en pommades.

Phosphate zincique, *Zincum phosphoricum* : $Zn^3 (PO^4)^2 + 4 H^2 O$; poudre blanche, cristalline, inodore, insipide, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, soluble dans les acides phosphorique, chlorhydrique, sulfurique, ainsi que dans l'ammoniaque.

On l'obtient en mélangeant deux solutions bouillantes, l'une de 10 p. de sulfate zincique dans 200 p. d'eau; l'autre, de 13 p. de phosphate sodique officinal : $Na^2 HPO^4 + 12 H^2 O$, dans 130 p. d'eau. Le précipité est recueilli sur un filtre et lavé à l'eau distillée froide, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne précipite plus par le chlorure barytique; on le sèche à la température ordinaire :



Le phosphate zincique doit se dissoudre entièrement dans l'ammoniaque liquide.

Le phosphate de zinc a été conseillé comme spécifique dans l'épilepsie et différentes maladies nerveuses; dose maxima : 0,2 g.; en un jour : 1 g.

Carbonate zincique, *Zincum carbonicum* : $Zn CO^3$. Le carbonate neutre de zinc existe dans la nature sous forme de spath zincique et de : lapis calaminaris, pierre calaminaire, calamine. Cette dernière était autrefois employée en médecine. La calamine est un minéral blanchâtre, rougeâtre, brunâtre ou brun, qui se compose pour la plus grande partie de carbonate ou d'un mélange de carbonate et de silicate. Il entrait autrefois dans la composition de différents emplâtres.

Le produit connu sous le nom de tutie, cadmie, *tutia*, *tutia grisea*, *nihilum griseum*, est une substance impure, renfermant du carbonate et de l'oxyde de zinc, que l'on obtient comme résidu dans la fabrication du laiton. Une variété blanche de ce produit, porte le nom de *nihilum album* ou de tutie blanche. Tous ces produits peuvent être avantageusement remplacés par le carbonate de zinc, que l'on obtient en précipitant à froid une solution zincique, par du bicarbonate potassique. Les carbonates alcalins neutres précipitent du carbonate zincique basique.

Cadmium, Cd = 112.

Cadmium.

Le cadmium, découvert en 1818, en même temps par Stromeyer et Hermann, se rencontre à l'état naturel, dans un minéral rare, la greenockite; il s'y trouve à l'état de sulfure. On le rencontre en plus grandes quantités, dans différents minerais de zinc : la blende et la calamine. La calamine de Silésie en renferme jusqu'à 5 %.

Propriétés. — Le cadmium est un métal blanc d'étain, brillant, malléable, d'une pes. spéc. de 8,5—8,7; il entre en fusion à 315° et en ébullition à 860°. Il s'oxyde lentement à l'air en perdant son éclat. Il se dissout dans les acides chlorhydrique et sulfurique étendus, mais il est surtout très soluble dans l'acide nitrique. Le zinc précipite le cadmium, de ses solutions salines, sous forme d'écaillés métalliques brillantes. Le cadmium est biatomique. Les sels qu'il forme sont incolores quand leur acide est incolore; les solutions de sels cadmiques possèdent une réaction acide.

Préparation. — Le cadmium, se volatilisant à une température beaucoup inférieure à celle à laquelle distille le zinc, se retrouve dans les premiers produits de condensation que l'on recueille, lorsqu'on distille un zinc cadmifère. Le zinc, riche en cadmium, que l'on obtient après quelques distillations successives, peut être dissous dans l'acide chlorhydrique étendu et précipité, en solution acide, à l'état de sulfure, par l'acide sulfhydrique. Le sulfure cadmique est redissous dans un acide et précipité, à l'état de carbonate cadmique, par le carbonate ammonique (le zinc et le cuivre restent en solution). Le carbonate est transformé, par incinération, en oxyde cadmique, et ce dernier, distillé avec du charbon, donne du cadmium métallique.

Essai. — 2 g. du métal sont traités par 10 g. d'acide nitrique; l'étain est oxydé et ne se dissout pas. Une partie de la liqueur, additionnée d'un fort excès d'ammoniaque, doit donner une solution limpide et incolore; le plomb donnerait un précipité blanc; le cuivre colorerait la liqueur en bleu.

L'autre partie de la solution est traitée par l'hydrate potassique en excès et filtrée. Le liquide filtré ne doit pas se colorer en brun ou en noir lorsqu'on le traite par le sulfide hydrique — absence de plomb —.

Usages. — On emploie le cadmium pour préparer les sels cadmiques. Les dentistes s'en servent pour plomber les dents.

Détermination qualitative des combinaisons du cadmium. Le sulfide hydrique forme dans les solutions cadmiques, même dans celles qui sont fortement acides, un précipité jaune de sulfure cadmique : CdS , insoluble dans le sulfure ammonique et dans les alcalis caustiques — distinction du sulfure d'arsenic et du sulfure d'étain —. Le sulfure de cadmium est soluble dans l'acide sulfurique concentré et dans l'acide sulfurique dilué, à la température de l'ébullition.

Les hydrates potassique et sodique produisent, dans les solutions cadmiques, un précipité blanc d'hydrate cadmique : $Cd(OH)_2$, insoluble dans un excès de précipitant. L'ammoniaque y forme également un précipité d'hydrate, soluble dans un excès de précipitant.

Les carbonates potassique, sodique et ammonique précipitent du carbonate cadmique basique, insoluble dans un excès de précipitant.

Les oxalates et les phosphates alcalins donnent un précipité blanc, soluble dans l'acide chlorhydrique.

Les sels cadmiques, mélangés de carbonate sodique et soumis au chalumeau, à la flamme de réduction, recouvrent le charbon d'un enduit brun rouge, d'oxyde cadmique : CdO .

Le cadmium se dose à l'état de sulfure. On peut aussi le précipiter à l'état de carbonate basique. Par incinération, celui-ci se transforme en oxyde.

Bromure cadmique, *Cadmium bromatum* : $CdBr_2 + 4H_2O$. Il forme des cristaux prismatiques, aiguillés, solubles dans l'eau et dans l'alcool, qui s'effleurissent par une longue exposition à l'air. On le prépare en faisant réagir 11 p.

de cadmium métallique, en petits fragments, sur 15 p. de brome et 60 p. d'eau distillée. L'opération est terminée lorsque la liqueur est devenue incolore; on la sépare par filtration de l'excès de métal, on l'évapore à pellicule et on la fait cristalliser à la température de 35—45°.

Il est employé en photographie.

Iodure cadmique, *Cadmium iodatum* : CdI_2 . Cristaux squammiformes, incolores, d'un éclat nacré, inaltérables à l'air, très solubles dans l'eau et dans l'alcool. On le prépare de la même façon que le bromure, au moyen de 11,5 p. de cadmium, 25 p. d'iode et 120 p. d'eau distillée. Vers la fin de l'opération, on favorise la réaction par l'application d'une légère chaleur. On filtre la liqueur incolore, on l'évapore et on la fait cristalliser.

Le chlorure, le bromure et l'iodure cadmiques forment des sels doubles avec les combinaisons alcalines correspondantes. L'iodure cadmico-potassique : $\text{CdI}_2 + 2\text{KI} + 2\text{H}_2\text{O}$, est employé comme réactif des alcaloïdes. On l'obtient en dissolvant dans 70 p. d'eau, 10 p. d'iodure cadmique et 20 p. d'iodure potassique.

L'hydrate cadmique : $\text{Cd}(\text{OH})_2$, est une poudre blanche, amorphe.

L'oxyde cadmique : CdO , est une poudre brune, amorphe.

Sulfate cadmique, $\text{CdSO}_4 + \text{Aq}$.

Cadmium sulfuricum.

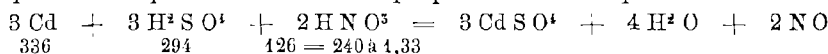
Propriétés. — Le sulfate cadmique constitue de grands cristaux incolores, qui, suivant les conditions dans lesquelles ils se sont formés, renferment : $4-3-2\frac{2}{3}$ ou 1 molécule d'eau.

Les cristaux clinorhombiques, inaltérables à l'air, qui se forment par évaporation spontanée de la solution aqueuse saturée, répondent à la formule : $3\text{CdSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$. Lorsqu'on évapore la solution de sulfate cadmique avec un excès d'acide, il se forme un sel de la formule : $\text{CdSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Le sulfate cadmique est insoluble dans l'alcool; il se dissout dans 2 p. d'eau en donnant une solution à saveur métallique, styptique et à réaction acide.

Préparation. — On introduit dans une capsule en porcelaine, 19 p. d'acide sulfurique concentré, pur, 20 p. de cadmium en fragments, 15 p. d'acide nitrique à 1,330 de pos. spéc., et 60 p. d'eau distillée. Quand la réaction a cessé à la température ordinaire, on chauffe légèrement pour favoriser la solution; la liqueur est ensuite évaporée à siccité; le résidu salin est repris par $2\frac{1}{2}$ p. d'eau, filtré, évaporé à $\frac{1}{2}$ volume et abandonné à la cristallisation. On précipite le cadmium de la dernière solution-mère, acide, par le zinc métallique, on le recueille et on le réserve pour une opération subséquente.

On peut obtenir le sulfate cadmique au moyen d'un cadmium impur (contenant du zinc), en le dissolvant dans l'acide nitrique, en précipitant le nitrate ainsi formé par un excès de soude, qui redissout l'hydrate zincique. Le précipité d'hydrate cadmique est lavé et dissous dans l'acide sulfurique.

L'addition d'acide nitrique favorise considérablement la solution du cadmium, qui ne serait que très lentement attaqué par l'acide sulfurique seul :



Essai. — La solution de sulfate cadmique, acidulée par l'acide nitrique, est traitée par le sulfide hydrique. Le précipité jaune qui se forme est soigneuse-

ment lavé, puis mis en digestion avec de l'ammoniaque. On filtre après un certain temps et l'on sursature le liquide filtré par l'acide chlorhydrique. Un trouble jaune qui s'y produirait, indiquerait la présence de sulfure d'arsenic.

La solution de sulfate cadmique, dont on a précipité le cadmium par le sulfide hydrique (en solution acide), ne doit pas donner de précipité blanc par l'ammoniaque — absence de zinc —, et ne doit pas laisser de résidu lorsqu'on l'évapore à siccité — absence de sels étrangers —.

Usages. — Ils sont analogues à ceux du sulfate zincique. On emploie le sulfate cadmique en pommades pour les yeux, en collyres et en injections.

Nickel et Cobalt.

Ces métaux, tout en étant biatomiques dans leurs combinaisons les plus importantes, sont triatomiques dans quelques autres. Il en résulte que le groupe constitué par ces deux éléments peut prendre place entre celui du magnésium et celui du fer.

Nickel, Ni = 59.

Niccolum.

Ce métal se rencontre dans la nature, ordinairement en combinaison avec l'arsenic et le soufre, dans la nickeline : NiAs, l'arsénickel, le nickelocre : $\text{Ni}^2(\text{AsO}^4)^2$, etc. Il est, en général, associé aux combinaisons correspondantes du cobalt.

Le nickel est un métal blanc jaunâtre, éclatant, très dur, et en même temps très ductile, d'une pes. spéc. de 9 environ. Il est magnétique, il est peu altérable à l'air; lorsqu'on le chauffe, il se recouvre d'une mince couche d'oxyde; il est infusible. Il se dissout dans l'acide sulfurique étendu, dans l'acide chlorhydrique et surtout dans l'acide nitrique. Les sels de nickel possèdent, en général, une coloration verte.

Le commerce fournit ordinairement le nickel en petits cubes, qui, outre le nickel, renferment souvent de petites quantités d'autres métaux : cuivre, cobalt, fer, etc.

Le nickel entre dans la composition de différents alliages : argent neuf, alfenide, christophle, etc. Les monnaies de billon belges et allemandes sont constituées par un alliage de 75 p. de cuivre et 25 p. de nickel.

Détermination qualitative des combinaisons du nickel. Les hydrates potassique et sodique, ajoutés aux solutions des sels nickeleux, en précipitent l'hydrate nickeleux : $\text{Ni}(\text{OH})^2$, vert pomme, insoluble dans un excès de précipitant, soluble dans l'ammoniaque.

L'ammoniaque ne produit pas de précipité dans les solutions nickeleuses acides ou dans celles qui renferment des sels ammoniques. Dans les solutions neutres, exemptes de sels ammoniques, elle précipite incomplètement l'hydrate

nickелеux, qui se dissout dans un excès d'ammoniaque, en donnant à la solution une coloration bleue.

Le nitrite potassique produit, dans les solutions concentrées de sels nickелеux, un précipité brun rouge de nitrite nickeloso-potassique : $\text{Ni}(\text{NO}^2)^2 + 4\text{KNO}^2$, soluble dans beaucoup d'eau.

Le cyanure potassique produit dans les solutions nickeleuses un précipité jaune verdâtre de cyanure de nickel : $\text{Ni}(\text{CN})^2$, qui se dissout dans un excès de précipitant, en donnant un cyanure double : $\text{Ni}(\text{CN})^2 + 2\text{KCN}$.

Le sulfide hydrique précipite incomplètement les solutions neutres des sels de nickel; il ne précipite pas leurs solutions acides. Cependant, lorsque ces solutions ont été transformées en acétate de nickel, par addition d'acétate sodique, le sulfide hydrique en précipite tout le nickel à l'état de sulfure noir : NiS . La séparation est surtout complète lorsque la liqueur ne renferme pas trop d'acide acétique libre et qu'on la chauffe légèrement.

Le sulfhydrate ammoniac forme, dans les solutions des sels nickелеux, un précipité noir de sulfure un peu soluble dans le sulfhydrate ammoniac jaune, presque insoluble dans l'acide chlorhydrique dilué.

La solution dans le sulfhydrate ammoniac se décompose par l'ébullition, en précipitant le sulfure de nickel qui s'y trouvait dissous. Un peu d'acide acétique favorise la séparation.

Au chalumeau, les sels de nickel mélangés de carbonate sodique, abandonnent sur le charbon une poudre métallique, magnétique, de nickel réduit. Ils donnent dans la perle de sel de phosphore une coloration rougeâtre, qui s'atténue ou disparaît par le refroidissement. Cette coloration se produit dans la flamme oxydante comme dans la flamme réductrice. Dans la perle de borax, ils donnent la même coloration à la flamme oxydante; mais, à la flamme réductrice, la perle se trouble et devient grise par suite de la séparation du nickel réduit.

Détermination quantitative. On dose ordinairement le nickel à l'état d'oxyde nickелеux : NiO , après l'avoir précipité à l'état d'hydrate nickелеux : $\text{Ni}(\text{OH})^2$, ou à l'état de sulfure nickелеux : NiS .

Pour précipiter le nickel à l'état d'hydrate nickелеux, on traite sa solution par un excès d'hydrate potassique ou sodique, on chauffe pendant longtemps à l'ébullition, puis on décante, on fait bouillir le précipité avec une nouvelle quantité d'eau, et l'on répète 2 ou 3 fois la même opération. On jette le précipité sur un filtre, on le lave à l'eau bouillante, puis on le dessèche et on le calcine dans un creuset en platine taré, après avoir ajouté les cendres du filtre incinéré dans la spirale de platine :

$$\text{NiO} : \text{Ni} = \text{la quantité trouvée de NiO} : x$$

75 59

Lorsque le sel de nickel est mélangé de substances organiques non volatiles, sucre, acides, etc., on doit éliminer ces substances par l'incinération, ou bien, on précipite le nickel à l'état de sulfure de la façon suivante :

On introduit la solution, pas trop diluée, du sel de nickel dans un petit matras et l'on ajoute, si cela est nécessaire, de l'ammoniaque jusqu'à réaction neutre (la réaction doit être plutôt légèrement acide qu'alcaline), puis du chlorure ammoniac; enfin on traite par un très léger excès de sulfure ammoniac inodore ou légèrement jaunâtre, saturé de sulfide hydrique. On ajoute un peu d'eau pour remplir le matras jusqu'au col, on bouche et on abandonne au repos pendant 24 heures, dans un endroit dont la température est modérée. On décante le liquide limpide, inodore ou faiblement jaunâtre, qui surnage le précipité, on filtre, on lave le précipité avec de l'eau renfermant des quantités de plus en plus petites de chlorure ammoniac, puis avec de l'eau tenant en solution un peu de sulfure ammoniac jaunâtre; pendant la filtration, on recouvre l'entonnoir d'un verre de montre. On dessèche ensuite le précipité, on le fait tomber dans un vase de Berlin, puis on ajoute les cendres du filtre que l'on a incinéré dans la spirale de platine; on ajoute alors de l'eau régale

concentrée et l'on fait digérer jusqu'à ce que le sulfure de nickel soit entièrement dissous. On évapore, en ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour éliminer l'acide nitrique, puis on dilue, on filtre et l'on précipite le nickel à l'état d'hydrate, de la façon décrite ci-dessus, on calcine, etc.

Sels de nickel.

Chlorure nickелеux : $\text{NiCl}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$. Petits cristaux monocliniques, verts, très solubles dans l'eau.

Oxyde nickелеux : NiO . Il forme un hydrate de la formule $\text{Ni}(\text{OH})^2$.

Oxyde nickelique : Ni^2O^3 . Il forme un hydrate de la formule : $\text{Ni}^2(\text{OH})^6$.

Sulfate nickелеux : $\text{NiSO}^4 + 7\text{H}^2\text{O}$. Il se présente en beaux cristaux rhombiques, vert émeraude, isomorphes avec le sulfate zincique et le sulfate magnésique. Il forme des sels doubles avec les sulfates alcalins.

Nitrate nickелеux : $\text{Ni}(\text{NO}^3)^2 + 6\text{H}^2\text{O}$. Cristaux prismatiques, verts, déliquescents.

Carbonate nickелеux : NiCO^3 . C'est une poudre vert-pomme; il sert à préparer les autres sels de nickel.

Cobalt, Co = 59.

Cobaltum.

Le cobalt a été découvert, en 1735, par Brandt de Stockholm; toutefois, les anciens employaient des minerais de cobalt pour colorer les verres, sans en connaître la nature.

État naturel. — On rencontre presque toujours le cobalt associé au nickel, en combinaison avec l'arsenic, le soufre, etc., à l'état de cobaltine : $\text{CoAs}^2 + \text{CoS}^2$, de smaltine : CoAs^2 , d'érytrine : $\text{Co}^3(\text{AsO}^4)^2$, de rhodhalose : $\text{CoSO}^4 + 7\text{H}^2\text{O}$.

Le cobalt est un métal blanc, à reflets faiblement rougeâtres, plus brillant et plus blanc que le nickel; il est magnétique et très ductile. Il possède une pes. spéc. de 8,5. Il entre en fusion à une température élevée; il est peu altérable à l'air. Il se comporte, en présence des acides, comme le nickel.

Le cobalt est employé à la préparation de différents sels et, dans l'industrie, pour colorer en bleu les verres et les porcelaines.

Détermination qualitative des combinaisons du cobalt. L'oxyde cobalteux : CoO , est vert olive; l'hydrate : $\text{Co}(\text{OH})^2$, est rose rouge. Les sels cobalteux anhydres sont bleus; les sels hydratés sont d'un rouge cramoisi pâle; il en est de même des solutions étendues des sels cobalteux.

Les hydrates potassique et sodique produisent dans les solutions des sels cobalteux, un précipité bleu de sel cobalteux basique, qui se transforme par ébullition en hydrate cobalteux rose rouge : $\text{Co}(\text{H}^2\text{O})^2$. Quand on abandonne ce précipité à l'air pendant longtemps, il se transforme en hydrate cobaltoso-cobaltique vert olive.

L'ammoniaque ne précipite pas les solutions acides ni celles qui renferment des sels ammoniques; elle y produit seulement une coloration rouge, passant assez rapidement au brun.

En l'absence d'acide tartrique, de sucre, etc., les carbonates alcalins forment dans les solutions cobalteuses, un précipité fleur de pêche, de carbonate basique, peu soluble dans un excès du précipitant, mais soluble dans le carbonate ammonique.

Quand on traite une solution cobalteuse neutre et concentrée par le nitrite potassique en excès, puis par l'acide acétique, il se forme un précipité jaune, grumelleux-cristallin, de nitrite cobaltico-potassique : $\text{Co}^2(\text{NO}^2)^6 + 6\text{KNO}^2$, à peine soluble dans l'eau, insoluble dans les solutions des sels potassiques et dans l'alcool à 80 %. Les acides minéraux libres empêchent la précipitation de ce composé; on doit donc les écarter auparavant, soit au moyen de la soude, soit en traitant la liqueur par une quantité suffisante d'acétate sodique. La combinaison correspondante du nickel est soluble dans l'eau.

Le sulfide hydrique précipite les solutions neutres ou acétiques de cobalt, sous forme de sulfure noir. Le sulfure ammonique y forme le même précipité, qui est insoluble dans un excès du précipitant et dans l'hydrate potassique, peu soluble dans l'acide acétique et dans les acides sulfurique et nitrique dilués.

Le cyanure potassique forme un précipité brun clair de cyanure : $\text{Co}(\text{CN})^2$, qui se dissout dans un excès du précipitant, à l'état de cyanure cobaltoso-potassique : $\text{Co}(\text{CN})^2 + 2\text{KCN}$. L'acide chlorhydrique dilué précipite le cyanure cobalté de la liqueur précédente. Toutefois, si la solution cobalteuse renferme un acide libre, avant l'addition du cyanure potassique, si on la fait bouillir en présence de l'acide cyanhydrique que contient la liqueur, après qu'on y a introduit le cyanure et si l'on prolonge l'ébullition jusqu'à ce que toute odeur d'acide cyanhydrique ait disparu, on ne peut plus précipiter le cobalt par l'acide chlorhydrique dilué; il reste en solution, à l'état de cyanure cobaltico-potassique : $\text{Co}^2(\text{CN})^6 + 6\text{KCN}$.

Au chalumeau, les combinaisons du cobalt colorent en bleu intense la perle de sel phosphore et la perle de borax, aussi bien à la flamme d'oxydation qu'à la flamme de réduction.

Détermination quantitative. On dose le cobalt à l'état de métal ou à celui de sulfate cobalté.

Pour doser le cobalt à l'état métallique, on emploie l'un des procédés suivants : 1° on évapore la solution (qui ne doit renfermer ni acide sulfurique, ni alcali) dans un creuset de Rose taré, puis on calcine le résidu dans un courant d'hydrogène sec; on chauffe modérément d'abord, puis on élève graduellement la température jusqu'au rouge; on laisse refroidir dans un courant d'hydrogène et l'on pèse.

On emploie ce procédé, lorsque le sel de cobalt soumis à l'analyse est immédiatement réductible par l'hydrogène (chlorure, nitrate, carbonate cobalté).

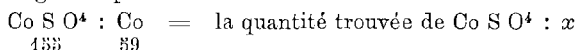
2° Lorsque le sel de cobalt est mélangé de substances organiques non volatiles, on le précipite d'abord à l'état d'hydrate cobalté, en traitant sa solution (dont on a chassé au besoin, par l'évaporation, un trop grand excès d'acide), par un léger excès d'hydrate potassique; on fait bouillir jusqu'à ce que le précipité soit devenu brun noir, on lave, par décantation, à l'eau bouillante, on jette sur le filtre, on achève de laver complètement, on dessèche, on introduit dans un creuset de Rose avec les cendres du filtre, on calcine dans le courant d'hydrogène et l'on pèse. Pour obtenir des résultats entièrement exacts, on doit dissoudre le cobalt dans l'acide nitrique; un résidu serait de la silice que l'on desséchait et que l'on déduirait. On doit ensuite traiter la solution nitrique par le chlorure et le carbonate ammonique; s'il se précipitait un peu d'alumine et d'oxyde ferrique, on en ferait également le décompte.

3° Pour précipiter le cobalt à l'état de sulfure, on ajoute à la solution, que l'on a introduite dans un petit matras, du chlorure ammonique, de l'ammoniaque et un très léger excès de sulfhydrate ammonique. On ajoute un peu d'eau pour remplir le matras, on bouche celui-ci et on l'abandonne au repos pendant 24

heures. On filtre et l'on traite le précipité de la même manière que le sulfure de nickel (voyez p. 304).

4° Enfin, on peut précipiter le cobalt à l'état de nitrite cobaltico-potassique de la façon suivante : on traite la solution assez concentrée du sel de cobalt par un excès d'hydrate potassique, puis, par une quantité d'acide acétique suffisante pour redissoudre le précipité qui s'est formé. On ajoute alors un léger excès d'une solution concentrée de nitrite potassique acidulée par l'acide acétique et l'on abandonne au repos pendant 24 heures. On recueille le précipité, on le lave avec une solution, dans 9 p. d'eau, de 1 p. d'acétate potassique et d'une petite quantité de nitrite potassique. On dessèche le précipité, on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique, après avoir ajouté les cendres du filtre, jusqu'à ce que tout soit dissous. On détermine le cobalt en le précipitant à l'état d'hydrate cobalteux de la manière décrite ci-dessus (voyez 2^o).

Pour doser le cobalt à l'état de sulfate, on le précipite à l'état de sulfure (voyez ci-dessus), puis on dissout le sulfure dans un léger excès d'acide sulfurique. On évapore à siccité et l'on calcine le résidu dans un creuset de platine, en élevant graduellement la température jusqu'au rouge sombre, et en maintenant cette température pendant 15 minutes. Il faut éviter de chauffer trop fortement, pour ne pas décomposer le sulfate. Si le produit calciné était noirci sur les bords, on ajouterait un peu d'acide sulfurique dilué et l'on calcinerait de nouveau, avec grande précaution :



433 59

Dosage du cobalt en présence du nickel. La solution renfermant les deux sels est fortement concentrée et, si elle renferme beaucoup d'acide libre, elle est neutralisée par l'hydrate potassique; on la traite ensuite par un léger excès d'une solution concentrée de nitrite potassique que l'on a acidulée par l'acide acétique et filtrée au besoin, puis on ajoute de l'acide acétique, en quantité suffisante pour obtenir une liqueur franchement acide. On laisse reposer pendant 24 heures dans un endroit chaud, puis on prélève une petite portion de la liqueur et l'on s'assure qu'elle ne précipite plus par le nitrite potassique. On filtre, on lave, etc., de la façon indiquée ci-dessus.

Quant à la liqueur filtrée qui renferme le nickel, on la fait bouillir avec un excès d'acide chlorhydrique, puis on la sursature par l'hydrate potassique. Le précipité qui se forme est de nouveau dissous dans l'acide chlorhydrique. Enfin, on précipite le nickel à l'état de sulfure et on achève les opérations de la façon indiquée à la p. 304.

Le procédé suivant donne de bons résultats, notamment lorsqu'il s'agit de doser de petites quantités de nickel en présence de grandes quantités de cobalt : la solution qui renferme les métaux, probablement à l'état de chlorures, est débarrassée, par l'évaporation ou par addition d'hydrate potassique, de la plus grande partie de l'acide libre qu'elle renferme; on ajoute alors du cyanure potassique pur, jusqu'à ce que le précipité qui s'est d'abord formé soit redissous, puis on dégage du chlore dans la liqueur, en ajoutant fréquemment de petites quantités d'hydrate potassique en solution, de façon que la liqueur possède finalement une forte réaction alcaline. Au lieu de chlore, on peut employer le brome. Après 1 heure de traitement, le nickel est précipité à l'état d'hydrate. On examine sur une prise d'essai, au moyen du brome ou du chlore, s'il ne reste plus de nickel en solution, puis on filtre et on lave l'hydrate au moyen d'eau bouillante. Comme il retient toujours un peu d'alcali, on doit le redissoudre dans l'acide chlorhydrique. On dose alors le nickel par l'un des procédés indiqués à la p. 304.

Le cobalt est resté dans la solution à l'état de cobaltocyanure de potassium. Connaissant le poids total des deux sels soumis à l'analyse, on peut doser le cobalt par différence. Si l'on voulait le doser directement, on ajouterait à la liqueur un excès d'acide chlorhydrique et on l'évaporerait à siccité; on reprendrait le résidu par un peu d'eau, on ajouterait un excès d'acide sulfurique, on évaporerait de

nouveau dans une capsule en platine et l'on chaufferait le résidu jusqu'à fusion. On reprendrait la masse fondue par l'eau, on en précipiterait le cobalt à l'état de sulfure, etc., de la façon indiquée ci-dessus.

Sels de cobalt.

Chlorure cobalteux : Co Cl^2 . Petits cristaux foliacés, bleus à l'état anhydre, mais devenant roses à l'air en absorbant de l'eau. Il cristallise de sa solution aqueuse en beaux cristaux rouges qui renferment 6 mol. d'eau : $\text{Co Cl}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$. La solution chlorhydrique de chlorure cobalteux est transformée par le chlore en chlorure cobaltique brun : Co^3Cl^6 . Par macération avec du carbonate barytique, tout le cobalt est précipité de cette dernière solution à l'état d'oxyde cobaltique (séparation d'avec le nickel).

Nitrate de cobalt : $\text{Co}(\text{NO}^3)^2 + 6\text{H}^2\text{O}$. Prismes rouges, microscopiques. Il sert de réactif, par voie sèche, au zinc, à l'alumine et à la magnésie.

Groupe du fer.

Ce groupe renferme quatre éléments : le fer : Fe, le manganèse : Mn, l'aluminium : Al et le chrome : Cr.

Dans leurs combinaisons, les métaux de ce groupe sont tantôt biatomiques, tantôt triatomiques. On peut les considérer comme des éléments tétratomiques dont la molécule se composerait de deux atomes réunis entre eux, dans une série de sels, par 2 atomicités, dans une autre série, par une seule atomicité :



L'aluminium est toujours triatomique.

Aluminium, Al = 27,4.

L'aluminium, découvert en 1827 par Wœhler, est un métal blanc d'étain, éclatant, ductile, d'une pes. spéc. de 2,7, entrant en fusion à 700°, inaltérable à l'air sec et à l'air humide; il ne s'oxyde pas, même lorsqu'on le fond à l'air libre, pourvu qu'il soit en masse compacte; par contre, l'aluminium très divisé brûle en donnant une lumière intense et en se transformant en alumine. L'acide chlorhydrique dissout rapidement l'aluminium, en dégageant de l'hydrogène et en formant du chlorure d'aluminium. L'acide nitrique concentré, les acides sulfuriques concentré et dilué, froids, ne l'attaquent pas; l'acide sulfurique chauffé donne du sulfate aluminique. L'acide acétique le dissout déjà à la température ordinaire. Les solutions d'hydrate potassique et sodique le dissolvent également en dégageant de l'hydrogène.

On obtient l'aluminium par différents procédés :

1° Par l'électrolyse du chlorure double d'aluminium et de sodium : $Al^2Cl^6 + 2NaCl$.

2° En faisant réagir le sodium métallique sur ce chlorure.

3° Par l'action du zinc sur ce même sel, etc.

Détermination qualitative des combinaisons de l'aluminium. Les sels aluminiques sont incolores lorsque l'acide qui entre dans leur composition est incolore; ils se décomposent par la chaleur lorsque leur acide est volatil; ils se dissolvent dans l'eau, avec ou sans le concours des acides. Les sels solubles possèdent une réaction acide.

Les hydrates potassique et sodique produisent, dans les solutions des sels aluminiques, un précipité blanc, gélatineux, de sel basique, soluble dans un excès du précipitant. Lorsqu'on neutralise par l'acide chlorhydrique, la solution alcaline obtenue, puis qu'on la traite par le carbonate ammonique, l'aluminium est précipité à l'état d'hydrate : $Al^2(OH)^6$.

La solution aluminique alcaline se trouble quand on y fait passer un courant d'anhydride carbonique; l'ébullition et le sulfide hydrique ne lui font pas subir de modification. L'ammoniaque, le carbonate ammonique et le sulfhydrate ammonique précipitent l'aluminium à l'état d'hydrate, très peu soluble dans un excès d'ammoniaque—distinction d'avec le zinc—. L'hydrate aluminique est insoluble dans le chlorure ammonique—distinction d'avec la magnésie—. La présence de l'acide tartrique ainsi que celle d'autres substances organiques empêchent la précipitation de l'alumine par les bases alcalines.

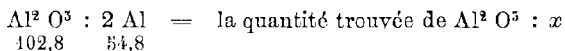
Les carbonates potassique et sodique provoquent, dans les solutions aluminiques, l'apparition d'un précipité d'hydrate aluminique ou de sel basique.

Chauffés à la flamme du chalumeau, les sels aluminiques donnent une masse blanche, infusible, qui prend une coloration bleue lorsqu'on la mouille de chlorure de cobalt en solution et qu'on la chauffe de nouveau.

Détermination quantitative. L'alumine se dose ordinairement à l'état d'oxyde : Al^2O^3 ; la solution aluminique est précipitée par l'ammoniaque ou le carbonate ammonique; on fait déposer, on filtre le liquide surnageant, on ajoute de l'eau bouillante au précipité, et finalement on le recueille sur un filtre; on le dessèche, on l'incinère fortement et on le pèse comme oxyde aluminique : Al^2O^3 .

Si la liqueur dans laquelle on a opéré la précipitation était trop ammoniacale, on devrait la chauffer légèrement, jusqu'à ce qu'elle ne dégage plus d'odeur d'ammoniaque.

Si la solution aluminique renfermait trop de sels alcalins, il serait nécessaire, pour les écarter, de dissoudre le précipité d'alumine dans l'acide chlorhydrique, après un lavage soigneux, puis de précipiter de nouveau par l'ammoniaque, comme il a été dit plus haut :



Chlorure aluminique, *Aluminium chloratum* : Al^2Cl^6 . On obtient le chlorure aluminique anhydre en faisant réagir le chlore sur l'aluminium, ou en calcinant un mélange d'alumine et de charbon, soumis à l'action d'un courant continu de chlore sec. C'est une masse cristalline, blanche, hygroscopique, qui ne renferme pas d'eau de cristallisation. Quand on traite l'hydrate aluminique par l'acide chlorhydrique dilué et que l'on évapore, on peut obtenir des cristaux déliquescents de la formule : $Al^2Cl^6 + 12H^2O$.

Solution de chlorure aluminique. *Liquor aluminii chlorati*. — C'est une solution plus ou moins pure, renfermant environ 10 % de chlorure aluminique anhydre et que l'on emploie, étendue d'eau, à l'extérieur, en compresses. On la prépare en mélangeant une solution de 100 g. de sulfate aluminique brut avec une solution de 100 g. de chlorure barytique. On filtre, pour séparer le sulfate

barytique qui s'est formé, puis on dilue le liquide filtré jusqu'à ce que son poids comporte 400 g.

Oxyde aluminique, *Alumina oxydata* : Al^2O^3 . L'oxyde aluminique se rencontre à l'état naturel; c'est le corindon. Ce minéral forme des cristaux hexagonaux; ses variétés colorées ont reçu les noms de rubis, de saphir, de topaze, d'améthyste. Les corindons sans valeur sont réduits en une poudre grossière qui constitue l'émeri du commerce (*lapis smiridis*).

L'oxyde aluminique cristallisé se distingue par sa grande dureté, qui se rapproche de celle du diamant. L'Asie Mineure et l'île de Naxos renferment des roches entières que l'on exploite comme émeri.

On prépare artificiellement du corindon, en chauffant pendant longtemps au rouge vif un mélange d'alumine et d'oxyde de plomb; par une petite addition de dichromate potassique, on obtient du rubis artificiel; par addition d'oxyde de cobalt, on obtient le saphir.

L'oxyde aluminique cristallisé, et l'oxyde amorphe qui a été fortement incinéré, montrent une résistance remarquable à l'attaque par les acides; on ne peut les dissoudre qu'en les fondant avec de l'hydrate potassique, ou en les chauffant, en tube scellé, avec l'acide sulfurique concentré.

Hydrate aluminique, $\text{Al}^2(\text{OH})^6$.

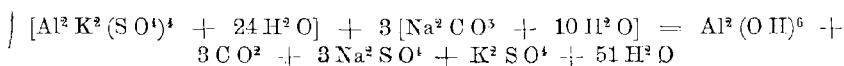
Alumine.

Alumina hydrata, alumina hydrica.

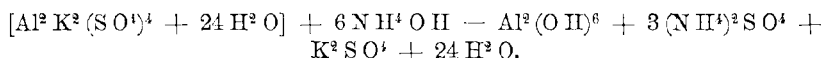
L'alumine a été distinguée pour la première fois de la chaux, par Marggraf, en 1774. Elle n'existe guère dans la nature qu'à l'état d'hydrargillite, un minéral rare de l'Oural et du Brésil; mais ses combinaisons sont très abondantes. Unie à l'acide sulfurique, elle constitue l'aluminite : $(\text{AlO})^2\text{SO}^4 + 9\text{H}^2\text{O}$.; l'alunite : $\text{Al}^2\text{K}^2(\text{SO}^4)^4 + 2\text{Al}^2(\text{OH})^6$; l'alun de plume : $\text{Al}^2(\text{SO}^4)^3 + 18\text{H}^2\text{O}$. En combinaison avec l'acide phosphorique, elle forme la wawellite : $2\text{Al}^2(\text{PO}^4)^2 + \text{Al}^2(\text{OH})^6 + 9\text{H}^2\text{O}$; la gibbsite : $\text{Al}^2(\text{PO}^4)^2 + 8\text{H}^2\text{O}$; enfin, la cryolithe est un fluorure d'aluminium et de sodium : $\text{Al}^2\text{Fl}^6 + 6\text{NaFl}$.

À l'état de silicate, on rencontre l'alumine en quantités immenses. Les phyllades des terrains anciens, les feldspaths, les schistes et les argiles qui proviennent de leur décomposition, sont en grande partie composés de silicate d'alumine. Dans le règne végétal, quelques cryptogames seulement en renferment (lycopodiacées). L'alumine n'existe pas à l'état normal dans l'organisme animal.

Préparation. — Deux solutions bouillantes filtrées, l'une de 10 p. d'alun dans 150 p. d'eau distillée, l'autre de 12 p. de carbonate sodique cristallisé dans 100 p. d'eau, sont mélangées graduellement l'une avec l'autre; on continue à chauffer le mélange, pour favoriser le dégagement de l'anhydride carbonique, puis on ajoute 100 nouvelles p. d'eau distillée bouillante. On abandonne au repos pendant une demi-journée, puis on décante la liqueur limpide qui surnage le précipité. Celui-ci est agité avec 150 p. d'eau distillée bouillante; on décante de nouveau, après déposition; finalement, on jette le précipité sur un filtre et on le lave, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus qu'une opalisation insignifiante par le chlorure barytique. Le précipité est recueilli, divisé, desséché et pulvérisé :



Il est très difficile d'enlever à l'alumine ainsi précipitée les dernières traces des sels alcalins qu'elle a retenus. Le lavage est beaucoup plus rapide lorsque l'hydrate aluminique a été précipité de l'alun par l'ammoniaque liquide en excès :



Dans l'industrie, on obtient l'alumine comme produit accessoire de la préparation de la soude au moyen de la cryolithe. On décompose l'aluminate sodique : $\text{Al}^3 (\text{O Na})^6$, par un courant d'anhydride carbonique; l'alumine est précipitée.

Propriétés. — L'alumine constitue une masse blanche, friable, légère, inodore et insipide, insoluble dans l'eau, soluble sans effervescence dans les acides, également soluble dans la potasse. Fraîchement précipitée par l'ammoniaque, elle renferme 2 molécules d'eau; desséchée à 100°, elle est anhydre et répond à la formule : $\text{Al}^3 (\text{O H})^6$. Au delà de 130°, l'hydrate aluminique abandonne de l'eau, et vers 300°, il se transforme en une combinaison ayant la formule : $\text{Al}^2 \text{O}^2 (\text{O H})^2 = \text{Al}^2 \text{O}^3 + \text{H}^2 \text{O}$. Au rouge, il se décompose entièrement en eau et oxyde aluminique. Lorsqu'on le dissout dans l'hydrate potassique et qu'on abandonne la solution au repos, elle finit par déposer de petits cristaux analogues à l'hydrargillite. L'alumine, fraîchement précipitée, se dissout facilement dans les acides; elle présente, au contraire, une certaine résistance à leur action dissolvante, lorsqu'elle a été desséchée à 100°. Lorsqu'on la conserve longtemps sous l'eau, à la température ordinaire, elle finit par perdre peu à peu sa solubilité dans les acides et dans les alcalis.

L'alumine possède à un haut degré la propriété de précipiter les matières colorantes des solutions qui les contiennent, en formant des combinaisons insolubles, auxquelles on a donné le nom de laques. C'est sur cette propriété que repose l'emploi de l'alumine comme mordant et pour la préparation de différentes couleurs (carmin, etc.).

Essai. — L'alumine doit se montrer indifférente aux papiers réactifs mouillés. Traitée par l'eau à la température de l'ébullition et filtrée, elle donne un liquide à réaction neutre, qui doit se volatiliser sans laisser de résidu.

L'alumine doit se dissoudre complètement dans l'acide chlorhydrique. On emploie, pour faire cet essai, le résidu de l'essai précédent; la partie insoluble pourrait être de la silice.

La solution chlorhydrique d'alumine, traitée par le chlorure barytique, ne doit pas donner de précipité — absence de sulfates —. Elle ne doit pas non plus se troubler par addition d'acide sulfurique dilué — absence de sels barytiques —.

L'alumine doit se dissoudre complètement dans la soude — absence de combinaisons magnésiques, d'alumine trop fortement desséchée —; la solution alcaline ainsi obtenue ne doit pas être modifiée par l'addition de sulfhydrate ammoniac — absence de zinc, de fer, de métaux —.

Potasse, soude. La solution chlorhydrique de l'alumine est chauffée, traitée

par le carbonate ammonique en léger excès et filtrée. Le liquide est évaporé à siccité et incinéré. Il ne doit pas laisser de résidu, ou du moins, le résidu doit être insignifiant.

Usages. — L'alumine a été jadis employée comme absorbant et astringent léger. On l'a prescrite, en Amérique, contre le choléra asiatique.

Hydrate aluminique soluble. On peut obtenir une modification colloïde soluble dans l'eau, de l'alumine, en soumettant à la dialyse une solution saturée d'hydrate aluminique dans du chlorure aluminique, exactement de la façon dont on obtient l'hydrate ferrique dialysé.

Sulfate aluminique, *Alumina sulfurica* : $Al^3(SO^4)^3 + 18H^2O$. Le sulfate aluminique cristallisé forme de petites écailles blanches, minces, nacrées, qui se dissolvent dans l'eau, en donnant une solution à réaction acide, à saveur d'abord douceâtre, ensuite styptique, âcre. Quand on le chauffe, il perd d'abord son eau de cristallisation en formant une masse poreuse; au rouge, il dégage de l'anhydride sulfurique, en laissant un résidu d'oxyde aluminique. Lorsqu'on le traite par une quantité d'ammoniaque insuffisante pour en précipiter l'oxyde, il forme des sels basiques, insolubles dans l'eau.

On obtient le sulfate d'alumine en traitant l'alumine par une quantité convenable d'acide sulfurique. Dans l'industrie, on traite les kaolins (silicates d'alumine), aussi exempts de fer que possible, par l'acide sulfurique concentré.

Le sulfate d'alumine ne doit pas se colorer en bleu par le ferro cyanure potassique — absence de fer —. Sa solution ne doit pas se troubler par le nitrate d'argent — absence de chlorure —.

Le sulfate aluminique est parfois employé comme astringent plus léger que l'alun.

On prépare une solution de sulfate aluminique basique, en dissolvant dans 150 g. de sulfate aluminique, en solution aqueuse, le précipité d'alumine obtenu en traitant 100 g. de sulfate aluminique, par un excès d'ammoniaque. On chauffe et l'on étend d'eau, de façon à obtenir 1500 g. de liqueur.

On l'emploie comme astringent plus léger encore, après dilution dans 10 p. d'eau.

Sulfate aluminico-potassique, $Al^3K^2(SO^4)^4 + 24H^2O = 948,8$.

Alun.

Alumina kali sulfuricum, sulphas aluminico-kalicus, alumen, alumen crudum.

Historique. — Les anciens employaient un alun plus ou moins pur à la teinturerie et au tannage. Leur alun provenait de l'alunite, qui existe en assez notable quantité, dans l'Asie-Mineure et dans les îles Lipari. Geber connaissait l'alun; il sut le purifier par cristallisation et le déshydrater par la calcination. Marggraf, au siècle dernier, découvrit dans l'alun une base qu'il identifia avec l'alumine; il reconnut également que le sulfate d'alumine ne fournissait pas de cristaux d'alun, à moins qu'on ne l'additionnât de carbonate potassique. Chaptal et Vauquelin (1797) déterminèrent sa composition.

État naturel. — L'alun existe en petites quantités au voisinage de certains volcans; les contrées volcaniques renferment un alun basique, l'alunite, que l'on rencontre plus souvent que le précédent.

Production. — 1° On retire un peu d'alun du sulfate aluminico-potassique naturel, au voisinage des volcans de l'Italie méridionale; toute la manipulation se résume en un lavage du minéral naturel. Le produit ainsi obtenu porte le nom d'alun de Naples.

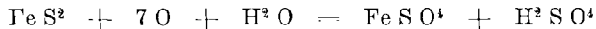
2° On obtient une quantité d'alun plus considérable au moyen de l'alunite, à Tolfa, près de Civita-Vecchia, à Montioni en Toscane, à Tokay en Hongrie, dans différentes îles de l'Archipel grec et en Auvergne. Le procédé d'extraction consiste à chauffer pendant longtemps l'alunite à la température d'environ 500°; elle dégage de l'eau et se décompose en alun et en oxyde aluminique :



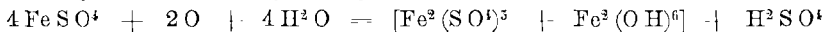
Il faut éviter de chauffer trop fortement, pour ne pas décomposer le sulfate aluminico-potassique. On reprend le résidu de la calcination par l'eau, on clarifie la liqueur par déposition, puis on l'évapore à cristallisation.

Le produit ainsi obtenu arrive dans le commerce sous le nom d'alun de Rome ou alun cubique; comme ce dernier nom l'indique, il est souvent cristallisé en cubes; il est aussi fréquemment altéré par de l'oxyde ferrique, qui lui donne une coloration rosée.

3° La plus grande partie de l'alun du commerce est préparée au moyen des schistes alumineux ou des lignites alumineux. Ces derniers constituent une argile ligniteuse, renfermant de la pyrite et parfois aussi du soufre; les schistes ont une composition analogue, mais les constituants y sont en proportion différente, et la nature de la roche est beaucoup plus compacte. Les lignites alumineux, disposés en amas lâches, peu tassés, sont abandonnés pendant longtemps à l'air. Sous l'influence de l'oxygène de l'air, la pyrite se transforme en sulfate ferreux et acide sulfurique :

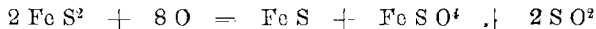


A la longue, la quantité d'acide sulfurique formée est encore augmentée, par le fait qu'une partie du sulfate ferreux s'oxyde en se transformant en acide sulfurique et sulfate ferrique basique :



L'acide sulfurique mis en liberté, réagissant sur le silicate d'alumine, forme du sulfate aluminique en mettant de l'acide silicique en liberté.

Le schiste alumineux est ordinairement grillé au contact de l'air, puis imprégné d'eau et abandonné à l'air libre. Sous l'influence de la chaleur, la pyrite du schiste est transformée en monosulfure de fer; en même temps, il se forme du sulfate ferreux et de l'anhydride sulfureux :



Le sulfate ferreux se décompose, comme il est dit plus haut, en acide sulfurique et sulfate ferrique basique. L'anhydride sulfureux réagissant sur l'argile, en présence de l'oxygène, forme du sulfate aluminique; l'acide sulfurique en donne également.

Le produit qui provient des différentes opérations ci-dessus se compose d'un mélange de sulfate aluminique, de sulfate ferreux et de sulfate ferrique basique; ce dernier reste à l'état insoluble lorsqu'on traite la masse par l'eau. Les deux premiers entrent en solution. On évapore la liqueur jusqu'à ce qu'elle possède une pes. spéc. de 1,4; on fait cristalliser aussi complètement que possible le sulfate ferreux et on le sépare, puis on introduit dans la liqueur, qui renferme surtout du sulfate d'alumine, du sulfate potassique impur, tel que celui que l'on obtient comme produit accessoire dans la préparation des acides chlorhydrique et nitrique. On laisse refroidir la solution, en agitant continuellement; on obtient de cette façon le sulfate aluminico-potassique, sous forme d'une poudre cristalline que l'on égoutte, qu'on lave et qu'on dissout dans l'eau chaude pour en obtenir des cristaux.

Propriétés. — Le sulfate aluminico-potassique cristallise en octaèdres réguliers, dont les arêtes sont souvent remplacées par les faces des cubes. La forme cubique se présente surtout lorsque les cristaux se sont formés, à basse température, dans une solution alcaline, ainsi que cela a lieu dans la préparation de l'alun de Rome. On obtient encore la forme cubique lorsqu'on ajoute à une solution d'alun, saturée à 40°, de l'hydrate potassique, de façon à ce qu'il ne se forme pas de précipité persistant. La pes. spéc. des cristaux d'alun est de 1,724. L'alun se dissout dans 8 p. d'eau à la température ordinaire et dans moins de 1/2 p. d'eau bouillante, en donnant une solution à réaction acide, à saveur âcre, astringente. Il est insoluble dans l'alcool, ainsi que dans une solution concentrée de sulfate aluminique. Il entre en fusion aqueuse vers 92°. Lorsqu'on le chauffe pendant longtemps à 100°, il abandonne complètement son eau de cristallisation; lorsqu'on le chauffe brusquement à une température plus élevée, il se boursouffle et se transforme en alun calciné. Au rouge blanc, il dégage de l'anhydride sulfurique, de l'acide sulfurique et de l'oxygène, en abandonnant un résidu d'alumine et de sulfate potassique.

Essai. — Le sulfate aluminico-potassique doit se dissoudre dans 8—10 p. d'eau à la température moyenne, en donnant une solution limpide, à réaction acide; s'il se dissolvait dans une quantité d'eau moins considérable, il serait probablement altéré par de l'alun ammoniacal ou sodique. La solution aqueuse, traitée par l'hydrate sodique, donne un précipité qui se dissout dans un excès du précipitant. Cette solution ne doit pas être modifiée par le sulfide hydrique — absence de métaux —. Le ferrocyanure potassique ne doit y produire qu'une très légère coloration bleue, se manifestant après quelque temps; le sulfocyanate potassique ne doit donner qu'une faible coloration rosée — absence de fer —. On traite une partie de la solution aqueuse de l'alun par une quantité suffisante de solution d'hydrate sodique pour que le précipité d'alumine, d'abord formé, soit redissous; il ne doit pas se dégager d'odeur d'ammoniacale. Si le précipité, d'abord formé par la soude, ne se dissolvait pas entièrement dans un excès de ce réactif, ce serait un indice de magnésie. Une addition de sulfide hydrique à la liqueur alcaline ne doit pas provoquer l'apparition d'un précipité ou d'une coloration — absence de fer, de nickel, de manganèse, de plomb, etc. —.

Usages. — A l'intérieur, on emploie l'alun comme astringent, à la dose de : 0,05—0,1—0,5 g. Dans la colique de plomb, on le donne à la dose de 2 g. de 4—5 fois par jour. Il peut être toxique à la dose de 20—30 g. A l'extérieur, on l'emploie en gargarismes, en injections, en collyres. Enfin, on s'en sert, dans l'industrie, comme mordant pour l'impression des cotons.

L'alun entre dans la composition de la pierre divine, *lapis divinus*, et dans celle de l'alun au sang dragon, etc.

Alun calciné.

Alumen ustum, alumen calcinatum.

On obtient l'alun calciné en chauffant l'alun cristallisé dans des vases en terre peu profonds et non vernissés, qui ne doivent être remplis qu'au cinquième environ. On chauffe modérément d'abord, puis on augmente la température jusqu'à ce qu'elle atteigne 160° environ. L'opération est terminée lorsque la masse saline est devenue blanche, poreuse, boursoufflée, et qu'elle a perdu 45 % environ de son poids primitif.

L'alun calciné se présente sous forme de fragments irréguliers, poreux, spongieux, légers, friables, de couleur blanche, presque entièrement solubles dans l'eau, d'une saveur d'abord peu styptique. La solution aqueuse possède les propriétés chimiques et organoleptiques de l'alun cristallisé.

Essai. — L'alun calciné, finement pulvérisé, doit se dissoudre dans la solution d'hydrate sodique en produisant une liqueur limpide qui donne un abondant précipité, lorsqu'on l'additionne de chlorure ammoniacal.

1 g. du produit pulvérisé, arrosé de 20 g. d'eau distillée et abandonné à la digestion pendant 12 heures, au bain-marie, doit fournir une solution limpide, ou, tout au moins, une liqueur qui, par agitation, ne se trouble que très légèrement. Lorsque le produit a été chauffé trop fortement, ou qu'il a été préparé au moyen d'un alun ammoniacal, il ne se dissout plus entièrement dans l'eau (formation de sulfate basique).

Usages. — Ils sont analogues à ceux de l'alun cristallisé.

Le sulfate aluminico-potassique peut être considéré comme le type de toute une série de composés, constitués de la même façon que lui, mais dans lesquels le sulfate potassique est remplacé par différents sulfates alcalins : sulfates de sodium, d'ammonium, de rubidium, de cæsium. Tous les aluns ainsi formés possèdent la même forme cristalline et renferment 24 molécules d'eau.

De même, le sulfate aluminique peut être remplacé dans l'alun par les différents sulfates du groupe du fer : sulfates de fer, de chrome, de manganèse. Les composés ainsi obtenus ont la même forme cristalline que les précédents et renferment, comme eux, 24 molécules d'eau; on les nomme alun de fer, alun de chrome, alun de manganèse; ils se distinguent des premiers en ce qu'ils sont colorés.

Enfin, le sulfate potassique des derniers aluns que nous venons de citer, peut être lui-même substitué par un autre sulfate alcalin; on obtient de cette façon l'alun de fer et d'ammoniaque, l'alun de chrome et d'ammoniaque, etc.

Silicates d'alumine.

Les silicates d'alumine hydratés sont très répandus dans la nature. A l'état plus ou moins pur, ils constituent le kaolin, le china clay,

la terre à porcelaine, les argiles. On employait autrefois en pharmacie sous le nom de bol blanc, *bolus alba*, une argile plastique renfermant de petites quantités de carbonate calcaïque, et sous celui de bol rouge, *bolus rubra*, et de bol d'arménie, *bolus armena*, une argile renfermant de l'oxyde ferrique. La terre de Sienne et la terre d'Ombre sont également des silicates d'alumine colorés par le fer.

On désigne sous le nom d'outremer, outremer artificiel, un produit vert, bleu ou vert bleuâtre, difficilement fusible, que le commerce fournit à l'état pulvérulent. L'acide chlorhydrique décompose l'outremer en dégageant du sulfure hydrique, et une odeur irritante, analogue à celle que donnent les polysulfures alcalins lorsqu'on les traite par l'acide chlorhydrique. On obtient l'outremer en chauffant un mélange intime d'argile pure, de charbon, de soufre et de carbonate sodique; le produit obtenu est vert; pour le transformer en bleu d'outremer, on le calcine légèrement au contact de l'air, après l'avoir mélangé de soufre. La composition exacte de l'outremer est encore inconnue. Il renferme surtout du silicate aluminique, du sulfure et du polysulfure sodique.

La faïence est de l'argile plastique qui a subi l'action du feu. Lorsqu'on ajoute à l'argile, du quartz, du feldspath, du sulfate calcaïque, etc., on obtient un produit transparent, qui est la porcelaine.

Chrome, Cr = 52,4.

Vauquelin découvrit le chrome en 1797, dans la crocoïse ou chromate de plomb, que l'on rencontre à l'état naturel en Sibérie. Il lui donna le nom de chrome (*χρῶμα*, couleur), en raison de la propriété qu'il possède de former des composés colorés.

Les principaux minéraux du chrome sont : le sidérochrome : $\text{FeCr}^2\text{O}^4 = \text{FeO} \cdot \text{Cr}^2\text{O}^3$ (fer chromé), qui se rencontre en Pensylvanie, en Norvège, dans l'Oural, la Nouvelle Calédonie, etc.; la crocoïse : PbCrO^4 ; la vauquelinite, la mélanochroïte, etc.

Le béryl, l'émeraude, la serpentine, doivent leur coloration à de petites quantités de chrome.

Production. — On obtient le chrome en réduisant l'oxyde par le charbon de sucre, ou bien encore en chauffant dans un creuset un mélange de 1 p. de chlorure de chrome, de 2 p. de chlorure de potassium et de sodium à équivalents égaux et 2 p. de zinc métallique. Après refroidissement, on traite le culot par l'acide nitrique étendu, qui dissout le zinc et laisse les cristaux de chrome (Woehler).

Propriétés. — Le chrome métallique se présente sous forme de poudre grise, cristalline, en partie composée de petits rhomboédres microscopiques. Sa pes. spéc. est de 6,8; il n'est pas magnétique; au contact de l'air, il ne s'oxyde que très lentement, même quand on le chauffe au rouge. L'acide chlorhydrique le dissout, de même que l'acide sulfurique dilué et chaud. L'acide nitrique, même concentré et bouillant, est sans action sur lui.

Détermination qualitative des combinaisons du chrome. L'oxyde chromique : Cr^2O^3 , est une poudre verte; son hydrate est une poudre d'un vert gris, bleuâtre. Les sels de chrome ont une couleur verte ou violette.

La potasse et la soude forment dans les solutions des sels chromiques, un précipité vert bleu d'hydrate chromique qui se dissout dans un excès du précipitant, en donnant une liqueur d'un vert émeraude. Quand on chauffe cette liqueur pendant un certain temps, à l'ébullition, l'oxyde de chrome en est entièrement précipité et la coloration émeraude disparaît. Il en est de même lorsqu'on ajoute du chlorure ammonique à la solution alcaline.

L'ammoniaque, ajoutée aux solutions vertes des sels de chrome, en précipite l'hydrate vert gris, soluble, en vert, dans les acides. Dans les dissolutions violettes, le même réactif provoque la formation d'un hydrate bleu gris, soluble, en violet, dans les acides. Ces précipitations sont plus ou moins contrariées par les acides tartrique, citrique, oxalique, le sucre, etc.

Le sulhydrate ammonique forme dans les solutions des sels chromiques, un précipité vert bleuâtre d'hydrate chromique.

On décèle facilement la présence du chrome en fondant le composé qui le renferme, dans un creuset en porcelaine, avec un peu de carbonate et de nitrate potassique. On obtient un culot jaune de chromate alcalin, que l'on extrait par l'eau, on filtre la liqueur et on la soumet aux différentes réactions de l'acide chromique, après l'avoir neutralisée par l'acide acétique.

La perle de sel de phosphore est colorée en vert par les combinaisons de chrome, à la flamme de réduction comme à celle d'oxydation. La perle de borax n'est colorée en vert qu'à la flamme de réduction (borate de chrome); à la flamme d'oxydation, elle se colore en jaune, par suite de la formation de chromate sodique.

Détermination quantitative. On dose généralement le chrome à l'état d'oxyde : Cr^2O^3 . Lorsqu'il existe à l'état chromique, on traite sa solution diluée froide, par un léger excès d'ammoniaque (l'hydrate chromique est un peu soluble dans un grand excès d'ammoniaque). On laisse déposer, on filtre, on lave le précipité, on le dessèche, on le calcine et on le pèse :

$$\begin{array}{r} \text{Cr}^2\text{O}^3 : 2 \text{Cr} = \text{la quantité trouvée de } \text{Cr}^2\text{O}^3 : x \\ 452,8 \quad 404,8 \end{array}$$

Si le chrome existait à l'état d'acide chromique dans la matière soumise à l'analyse, on transformerait l'acide en oxyde de chrome, en faisant bouillir sa solution avec de l'acide chlorhydrique et de l'alcool. On chasserait l'alcool, on laverait l'oxyde et on le calcinerait de la façon décrite ci-dessus.

Combinaisons du chrome avec les métalloïdes.

Chlorure chromeux : CrCl^2 . C'est une masse blanche, cristalline, que l'on obtient en faisant arriver un courant d'hydrogène sur du chlorure chromique chauffé. Il se dissout en bleu dans l'eau; sa solution attire fortement l'oxygène de l'air et devient verte par suite de la formation d'oxychlorure de chrome : CrOCl^2 .

Chlorure chromique : Cr^2Cl^6 . Anhydre, il forme de magnifiques lamelles brillantes, rose fleur de pêche, qui sont insolubles dans l'eau, pour le sel tout à fait pur, mais qui se dissolvent rapidement en donnant une solution verte, quand on ajoute une trace du chlorure chromeux. Il existe en solution dans le liquide que l'on obtient comme résidu de la préparation du chlore par le dichromate potassique. Quand on évapore lentement sa solution aqueuse, il forme des cristaux verts très solubles : $\text{Cr}^2\text{Cl}^6 + 12\text{H}^2\text{O}$.

Le chrome forme avec l'oxygène différentes combinaisons. Les suivantes sont bien connues :

Oxyde chromeux	Cr O
Oxyde chromique	Cr^2O^3
Anhydride chromique	Cr O^5

Outre ces composés, les suivants paraissent encore exister :

Superoxyde, chromate de chrome : $\text{Cr}^{\text{v}}\text{O}^6$;

Oxyde chromoso-chromique : $\text{Cr}^{\text{v}}\text{O}^4$, répondant à l'oxyde ferroso-ferrique;

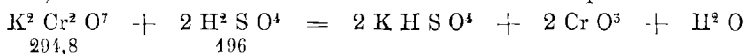
Anhydride perchromique : $\text{Cr}^{\text{vi}}\text{O}^7$, répondant à l'anhydride permanganique.

Anhydride chromique, $\text{CrO}_3 = 100,4$.

Acide chromique.

Acidum chromicum.

Préparation. — 1° Le codex français de 1866 préparait l'anhydride chromique en dissolvant, à la chaleur du bain-marie, 1 p. de dichromate potassique dans 10 p. d'eau et en ajoutant à cette solution encore chaude 20 p. d'acide sulfurique concentré. Le mélange, abandonné pendant 24 heures dans un endroit dont la température n'est pas trop basse, donne de beaux cristaux aciculaires d'anhydride chromique. Ces cristaux recueillis, égoutés et séchés sur une brique poreuse, sont introduits dans un flacon à fermeture hermétique :

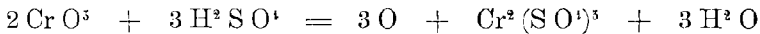


D'après la formule ci-dessus, il suffirait d'employer moins de 1 p. d'acide sulfurique concentré, pour décomposer 1 p. de dichromate potassique; et en effet, lorsqu'on traite une solution de dichromate potassique par de l'acide sulfurique, dans le rapport indiqué par la formule, il se forme de l'acide chromique, mais ce dernier est très soluble et ne cristallise pas. L'énorme excès d'acide sulfurique ajouté par le codex, avait pour but de retenir fortement l'eau et de forcer ainsi l'anhydride chromique à se déposer.

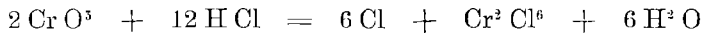
2° On évite l'emploi du grand excès d'acide sulfurique en opérant de la façon suivante : 300 g. de dichromate potassique sont dissous dans 500 c.c. d'eau et 420 c.c. d'acide sulfurique concentré; on chauffe pour favoriser la solution, puis on laisse refroidir. Après 10—12 heures, on décante la liqueur du sulfate acide de potassium qui a cristallisé, on la chauffe jusqu'à la température de 80°—90° et on y ajoute encore 150 c.c. d'acide sulfurique concentré puis, peu à peu, de l'eau, en quantité suffisante pour que l'anhydride chromique qui s'est séparé se dissolve de nouveau. On évapore ensuite la solution jusqu'à pellicule et on l'abandonne au refroidissement. Après 12—24 heures, la plus grande partie de l'anhydride chromique a cristallisé. Par évaporation des eaux-mères, on peut obtenir de nouvelles quantités de cristaux. L'anhydride chromique ainsi obtenu est égoutté dans un entonnoir et séché sur des briques poreuses. On peut le débarrasser complètement de l'acide sulfurique qui y adhère, en le dissolvant dans aussi peu d'eau que possible, en ajoutant un peu de chromate barytique, en filtrant et en évaporant la liqueur, à la température d'environ 65°.

Propriétés. — L'anhydride chromique se présente sous forme de cristaux aciculaires, prismatiques, brillants, rouge cramoisi, d'une pes. spcc. de 2,8; ils se dissolvent dans l'eau et dans l'alcool, en donnant une solution rouge orangé, à réaction fortement acide, à saveur âcre et acide. Cette solution renferme l'acide chromique : H^2CrO_4 , que l'on ne connaît pas à l'état de liberté. L'acide acétique glacial et le benzol dissolvent de grandes quantités d'anhydride chromique; la plupart des autres dissolvants sont attaqués par lui, avec réduction

d'oxyde de chrome. L'acide sulfurique et l'acide nitrique concentré dissolvent aussi de grandes quantités d'anhydride chromique. Lorsqu'on ajoute à une solution de cet anhydride dans l'acide sulfurique concentré, de l'eau, par très petites portions, on arrive à un degré de concentration tel que presque tout l'anhydride en solution est précipité; il se redissout par une addition d'eau plus considérable. Cette concentration répond à un acide sulfurique tout à fait concentré, mélangé avec 16—17 % d'eau. Lorsqu'on chauffe l'anhydride chromique avec de l'acide sulfurique concentré, il se dégage de l'oxygène et il se forme du sulfate chromique :

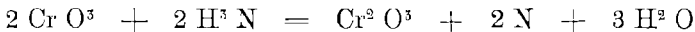


L'acide chlorhydrique concentré dégage du chlore en formant du chlorure chromique :



L'anhydride chromique entre en fusion à 190° environ; au delà de 250°, il dégage de l'oxygène en se transformant d'abord en chromate de chrome : $\text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{Cr}_2\text{O}_5 \cdot \text{CrO}_3$; ce dernier se décompose, à une température plus élevée, en se transformant en oxyde chromique : Cr_2O_3 .

L'anhydride chromique est un oxydant énergique; la plupart des substances organiques le réduisent à l'état d'oxyde de chrome, en se décomposant elles-mêmes (alcool, acides oxalique et tartrique, sucre, etc.). Ses solutions ne peuvent être filtrées à travers le papier. Il transforme les sels au minimum en sels au maximum. L'ammoniaque gazeuse, en contact avec l'anhydride chromique sec, se décompose également :



Essai. — La solution aqueuse (1 : 20) d'anhydride chromique, fortement acidulée par l'acide chlorhydrique et traitée par le chlorure barytique, ne doit donner qu'un léger trouble, et non pas un précipité instantané de sulfate barytique—absence de quantités trop considérables d'acide sulfurique—.

Pour constater la présence du dichromate potassique, on calcine l'anhydride chromique dans un creuset en porcelaine ou en platine et l'on extrait le résidu par l'eau bouillante. La solution filtrée serait colorée en jaune si l'acide avait renfermé du dichromate.

Usages. — On emploie l'acide chromique comme antiseptique et comme caustique. En solution concentrée, il noircit la peau et la détruit. Il coagule fortement les substances albuminoïdes; aussi, son meilleur contrepoison est-il l'albumine ou le lait. On l'emploie au durcissement des préparations anatomiques.

Caractères de l'anhydride chromique et des chromates. La solution aqueuse, diluée, d'anhydride chromique, traitée par une solution diluée d'eau oxygénée, prend une belle coloration bleue, par suite de la formation probable d'un acide perchromique correspondant à l'acide permanganéux. La solution, agitée avec de l'éther, abandonnée à ce dissolvant sa coloration bleue.

On reconnaît encore de petites quantités d'acide chromique en faisant arriver

à la surface des liquides qui le renferment, quelques c.c. d'une solution alcoolique récemment préparée de résine de gayac (1 : 100). Il se forme, à la limite des deux liquides, une coloration bleu verdâtre, produite par l'oxydation de l'acide guayaconique que renferme la résine.

Les chromates, traités par le chlorure barytique, donnent un précipité jaune : BaCrO_4 , soluble dans les acides chlorhydrique et nitrique étendus.

L'acétate de plomb forme, dans les solutions des chromates, un précipité jaune : PbCrO_4 , soluble dans l'hydrate potassique, insoluble dans l'acide acétique, difficilement soluble dans l'acide nitrique et qui, chauffé avec un alcali, se transforme en un sel basique rouge : $\text{PbCrO}_4 + \text{PbO}$.

Le nitrate d'argent donne avec les solutions des chromates un précipité rouge foncé de chromate d'argent, soluble dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque. En solution faiblement acide, le précipité est du bichromate argentique.

Le chromate mercurieux est d'un beau rouge vermillon. Enfin, la solution étendue de bois de campêche, se colore en violet foncé ou en noir, quand on y ajoute une très petite quantité d'un chromate neutre.

Sels de chrome.

Le chrome, comme base, forme une série de sels correspondant aux sels ferriques, c'est-à-dire, dans lesquels le chrome joue le rôle d'un élément triatomique. Les sels de chrome se distinguent par leur couleur verte ou violette; ils rougissent le tournesol; quelques-uns d'entre eux se présentent sous deux modifications : l'une verte, l'autre violette; la dernière seule fournit des cristaux.

Sulfate chromique : $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$. Lorsqu'on dissout l'hydrate chromique dans la quantité d'acide sulfurique suffisante pour former le sulfate, on obtient une solution verte qui ne donne de cristaux, ni par évaporation, ni lorsqu'on la mélange avec de l'alcool. Mais, si on abandonne longtemps à elle-même une solution ainsi préparée, elle se colore peu à peu en violet, puis se prend en une masse cristalline violette, qui possède la composition indiquée ci-dessus. Les cristaux violets se dissolvent dans l'eau et en sont précipités par l'alcool. Si l'on fait bouillir la solution violette, elle prend une couleur verte; elle n'est plus précipitée par l'alcool, et, lorsqu'on l'évapore, elle ne donne pas de cristaux, mais une masse verte, amorphe. A la longue, la solution verte redevient violette et peut de nouveau fournir des cristaux. On admet que la solution verte renferme un sulfate in cristallisable, plus pauvre en eau de cristallisation que le sulfate violet à $18\text{H}_2\text{O}$.

Le sulfate chromique violet forme, avec les sulfates alcalins, des aluns isomorphes entre eux, quel que soit le métal alcalin qui entre dans leur composition.

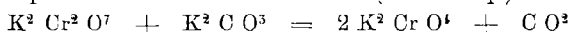
Chromate potassique, K_2CrO_4 .

Chromate jaune de potassium.

Kali chromicum, kali chromicum flavum.

Il se présente sous forme de cristaux rhombiques, jaunes, d'une pes. spéc. de 2,71, isomorphes avec le sulfate potassique. Il se dissout dans 2 p. d'eau froide, en donnant une solution jaune; il est insoluble dans l'alcool. Une solution de chromate potassique 1 : 40 000 paraît encore sensiblement colorée en jaune.

On le prépare au moyen du dichromate potassique. 2 p. de ce sel pulvérisé sont arrosés de 4 p. d'eau bouillante; on ajoute ensuite, en agitant, du carbonate potassique jusqu'à réaction faiblement alcaline (environ 1 p.) :



Le chromate cristallise par refroidissement.

Usages. — Le chromate potassique est parfois ordonné comme émétique, en solution ou en pilules, avec l'argile comme excipient, les substances organiques réduisant l'acide chromique. Il est employé aussi à l'extérieur.

Dichromate potassique, $K^2 Cr^2 O^7 = 294,8$.

Bichromate potassique, chromate rouge de potassium.

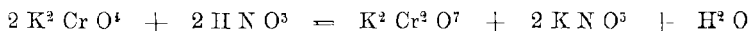
Kali bichromicum, kali chromicum rubrum.

Il est improprement appelé bichromate ou chromate acide de potassium. La formule du chromate acide serait $K H Cr O^4$ (analogue au bisulfate, de même que le chromate possède une formule correspondant à celle du sulfate neutre). Il doit plutôt être considéré comme un sel neutre de l'acide dichromique : $H^2 Cr^2 O^7$, que l'on peut aussi appeler acide pyrochromique. La formule de cet acide répond exactement à celle de l'acide pyrosulfurique : $H^2 S^2 O^7$.

Préparation. — Précédemment on obtenait le dichromate potassique en chauffant au rouge un mélange intime de fer chromé : $Fe O Cr^2 O^5$, de carbonate et de nitrate potassique, en lessivant le résidu, qui se composait essentiellement de chromate potassique et d'oxyde ferrugineux, et en transformant le chromate en dichromate au moyen de l'acide nitrique. Actuellement, on chauffe au rouge vif, dans des fourneaux à réverbère, un mélange de 2 p. de fer chromé, 3 p. de chaux vive et 1 p. de carbonate potassique; le produit obtenu par cette opération est une masse jaunâtre qui renferme de l'oxyde ferrugineux, de l'oxyde calcique, du chromate calcique et du chromate potassique. Ces deux derniers sels sont enlevés par des lavages à l'eau bouillante; on transforme le chromate calcique en chromate potassique par addition de carbonate ou de sulfate potassique :



On transforme le chromate en dichromate par l'acide nitrique ou l'acide sulfurique. On évapore et l'on fait cristalliser; on purifie les cristaux par de nouvelles cristallisations :

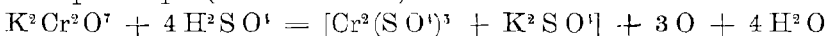


Propriétés. — Le dichromate potassique cristallise en prismes, ou en tables trichliniques, anhydres, d'un rouge orangé, d'une pes. spéc. de 2,69. Il est soluble dans 10 p. d'eau à la température ordinaire et dans 1 $\frac{1}{4}$ p. d'eau à 100°; il est insoluble dans l'alcool; sa solution possède une saveur âcre, amère, et rougit le tournesol. Lorsqu'on le chauffe au rouge blanc, le dichromate potassique se décompose en oxygène, en oxyde de chrome et en chromate potassique :



Lorsqu'on chauffe 3 p. de dichromate avec 4 p. d'acide sulfurique

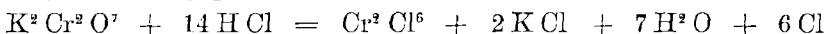
concentré, il se dégage de l'oxygène et il se forme du sulfate chromico-potassique (alun de chrome) :



Lorsqu'on traite une solution aqueuse de dichromate potassique par l'acide sulfurique concentré, l'acide chromique est mis en liberté. L'acide chlorhydrique étendu et froid réagit lentement sur le dichromate; l'acide concentré et modérément chauffé, forme du chlorochromate potassique: $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^6\text{Cl}^2$, qui, par refroidissement, cristallise en prismes rouges :



Lorsqu'on chauffe fortement le dichromate avec l'acide chlorhydrique, il se dégage du chlore :



L'acide sulfhydrique, en petite quantité, forme du chromate et de l'hydrate chromique, en mettant du soufre en liberté :



En plus grande quantité, il forme de l'hydrate chromique et du sulfhydrate potassique, en mettant en liberté du soufre :



En dissolvant le dichromate potassique dans une solution concentrée bouillante d'acide nitrique (à 1,33 pes. spéc.), on obtient un trichromate $\text{K}^2\text{Cr}^3\text{O}^{10}$ et un tétrachromate $\text{K}^2\text{Cr}^4\text{O}^{13}$.

Essai. — La solution aqueuse du dichromate potassique possède une réaction acide; chauffée avec un égal volume d'alcool et avec de l'acide chlorhydrique, elle prend une coloration verte. La solution (1 : 20) ne doit pas donner de précipité, lorsqu'on la traite par l'acide nitrique et le nitrate barytique — absence de sulfate —, ni lorsqu'on l'additionne de solution nitrique de nitrate d'argent — absence de chlorure —, ni enfin lorsqu'on la traite par l'ammoniaque et l'oxalate ammonique — absence de combinaisons calciques —.

Usages. — On emploie très rarement le dichromate potassique à l'intérieur. Sa dose maxima est de 0,02 g. en une fois; en un jour, 0,1 g. Il est toxique à la dose de 0,5—1 g. On l'emploie à l'extérieur comme caustique. Dans l'industrie, il sert à la préparation des couleurs de chrome et de certaines couleurs d'aniline.

Fer. Fe = 56.

Ferrum.

État naturel. — Le fer se rencontre rarement dans la nature à l'état natif (aérolithes), mais ses combinaisons sont très répandues. Uni à l'oxygène, il constitue l'oligiste : Fe^2O^3 , la limonite : $\text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{Fe}^3(\text{OH})^6$, l'oxyde magnétique ou aimant : Fe^3O^4 . Combiné aux acides, il forme la sidérose ou fer spathique : Fe^2CO^3 , la méla-

nite et beaucoup d'autres silicates doubles. Le fer est uni au soufre dans la pyrite : FeS^2 , la sperkise : FeS^2 ; à l'arsenic, dans le mispickel : $\text{FeAs}^2 + \text{FeS}^2$; au cuivre, dans la chalcoppyrite : $\text{F}^2\text{S}^3 + \text{Cu}^2\text{S}$, et dans la phillipsite : $\text{Fe}^2\text{S}^3 + 3\text{Cu}^2\text{S}$, etc., etc.

Le fer est également un constituant indispensable des organismes animaux et végétaux.

Production. — L'industrie produit presque exclusivement le fer, en réduisant les différents oxydes, par le charbon, à une température élevée. L'opération se pratique dans des hauts-fourneaux, hauts de 10—15 mètres et construits en matériaux réfractaires. Ces fourneaux sont complètement fermés à leur partie inférieure, et l'air nécessaire à la combustion y est introduit par une puissante soufflerie, qui vient déboucher, par trois branches différentes, au-dessus du creuset qui forme la partie inférieure du haut-fourneau. On introduit des couches alternatives de combustible et de minerai, par la partie supérieure du haut-fourneau ou gueulard. La chaleur produite dans cet appareil est considérable; il se forme dans les couches inférieures de l'anhydride carbonique, qui, en passant dans les différents étalages, est ramené par le charbon incandescent à l'état d'oxyde de carbone. C'est ce dernier qui réduit le minerai à l'état métallique, en repassant à l'état d'anhydride carbonique. Le fer réduit, ainsi que la gangue combinée au fondant que l'on a ajouté, entrent en fusion et tombent dans le creuset; la fonte en occupe la partie inférieure et est surnagée par le laitier fondu, qui peut s'écouler par une ouverture latérale pratiquée au creuset. Quand le creuset renferme une quantité suffisante de fonte, on ouvre le trou de coulée et on fait arriver le métal dans des rigoles pratiquées dans du sable. Le fer ainsi obtenu s'appelle fonte.

La fonte est loin d'être du fer pur; elle renferme jusqu'à 6 % de carbone, partiellement à l'état de combinaisons chimiques, et pour le surplus, mélangé mécaniquement, sous forme de paillettes de graphite. Elle renferme en outre des quantités variables de silicium, de phosphore, de soufre, d'arsenic, de manganèse, etc., selon la nature des minerais. Par un refroidissement rapide, on obtient la fonte blanche, dans laquelle le carbone est presque en entier combiné; par un refroidissement lent, on obtient la fonte grise, qui renferme beaucoup de graphite, qui est beaucoup moins fragile que la précédente et se laisse marteler sans se rompre.

On prépare au moyen de la fonte le fer doux et l'acier. Pour obtenir le fer doux, il faut débarrasser la fonte brute de la plus grande partie de ses altérations (carbone, silicium, phosphore, soufre). Dans ce but, on la fond, dans des fours à réverbère dits fours à puddler, et on la remue activement avec des ringards en fer. La purification étant basée sur un phénomène d'oxydation, il est indispensable que l'accès de l'air soit largement permis; parfois même, on mélange la fonte à purifier avec des battitures de fer, qui sont essentiellement composées d'oxyde ferroso-ferrique, et qui cèdent leur oxygène aux éléments à oxyder.

Le carbone brûle et se transforme en oxyde; le soufre et le phosphore s'oxydent également, ainsi que le silicium, qui s'unit à l'oxyde de fer pour former un silicate fusible. Au fur et à mesure que le carbone disparaît, la fonte devient plus pâteuse et plus difficilement fusible; elle finit par s'agglomérer en une masse que l'on bat au marteau-pilon, pour en exprimer la scorie fusible de silicate de fer.

Le fer doux ne renferme plus que 0,2—0,5 % de carbone et des traces seulement de silicium et de phosphore; il possède une structure fibreuse et se laisse étirer en fils. La présence du phosphore le rend cassant à froid; celle du soufre le rend cassant au rouge.

Acier. — L'acier renferme plus de carbone que le fer doux, mais il en ren-

ferme moins que la fonte; il en contient 1—2 %₀. On peut l'obtenir en débarrassant la fonte de son excès de carbone, ou en restituant cet élément au fer doux. L'acier possède une couleur gris blanchâtre, une cassure finement granuleuse cristalline. Il se laisse forger et braser. Il est plus fusible que le fer doux. Lentement refroidi, il est tendre et se laisse entamer par la lime; au contraire, lorsqu'on le chauffe au rouge et qu'on le refroidit ensuite brusquement en le plongeant dans l'eau froide, il devient cassant et si dur qu'il raye le verre — acier trempé —. L'acier, fortement trempé, peut être plus ou moins détremé par le recuit.

Propriétés du fer chimiquement pur. Le fer pur est presque blanc d'argent et possède une pes. spéc. de 7,8; il est plus tendre et plus ductile que le fer doux; il n'entre en fusion qu'aux plus hautes températures et peut cristalliser en cubes. Il est inaltérable à l'air exempt d'humidité et d'anhydride carbonique; à l'air humide, il se recouvre rapidement d'une couche brune d'hydrate ferrique — il se rouille —, et l'oxydation commencée se continue avec rapidité. Quand on le chauffe à l'air, il se recouvre d'une couche noire d'oxyde ferrosferrique, qui se détache par le choc du marteau — oxyde des battitures —. Le même oxyde se forme lorsqu'on plonge du fer rougi dans de l'eau; cette dernière est décomposée, son oxygène se porte sur le fer et l'hydrogène est mis en liberté.

Les acides chlorhydrique et sulfurique dilués, l'acide acétique et beaucoup d'autres acides dissolvent le fer, en dégageant de l'hydrogène et en formant les sels ferreux correspondants. Lorsque le fer renferme du carbone, à l'état de combinaison chimique, l'hydrogène qu'il dégage au contact des acides, possède une odeur particulière, désagréable. L'acide nitrique concentré n'attaque pas le fer; au contraire, l'acide dilué l'attaque vivement, en dégageant différents oxydes d'azote. Le fer, plongé préalablement une ou deux fois dans l'acide nitrique concentré, continue à ne pas être attaqué lorsqu'on le transporte dans l'acide dilué. Mais si l'on vient à le toucher avec un autre fragment de fer, l'attaque commence immédiatement.

Dans ses combinaisons, le fer est tantôt biatomique, tantôt triatomique; les sels formés dans le premier cas sont les sels — ferreux —; ceux que l'on obtient dans le second, sont les sels — ferriques —.

Détermination qualitative des combinaisons du fer. — 1^o Sels ferreux. Les sels ferreux anhydres sont blancs; hydratés, ils sont verts ou bleu verdâtre; ils s'oxydent à l'air, en formant des sels ferriques basiques de couleur jaune; les oxydants les transforment en sels ferriques, jaunes ou bruns.

La potasse, la soude, l'ammoniaque, ajoutées aux sels ferreux, en précipitent l'hydrate ferreux blanc : $\text{Fe}(\text{OH})_2$, qui devient rapidement bleu sale, puis enfin rouge brun. Les sels ammoniacs contrarient la précipitation.

Le ferrocyanure potassique produit, dans les solutions ferreuses, acides, un précipité blanc qui prend rapidement une teinte bleue.

Le ferrocyanure potassique y forme un précipité bleu foncé — bleu de Turnbull : $\text{Fe}^3(\text{CN})^{12}$ —. Ce précipité est insoluble dans l'acide chlorhydrique; il est soluble dans la potasse et la soude.

Le sulfide hydrique ne produit pas de précipité dans les solutions acides, à

moins que l'acide ne soit faible (acide acétique), auquel cas, une partie du fer est précipitée à l'état de sulfure : FeS .

Le sulfhydrate ammonique précipite complètement le fer sous forme de sulfure : FeS , insoluble dans un excès du précipitant, soluble dans l'acide chlorhydrique.

La solution de tannin ne précipite pas les solutions ferreuses, pures; mais, si elles renferment un peu de sel ferrique, il se forme une coloration bleu noirâtre de tannate ferrique.

2° Sels ferriques. Les alcalis caustiques et les carbonates alcalins en précipitent l'hydrate ferrique brun rouge : $\text{Fe}^2(\text{OH})^6$.

Les solutions ferriques, froides, traitées par l'acétate sodique, se colorent en rouge foncé; si l'on chauffe la solution rouge à l'ébullition, tout le fer est précipité à l'état d'acétate ferrique basique.

Le ferrocyanure potassique y produit un précipité bleu foncé de bleu de Prusse : $\text{Fe}^7(\text{CN})^{18}$, insoluble dans l'acide chlorhydrique, soluble dans la potasse et la soude.

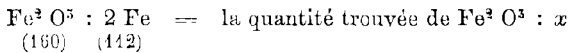
Le ferricyanure ne fait que colorer la solution ferrique en brun rouge.

Le sulfocyanate potassique produit, dans les solutions ferriques, une coloration rouge sang foncé, due à la formation du sulfocyanate ferrique : $\text{Fe}^2(\text{CNS})^6$.

Le sulfide hydrique ajouté à une solution acide de sel ferrique, réduit ce dernier à l'état ferreux, en mettant du soufre en liberté. Lorsque la solution est alcaline, ou bien lorsqu'on traite directement par le sulfhydrate ammonique, il se précipite du sulfure de fer mélangé de soufre.

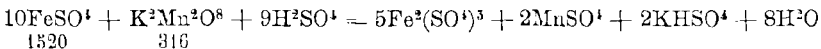
La solution de tannin précipite du tannate ferrique noir bleu.

Détermination quantitative. 1° On dose ordinairement le fer à l'état d'oxyde ferrique : Fe^2O^3 . Si le sel se trouve déjà à l'état ferrique, on se borne à le dissoudre dans l'eau ou dans l'acide chlorhydrique, et à précipiter l'hydrate ferrique par l'ammoniaque, après avoir suffisamment dilué. Si le fer est à l'état métallique ou à l'état de sel ferreux, il faut traiter sa solution chlorhydrique, à l'ébullition, par l'acide nitrique ou par l'eau de chlore, de façon à le faire passer à l'état ferrique, avant de précipiter par l'ammoniaque. Le précipité d'hydrate ferrique est filtré, après déposition, lavé à l'eau bouillante, puis calciné dans un creuset avec les cendres du filtre que l'on a brûlé dans la spirale de platine. Le calcul se fait d'après la proportion :

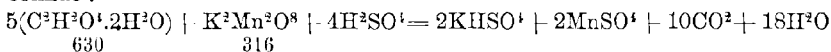


2° Analyse volumétrique. On emploie pour ce dosage la liqueur titrée de permanganate potassique (voyez p. 14). Avant de procéder au titrage, il faut s'assurer que la solution contienne le sel à l'état ferreux. S'il n'en était pas ainsi, on ajouterait, à la solution de fer, un excès d'acide sulfurique et du zinc, complètement exempt de fer. L'hydrogène naissant ramène le sel ferrique à l'état ferreux. On interrompt le dégagement quand la solution est devenue incolore, et qu'une gouttelette, projetée dans une solution concentrée de sulfocyanate potassique, ne donne plus la moindre coloration rosée. Il est avantageux d'obtenir le fer en solution sulfurique, l'acide chlorhydrique insuffisamment dilué n'étant pas sans action sur le permanganate.

On dilue la solution ferreuse avec de l'eau, autant que possible privée d'air, on la décante de l'excès du zinc, on lave ce zinc soigneusement et à plusieurs reprises, en ajoutant le liquide de lavage à la solution ferreuse. On dilue la solution (qui ne doit plus renfermer de particules de zinc), on l'additionne de nouveau d'acide sulfurique, et on la titre, en y faisant arriver de la solution de permanganate, jusqu'à ce que la liqueur prenne une coloration rose persistante :

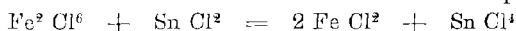


Il faut avoir soin, avant chaque essai, de déterminer le titre de la solution de permanganate au moyen d'une solution d'acide oxalique d'une teneur connue :

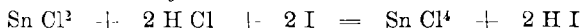


Si nous admettons que la solution de permanganate renferme 0,316 g. de sel, par litre, comme la solution préparée à la page 14, nous voyons qu'un litre de liqueur répond à 1,52 g. de sulfate ferreux ou à 0,56 g. de fer (10 Fe = 560); par conséquent, chaque c.c. de solution de permanganate répond à 0,00152 g. de sulfate ferreux anhydre et à 0,00056 g. de fer.

3^o Titrage par la solution de chlorure stanneux. Il est basé sur la réduction que fait subir le chlorure stanneux au chlorure ferrique en solution :



La solution de chlorure ferrique doit naturellement être exempte d'oxydants (chlore, acide nitrique). La fin de la réaction est accusée par la décoloration du sel ferrique en solution; toutefois, on ajoute un léger excès de chlorure stanneux que l'on titre ensuite au moyen d'une solution d'iode :



Un grand excès de chlorure stanneux pourrait conduire à des erreurs notables.

Le titrage réclame :

1^o Une solution d'environ 25 g. de chlorure stanneux dans 100 g. d'acide chlorhydrique (à 1,123 de pes. spéc.) que l'on étend d'eau jusqu'à 1 litre.

2^o Une solution de chlorure ferrique, d'une teneur déterminée, que l'on obtient en dissolvant 10,04 g. de fil de fer très fin (répondant à 10 g. de fer pur), dans l'acide chlorhydrique, en chauffant, en faisant passer le sel à l'état ferrique, au moyen d'un peu de chlorate potassique, puis en étendant jusqu'à 1 litre, après avoir eu soin d'expulser totalement l'excès de chlore par une longue ébullition.

3^o Une solution d'iode (dans l'iodeure potassique), renfermant environ 10 g. de ce métalloïde par litre de liqueur.

On détermine d'abord le rapport existant entre la solution de chlorure stanneux et celle d'iode. A cet effet, on place 5 c.c. de la première dans un vase de Berlin, on y ajoute un peu d'empois d'amidon et d'eau, et on fait arriver, d'une burette graduée, la solution d'iode, goutte à goutte, et en agitant, jusqu'à ce que la liqueur prenne une coloration bleue, qu'elle conserve encore, même lorsqu'on agite. On note soigneusement le nombre de c.c. employés; ils répondent à 5 c.c. de solution de chlorure stanneux.

On porte à l'ébullition, dans un matras, 10 c.c. de la solution de chlorure ferrique, auxquels on a ajouté un peu d'acide chlorhydrique pur, puis on fait arriver, d'une burette graduée, la solution de chlorure stanneux, jusqu'à ce que la liqueur bouillante soit devenue entièrement incolore. On refroidit rapidement cette liqueur, on y ajoute un peu d'empois d'amidon, puis de la solution titrée d'iode en quantité suffisante pour que la coloration bleue apparaisse. On soustrait de la quantité totale employée de solution stanneuse, l'excès dosé par la solution d'iode; le reste indique le nombre de c.c. nécessaires de la solution stanneuse, pour transformer en sel ferreux le chlorure ferrique contenu dans 10 c.c. de solution.

Les 10 c.c. de solution ferrique employés à l'essai renferment 0,1 g. de fer, puisque 1 litre en renferme 10 g. Admettons que nous ayons employé 11 c.c. de solution stanneuse et qu'il ait été nécessaire d'ajouter 2 c.c. de liqueur d'iode pour titrer l'excès de cette solution; admettons enfin que 2,5 c.c. de solution d'iode répondent à 1 c.c. de liqueur stanneuse; les 2 c.c. de solution iodée qui ont servi à titrer l'excès de solution stanneuse répondent à 0,8 c.c. de cette solution :

$$2,5 : 1 = 2 : 0,8$$

Nous devons donc retrancher 0,8 c.c. du nombre total de c.c. de solution stanneuse employé d'abord, et il nous reste : $11 - 0,8 = 10,2$ c.c. de cette solution, employés à transformer 0,1 g. de fer en solution.

La solution de chlorure stanneux, étant sujette à se décomposer, doit être titrée avant chaque essai.

Pour déterminer l'excès de chlorure stanneux, au lieu d'une liqueur titrée d'iode, on peut ajouter quelques c.c. d'une solution concentrée d'iodure potassique et un peu d'empois d'amidon, puis faire arriver, d'une burette graduée, une solution normale-décime de chromate potassique. Le chromate met en liberté l'iode de l'iodure potassique. Aussi longtemps qu'il existe du chlorure stanneux, cet iode est employé à la transformation de ce sel en chlorure stannique. Aussitôt que l'excès de chlorure stanneux est décomposé, on voit apparaître la coloration bleue. La solution de chromate présente l'avantage de conserver parfaitement son titre (Crismer).

Limaillé de fer.

Limatura ferri, ferrum limatum.

On donne le nom de limaille, de tournure, aux petits fragments, obtenus comme déchets de la préparation du fer ouvré. Ce produit peut renfermer de petites quantités de silice, d'aluminium, de cuivre, de manganèse, d'arsenic, de soufre, de phosphore, de carbone, etc. Le fer le plus pur est le fil de fer, surtout le fil mince. La ductilité du fer diminuant avec la pureté du métal, il en résulte que le fil très fin ne peut être obtenu qu'au moyen d'un fer relativement très pur. Les clous de fer sont un peu moins purs; en règle générale, la limaille de fer du commerce est dans un état de pureté suffisant pour être employée aux diverses préparations du fer.

La limaille de fer est parfois mélangée de limaille de cuivre ou de laiton, ainsi que de sable ou de matières terreuses; on peut, jusqu'à un certain point, la débarrasser de ces altérations au moyen d'un aimant, qui enlève les particules de fer seules.

Limaillé de fer porphyrisée.

Limatura ferri preparata, limatura ferri porphyrisata.

C'est une poudre très fine, lourde, grise ou noir grisâtre, inodore, insipide, qui acquiert sous le pilon un éclat métallique. Elle doit se dissoudre dans l'acide chlorhydrique dilué, en dégageant un hydrogène inodore. En général, cette limaille n'est pas pure; elle renferme des quantités plus ou moins grandes de carbone et parfois aussi des traces de soufre, d'arsenic, de phosphore, de silicium, de manganèse, de cuivre ou de plomb.

Préparation. — On réduit en poudre impalpable de la limaille de fer, dans un mortier de fer, en ajoutant un peu d'alcool concentré qui favorise l'adhérence au pilon. On emploie également comme intermédiaire le pétrole ou l'huile de paraffine; il faut alors laver la poudre à l'essence de pétrole et la sécher avec le concours de la chaleur.

On prépare industriellement la limaille porphyrisée, à Reute et à Landeck, en Tyrol, au moyen d'une fonte très pure; cette limaille ne renferme plus guère que du carbone en petite quantité.

Essai. — Le fer pulvérisé doit se dissoudre dans 15 fois son poids d'acide chlorhydrique dilué (à 12 %), en ne laissant qu'un très faible résidu. On place sur le matras dans lequel s'opère la solution, une capsule en papier, au centre de laquelle on a fait tomber une goutte de solution concentrée (50 %) de nitrate d'argent; l'endroit mouillé ne doit pas jaunir ou brunir immédiatement — absence de quantités trop considérables de soufre, d'arsenic ou de phosphore —. Si la tache se colore, on examine au moyen du papier à l'acétate de plomb si la coloration provient de l'hydrogène sulfuré; si le papier reste incolore, le produit ne renferme que du phosphore ou de l'arsenic. La tache jaune produite par l'arsénamine devient immédiatement noire, lorsqu'on la mouille d'une goutte d'eau. La tache produite par la phosphamine devient brune par l'eau et ne noircit qu'après plusieurs heures. On doit considérer comme suffisamment pur un produit qui ne jaunit pas la tache de nitrate d'argent pendant les quelques premières secondes qui suivent l'institution de l'expérience. Après un certain temps, la plupart des limailles colorent le nitrate d'argent.

Une seconde partie de la solution chlorhydrique est introduite dans un tube à réaction et l'on fait arriver à la surface du liquide quelques c.c. d'eau saturée de sulfide hydrique. Une zone brune qui se produirait à la séparation des deux couches indiquerait la présence du cuivre ou du plomb (Biltz).

On peut constater spécialement le plomb de la manière suivante : on ajoute à la solution chlorhydrique quelques gouttes d'acide sulfurique, puis un très léger excès d'ammoniaque; on agite, puis on additionne la liqueur de 4—5 vol. d'acide sulfurique dilué et on l'agite fortement pour redissoudre l'oxyde ferreux, que l'ammoniaque a précipité. Des traces de plomb se reconnaissent à l'aspect blanchâtre particulier, du sulfate de plomb en suspension. La sursaturation par l'ammoniaque a pour objet de séparer le plomb de l'acide chlorhydrique, dont l'excès diminue considérablement la sensibilité des réactifs. Suivant Biltz, ce procédé de constatation du plomb serait le plus sensible.

On chauffe une partie de la solution chlorhydrique, on y ajoute de l'acide nitrique en quantité suffisante pour transformer le sel ferreux en sel ferrique, on dilue la liqueur et on en précipite l'hydrate ferrique par un excès d'ammoniaque; on filtre et l'on ajoute de l'hydrogène sulfuré au liquide filtré; il ne doit pas se former de trouble blanc dans la liqueur — absence de zinc —.

Le résidu que l'on a obtenu en traitant le fer par l'acide chlorhydrique dilué peut renfermer du carbone, de la silice, ainsi que les métaux qui ne se dissolvent pas dans l'acide chlorhydrique dilué et froid, tels que le cuivre, le plomb. On le lave soigneusement, on le dissout dans l'acide nitrique et l'on divise le liquide en 2 portions, après l'avoir filtré. L'une des portions, incomplètement neutralisée par l'ammoniaque et traitée par l'hydrogène sulfuré, ne doit pas prendre une coloration foncée — absence de plomb, de cuivre —; l'autre partie, sursaturée par l'ammoniaque, ne doit pas être colorée en bleu — absence de cuivre —.

On peut reconnaître sommairement un contenu en oxyde de fer, en faisant digérer 1 g. de limaille avec 10 c.c. d'eau et 4,7 g. d'iode; on chauffe légèrement et on filtre après $\frac{1}{4}$ d'heure; l'oxyde ferreux des battitures reste indissous. Un résidu de 0,01 g. peut provenir d'un contenu en carbone.

Usages. — On emploie la limaille de fer aux mêmes usages que le fer réduit, dont nous parlons ci-après. Elle sert à préparer les sels de fer.

Fer réduit par l'hydrogène.

Ferrum hydrogenio reductum.

Le fer réduit par l'hydrogène est une poudre impalpable, gris d'ardoise, incolore, inodore; elle renferme presque toujours des quantités variables, et parfois très considérables, d'oxyde ferroso-ferrique et sa coloration est d'autant plus noire qu'elle en renferme davantage. Quand on chauffe au contact de l'air, le fer réduit par l'hydrogène, il se transforme en oxyde ferroso-ferrique: $\text{Fe}^{\text{e}}\text{O}^{\text{t}}$. Il est attirable à l'aimant.

Préparation. — On précipite une solution diluée de chlorure ferrique par de l'ammoniaque diluée, en excès. La précipitation doit se faire à chaud, l'hydrate renfermant alors beaucoup moins d'eau et retenant une quantité beaucoup moindre des sels en solution dans l'eau-mère. Il faut éviter de remplacer le chlorure ferrique par le sulfate, qui donnerait lieu à formation d'un peu de sulfate basique; ce dernier sel restant dans l'hydrate ferrique donnerait du sulfure de fer, en présence de l'hydrogène. Le précipité est recueilli, desséché, pulvérisé, puis introduit en une couche mince dans un tube en fer ou en porcelaine, mis en communication avec un générateur d'hydrogène, et que l'on chauffe sur toute sa longueur. Comme l'hydrogène renferme souvent du sulfide hydrique, de la phosphamine et de l'arsénamine, qui donneraient lieu à formation de sulfure, d'arséniure de fer, etc., comme il renferme également de l'humidité, qui pourrait causer l'oxydation d'une partie du fer réduit, on fait passer cet hydrogène dans une solution diluée d'acétate de plomb, additionnée de soude caustique, puis, dans une solution de sulfate de cuivre, et enfin, dans de l'acide sulfurique concentré.

On peut remplacer les deux premières solutions par une solution, pas trop diluée, de permanganate potassique, qui retient les hydrures d'arsenic, de phosphore, de carbone et le sulfide hydrique.

A 280°—300°, sous l'influence de l'hydrogène, l'oxyde ferrique est transformé en oxyde ferroso-ferrique; à une température plus élevée, celui-ci est réduit à l'état de métal. La réduction se produit lentement à 400°; elle a lieu plus rapidement à une température supérieure. La conduite du feu est très importante: si l'on opère à une température trop basse, on obtient du fer pyrophorique, qui s'enflamme à l'air; si au contraire, on chauffe trop fortement, le fer s'agglomère facilement et devient moins léger. Il faut autant que possible maintenir le tube au rouge sombre, et le laisser refroidir dans un courant d'hydrogène.

Le fer réduit de cette façon renferme de l'oxyde ferroso-ferrique, en quantité d'autant moins grande que la couche de fer était moins épaisse dans le tube.

Essai. — Le fer réduit par l'hydrogène doit se dissoudre lorsqu'on le chauffe avec 15 fois son poids d'acide chlorhydrique dilué (à 12%), et l'hydrogène qui se dégage ne doit pas jaunir ou brunir immédiatement le papier mouillé de solution de nitrate d'argent (voyez ci-dessus à l'article: fer pulvérisé).

Le plomb, le cuivre, le zinc, se recherchent de la même manière que dans le fer pulvérisé.

Oxyde ferroso-ferrique. 1 g. de fer réduit, placé dans un petit ballon, est arrosé de 100 c.c. d'eau et de 3 g. de brome; on laisse en digestion pendant $\frac{1}{2}$ heure, en agitant souvent. Après ce temps, le fer métallique est entièrement transformé en bromure ferreux. On étend la solution d'un égal volume d'eau, on rassemble le résidu dans un filtre pesé, on le lave à l'alcool, on le sèche et on le pèse de nouveau. Il se compose de l'oxyde ferroso-ferrique que renfermait le produit.

Au lieu d'eau de brome, on peut employer 4,5 g. d'iode dissous dans 100 c.c. d'eau, à la faveur de 2 g. d'iodure potassique.

Le résidu de l'opération précédente doit être entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique; cette solubilité le caractérise comme oxyde ferroso-ferrique. Il ne se dissoudrait pas s'il était composé de carbone ou de graphite.

Le dosage par le brome ou l'iode ne donne que des résultats approximatifs. Il est préférable d'employer le procédé suivant, dû à Wilner :

On fait digérer pendant 1 heure, au bain-marie, à l'abri du contact de l'air, 0,3 g. de fer réduit et 2,5 g. de chlorure mercurique en solution dans 50 c.c. d'eau. On ajoute, après refroidissement, de l'eau distillée jusqu'à ce que le mélange atteigne le volume de 100 c.c. On laisse déposer, puis on prélève, au moyen d'une pipette, 25 c.c. de liqueur limpide que l'on acidule fortement par l'acide sulfurique et que l'on dose au moyen de la solution titrée de permanganate potassique (voyez p. 325). Le nombre employé de c.c. de cette solution, multiplié par 4, donne la quantité de fer contenue dans les 0,3 g. de fer soumis à l'essai.

On a rencontré du fer réduit, falsifié par le fer en poudre que l'on obtient comme produit accessoire dans la préparation du cyanure potassique, par le procédé Liebig; un produit altéré de la sorte peut renfermer du cyanure potassique; on agite quelques grammes du fer suspect avec une solution étendue de potasse, on filtre, on ajoute au liquide filtré quelques gouttes de solution de sulfate ferreux et de sulfate ferrique, on chauffe modérément, puis on sursature par l'acide chlorhydrique. Une coloration ou un précipité bleu indiquerait la présence de cyanure potassique.

Usages. — Le fer réduit par l'hydrogène est employé dans les maladies qui ont pour résultat la diminution des globules rouges du sang. On le donne en poudres ou en pilules.

On a introduit dans le commerce, sous forme de spécialité, un fer réduit par l'électricité, qui ne présente aucun avantage sur le précédent.

Chlorure ferreux, FeCl^2 .

Ferrum chloratum, ferrum chloratum oxydulatum.

On obtient le chlorure ferreux anhydre en faisant passer le chlore sur du fer chauffé, ou l'hydrogène sur le chlorure ferrique anhydre, également chauffé. Il constitue une masse blanche, soluble dans l'eau et dans l'alcool, d'une pes. spéc. de 2,528. Il n'est pas employé en pharmacie.

Chlorure ferreux officinal.

Préparation. — On introduit dans un ballon 40 p. (un excès) de fer en limaille, en fil ou en tournures, avec 100 p. d'acide chlorhydrique pur (à 1,18 pes. spéc.), étendu de 50 p. d'eau. Lorsque le dégagement d'hydrogène a cessé de se produire à froid, on chauffe pendant quelque temps au bain-marie. Lorsque la réaction est terminée, on filtre rapidement la liqueur et on l'évapore à feu vif et sans interruption. Le codex français fait arrêter la concentration lorsque la liqueur bouillante marque 1,38 au densimètre; il fait ensuite cristalliser le produit; les cristaux qui se forment renferment 4 molécules d'eau. La première édition de la pharmacopée germanique faisait évaporer à pellicule, ajouter 1 p. d'acide chlorhydrique et continuer l'évaporation, jusqu'à ce que le mélange constituât une

masse pâteuse. Un sel ainsi préparé ne renferme plus guère qu'environ 20 % d'eau. Enfin, la pharmacopée belge (1854) fait évaporer à siccité. Ce produit renferme moins d'eau que les précédents.

Propriétés.—Le chlorure ferreux à 4 molécules constitue des cristaux monocliniques, déliquescents; celui qui est préparé d'après la pharmacopée germanique et la pharmacopée belge, forme une masse ou une poudre cristalline, hygroscopique. Le chlorure ferreux est verdâtre pâle; il possède une saveur astringente, atramentaire, et une réaction acide; il se décompose facilement à l'air en absorbant de l'oxygène et en formant de l'oxyde ferrique. Il renferme des quantités d'eau variables, suivant son mode de préparation. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais il est insoluble dans l'éther.

Essai. — Le chlorure ferreux doit posséder une couleur verdâtre, nullement jaunée ou vert jaunâtre — absence d'oxyde ferrique —. Il doit se dissoudre dans 2 fois son poids d'eau, acidulée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique — absence d'oxyde ferrique —. La solution ainsi obtenue doit rester limpide, quand on y ajoute 3 vol. d'alcool — absence de sulfate ferreux —. Elle ne doit pas précipiter par le chlorure barytique en solution — absence de sulfate —.

La solution aqueuse, diluée, traitée par le sulfide hydrique, ne doit donner qu'un très léger trouble blanc de soufre réduit par la transformation en sel ferreux d'une petite quantité de sel ferrique formée pendant la dissolution dans l'eau. Si le produit renfermait beaucoup de chlorure ferrique, il se formerait un précipité blanc, plus important. La présence du plomb ou du cuivre serait indiquée par la coloration brune du mélange.

Quelques grammes de la solution de chlorure ferreux sont chauffés avec de l'acide nitrique en quantité suffisante pour transformer le sel ferreux en sel ferrique. On ajoute alors un excès d'ammoniaque, qui précipite le fer à l'état d'hydrate ferrique et l'on filtre; le liquide filtré doit être incolore — absence de cuivre —; il ne doit pas être modifié par l'addition de sulfhydrate ammoniacal — absence de cuivre et de zinc —. Une portion du liquide ammoniacal, additionnée de phosphate sodique, ne doit pas devenir trouble, même après un long repos — absence de magnésie, de sels alcalino-terreux —.

Usages. — On emploie le chlorure ferreux contre la chlorose, à la dose de 0,1—0,2—0,3 gr., de 2—4 fois par jour. A l'extérieur, en gargarismes, en lotions, etc. On en prépare une teinture alcoolique.

Le chlorure ferreux doit être conservé dans un endroit exposé aux rayons directs du soleil. Au contact de la lumière, l'oxydation des sels ferreux ne se produit pas; au contraire, les sels ferriques sont réduits à l'état de sels ferreux, surtout en présence d'un peu de matières organiques (alcool, etc.).

Teinture étherée de chlorure ferreux, teinture de Bestuschoff, *Tinctura ferri chlorati aetherea*. Cette teinture, obtenue au siècle dernier, par Bestuschoff, général russe, se prépare au moyen de chlorure ferrique et d'éther alcoolisé; les proportions des deux composants varient suivant les différentes pharmacopées.

La solution ferrique étherée est placée dans un flacon de verre blanc, fermant hermétiquement, elle est agitée jusqu'à dissolution du chlorure solide, ou jusqu'à mélange des deux ingrédients, puis elle est exposée aux rayons directs du soleil, jusqu'à ce qu'elle ait complètement perdu sa coloration brunâtre. On

conserve le flacon exposé à la lumière. Placée à l'obscurité, la liqueur reprend bientôt une coloration brune, en repassant en partie à l'état ferrique.

Sous l'influence de la lumière, le chlorure ferrique est réduit à l'état de chlorure ferreux. Il se dégage une quantité correspondante de chlore qui transforme en partie l'alcool en chlorure d'éthyle. La liqueur renferme également un peu d'aldéhyde.

On donne cette teinture, à l'intérieur, à la dose de 10—20 gouttes, plusieurs fois par jour, dans la chlorose, la faiblesse nerveuse.

Chlorure ferrique sublimé, Fe^3Cl^6 .

Le chlorure ferrique anhydre, *Ferrum sesquichloratum sublimatum*, cristallise en paillettes hexagonales, d'un éclat métallique, d'une couleur rouge foncé. Il est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther; il se décompose facilement, en dégageant du chlore et en précipitant de l'oxyde ferrique, lorsqu'on chauffe ses solutions à l'air.

On l'obtient en faisant passer le chlore sur du fer ou du chlorure ferreux, modérément chauffé; ou bien, en évaporant à siccité une solution aqueuse de chlorure ferrique et en sublimant le résidu à une chaleur très modérée, dans un ballon ou dans une cornue.

Ce produit n'est pas employé en pharmacie.

Chlorure ferrique cristallisé, $\text{Fe}^3\text{Cl}^6 + 12\text{H}^2\text{O}$.

Ferrum sesquichloratum crystallisatum, ferrum perchloratum crystallisatum.

Préparation. — 1° On peut obtenir le chlorure ferrique cristallisé en dissolvant 100 p. de chlorure ferrique anhydre, sublimé, dans 66,46 p. d'eau. La liqueur sirupeuse obtenue se transforme rapidement en une masse cristalline solide.

2° On traite 200 p. de chlorure ferrique liquide, à 1,465 pes. spéc. (43,5 % : Fe^3Cl^6), par 7 p. d'acide chlorhydrique (à 1,18 pes. spéc.) et l'on évapore au bain-marie, en agitant continuellement, jusqu'à ce que le résidu soit ramené à 150 p., ou qu'il marque 1,67 au densimètre. La liqueur se prend par le refroidissement en une masse cristalline, que l'on enlève en chauffant légèrement les parois du vase.

Propriétés. — Le chlorure ferrique cristallisé se présente sous forme de masses opaques, verruqueuses, jaunes, à cristallisation rayonnée, possédant une très faible odeur d'acide chlorhydrique. Il est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther; à l'air humide, il se transforme en un liquide rouge brun foncé; il possède une réaction acide. Quand on le chauffe, il se décompose partiellement en dégageant de l'eau, de l'acide chlorhydrique et en abandonnant un résidu d'oxyde ferrique et de chlorure ferrique anhydre. Il peut cristalliser avec 5 ou 6 molécules d'eau.

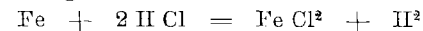
Essai. — On dissout le chlorure ferrique dans l'eau et on l'essaie de la façon indiquée à l'article suivant.

Chlorure ferrique liquide.

Perchlorure de fer.

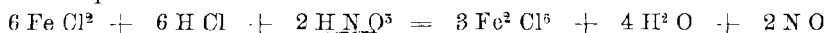
Ferrum sesquichloratum solutum, liquor ferri sesquichlorati.

Préparation. — 1° 70 p. de limaille ou de fil de fer sont traitées, dans un ballon, par 200 p. d'acide chlorhydrique, à 1,18 pes. spéc., étendues de 100 p. d'eau. Si l'attaque était trop vive, on ajouterait l'acide en 2 ou 3 fois. Lorsque la réaction se ralentit, on chauffe légèrement le ballon au bain-marie, jusqu'à ce que tout dégagement de gaz ait cessé :



On filtre, pour séparer le fer en excès, on étend la solution d'eau distillée, jusqu'à ce qu'elle comporte 600 p.; on la chauffe à la température de 60—80° et on y fait passer un courant de chlore, jusqu'à ce qu'une prise d'essai, étendue d'eau, ne se colore plus en bleu lorsqu'on l'additionne de solution fraîche de ferricyanure potassique. On évapore la liqueur au bain-marie, dans une capsule en porcelaine, jusqu'à réduction à 360 p. environ, ou jusqu'à ce qu'elle possède une pes. spéc. de 1,4. Comme il s'échappe un peu d'acide chlorhydrique pendant l'évaporation, il est nécessaire d'ajouter de temps à autre quelques gouttes de cet acide.

2° On prépare une solution de chlorure ferreux, comme il est dit plus haut, au moyen de 200 g. d'acide chlorhydrique et de limaille de fer en excès. L'excès de fer précipite différents métaux : plomb, cuivre, etc. L'arsenic, le phosphore, le soufre, se dégagent à l'état d'arsénamine, de phosphamine, de sulfide hydrique. On filtre la solution de chlorure ferreux, on l'évapore à $\frac{1}{2}$ volume, puis on y ajoute 50 p. d'acide chlorhydrique (à 1,18 pes. spéc.), on chauffe à la toile métallique ou au bain de sable, presque jusqu'à l'ébullition, et l'on ajoute, en plusieurs fois, 43 p. d'acide nitrique, à 52,5 % (1,330 pes. spéc.), ou bien de l'acide nitrique en quantité suffisante pour que le sel ferreux soit transformé en sel ferrique :



Cette transformation est annoncée par le changement de coloration que subit la liqueur, — elle devient fauve orangé, de brun noir sale qu'elle était —, ainsi que par le dégagement subit et violent de gaz qui se produit, boursouffle la liqueur, et la ferait déborder de la capsule, si l'on n'avait eu soin de ne remplir celle-ci qu'au quart environ. On extrait 2—3 gouttes de la solution, on les additionne d'une assez grande quantité d'eau distillée, puis d'une goutte de ferricyanure potassique en solution; il ne doit pas se manifester de coloration bleue. Si le sel n'était pas en totalité devenu ferrique, il faudrait ajouter à la liqueur une petite quantité d'un mélange de 1 p. d'acide nitrique et de 5 p. d'acide chlorhydrique, tout en continuant à la faire bouillir.

Lorsque le but est atteint, on ajoute 20 p. d'acide chlorhydrique, et l'on fait bouillir pendant quelques instants, en agitant continuellement, afin d'éliminer les dernières traces d'acide nitrique. On continue ensuite à évaporer la liqueur au bain-marie, jusqu'à ce qu'elle ait atteint la consistance sirupeuse.

On s'assure alors que la liqueur est normale; à cet effet, on place dans un tube à réaction 2—3 gouttes de chlorure liquide et 100 gouttes d'eau environ; on fait bouillir un instant : la liqueur peut présenter trois aspects différents :

1° Il s'y produit immédiatement un précipité jaune rouge. — La liqueur renferme alors beaucoup d'oxychlorure et une nouvelle addition d'acide chlorhydrique est nécessaire —.

2° La solution reste parfaitement limpide. — Elle renferme un excès d'acide chlorhydrique, dont il faut la débarrasser par l'ébullition —.

3° La solution se trouble légèrement, mais elle est encore relativement

transparente. — Elle ne renferme guère que des traces d'oxychlorure et est alors normale —.

Enfin, on ajoute de l'eau distillée jusqu'à ce que le produit soit ramené à la pes. spéc. exigée.

Propriétés. — Le chlorure ferrique liquide est brun jaune, limpide; il possède une réaction acide et une saveur fortement astringente; sa densité varie suivant les différentes pharmacopées. La pharmacopée belge et le codex français donnent à leur produit une pes. spéc. de 1,260, ce qui répond à un contenu d'environ 27 % de chlorure ferrique anhydre. La solution officinale allemande est un peu plus concentrée, elle possède une pes. spéc. de 1,280—1,282 (ou 29 % de chlorure anhydre).

Lorsqu'on concentre une solution aqueuse de chlorure ferrique, elle dégage de l'acide chlorhydrique, en formant une quantité correspondante d'oxychlorure. Les solutions diluées de chlorure ferrique se décomposent plus rapidement encore lorsqu'on les chauffe à l'ébullition.

Sous l'influence de la lumière, les solutions de chlorure ferrique se réduisent partiellement en formant du chlorure ferreux, et en dégageant du chlore. Celui-ci réagit à son tour sur l'eau et forme de l'acide chlorhydrique en dégageant de l'oxygène. Les matières organiques, ainsi que beaucoup de métaux, exercent une action semblable sur le chlorure ferrique.

La solution de chlorure ferrique possède la propriété de dissoudre de grandes quantités d'hydrate ferrique, en donnant une solution d'un rouge foncé.

Essai. — Le chlorure ferrique, mélangé de 4 vol. d'alcool, doit donner une solution limpide et transparente — absence d'oxychlorure ferrique —.

Un papier mouillé d'empois d'amidon contenant de l'iodeur potassique, suspendu au-dessus du chlorure ferrique, ne doit pas bleuir — absence de chlore libre —.

On fait tomber quelques gouttes de solution de chlorure ferrique dans un verre de montre, puis on approche un bâtonnet qui a été préalablement trempé dans l'ammoniaque; en présence d'un excès un peu notable d'acide chlorhydrique, il se forme immédiatement des vapeurs blanches (Biltz). Réafer conseille de traiter le chlorure ferrique liquide par une solution de phénol, à 1 %. Le mélange est bleu améthyste, lorsque le chlorure est neutre; il passe ensuite au brun. Si le chlorure renferme des traces d'acide chlorhydrique libre, la coloration est verdâtre; elle n'apparaît pas, si cet acide se trouve en grande quantité.

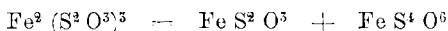
La pharmacopée germanique constate l'absence d'un excès d'acide chlorhydrique en chauffant lentement à l'ébullition 3 gouttes de solution de chlorure ferrique avec 10 c.c. (un excès) de solution normale-dixième d'hyposulfite sodique (renfermant, par litre, 23,6 g. de sel). On doit obtenir une liqueur incolore, dans laquelle sont suspendus quelques flocons d'hydrate ferrique. Si la liqueur était entièrement limpide, le chlorure ferrique renfermerait très probablement un excès d'acide; les quelques flocons d'hydrate correspondent, au contraire, à un léger excès d'oxychlorure :

L'hyposulfite sodique et le chlorure ferrique, en réagissant l'un sur l'autre,

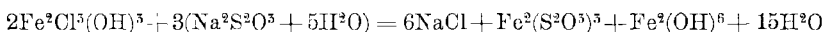
forment du chlorure sodique et de l'hyposulfite ferrique; celui-ci colore la liqueur en rouge violacé, foncé :



Après quelques instants, surtout lorsqu'on le chauffe, l'hyposulfite ferrique est réduit à l'état d'hyposulfite ferreux et de tétrathionate ferreux, tous les deux incolores :



Lorsque le chlorure renferme de l'oxychlorure, la double décomposition entre le chlorure ferrique et l'hyposulfite ne se produit que proportionnellement à la quantité de chlorure ferrique, et l'hydrate ferrique en excès se sépare, sous forme de flocons :



La solution de perchlorure dans l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, ne doit pas blenir lorsqu'on la traite par une solution fraîche de ferriocyanure potassique — chlorure ferreux —.

Quelques grammes du produit sont dilués et traités par un excès d'ammoniaque. On filtre et l'on partage le liquide filtré en diverses portions, sur lesquelles on fait les essais suivants :

La solution évaporée et chauffée au rouge, ne doit pas laisser de résidu — absence de matières fixes —. Elle ne doit pas être colorée en bleu — absence de cuivre —. Elle ne doit pas donner de précipité par le sulfide hydrique — absence de métaux —. Acidulée par l'acide acétique, elle ne doit pas précipiter lorsqu'on la traite par le nitrate barytique — absence d'acide sulfurique —. Sursaturée par l'acide sulfurique, elle ne doit pas décolorer le permanganate potassique — absence d'oxyde d'azote et d'autres produits nitrés —; elle ne doit pas non plus décolorer la solution d'indigo, lorsqu'on la chauffe avec l'acide sulfurique concentré — absence d'acide nitrique —.

La solution de chlorure ferrique traitée par la solution d'hydrate sodique, ne doit pas dégager de vapeurs qui noircissent un fragment de papier imbibé de nitrate mercurique — absence de sels ammoniacs —.

Usages. — Le chlorure ferrique coagule les matières albuminoïdes, le sang, par exemple; d'où il résulte qu'il est hémostatique. On l'emploie à l'intérieur et à l'extérieur. On en fait une teinture alcoolique et un sirop.

La pharmacopée germanique désigne sous le nom de *Ammonium chloratum ferratum*, un produit qu'elle obtient en évaporant à siccité, au bain-marie, un mélange de 32 p. de chlorure ammonique finement pulvérisé et de 9 p. de chlorure ferrique liquide, à 1,28 pes. spéc. (renfermant 29 % de chlorure ferrique anhydre). C'est un sel de couleur rouge orangé, hygroscopique, à saveur astringente, non acide, soluble sans résidu, dans 3 p. d'eau froide et dans 1 p. d'eau bouillante; il ne paraît pas former de combinaison bien définie. On l'ordonne à la dose de 0,1—0,6 g. dans la chlorose, la bronchite, les maladies scrofuleuses, etc. Il présenterait sur les autres ferrugineux l'avantage de ne pas produire la constipation.

Bromure ferreux, *Ferrum bromatum* : FeBr^2 . C'est un sel solide, vert jaunâtre, inodore, à saveur styptique, très altérable à l'air, soluble dans l'eau et l'alcool. Il cristallise avec 2 mol. d'eau. On le prépare en traitant 3,5 p. de limaille de fer, par 6,35 p. de brome et 30 p. d'eau distillée. Lorsque la liqueur est devenue incolore ou verdâtre pâle, on la sépare de l'excès de fer et on l'évapore à siccité au bain-marie.

On emploie le bromure ferreux aux mêmes usages que l'iode.

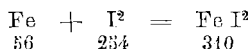
Iodure ferreux, Fe I² = 310.*Ferrum iodatum.*

Lorsqu'on fait cristalliser une solution d'iodure ferreux préparée au moyen d'un excès de fer, d'iode et d'eau, on obtient des cristaux d'un vert pâle : $\text{FeI}^2 + 4\text{H}^2\text{O}$. On prépare l'iodure ferreux anhydre : FeI^2 , en chauffant de la limaille de fer dans un creuset en porcelaine et en ajoutant, par petites portions, un léger excès d'iode; on maintient la masse en fusion, jusqu'à ce que les vapeurs d'iode soient entièrement dégagées. L'iodure ferreux ainsi préparé, constitue une masse foliacée, blanc verdâtre, très soluble dans l'eau.

L'iodure ferreux est très instable; il s'altère rapidement en formant de l'oxydo-iodure et de l'iodure ioduré. Aussi les différentes pharmacopées ont-elles supprimé ce sel pour le remplacer par l'iodure ferreux, préparé *ex tempore* pour servir à la confection du sirop d'iodure ferreux.

Sirop d'iodure ferreux.*Syrupus ferri iodati.*

On prépare une solution d'iodure ferreux au moyen du fer en excès, d'iode et d'un peu d'eau et on la filtre directement dans du sirop simple, dont on a chassé, par évaporation, une quantité d'eau égale à celle qui a été ajoutée pour former l'iodure ferreux :



Le contenu en iodure ferreux varie d'après les différentes pharmacopées :

Le sirop de la pharmacopée belge (1854)	renferme	0,3	‰	Fe I ²
»	»	1,0	‰	»
»	»	5,0	‰	»
»	»	12,0	‰	»
»	»	12,0	‰	»
»	»	0,5	‰	»
»	»	10,0	‰	»
»	»	10,0	‰	»
»	»	5,6	‰	»
»	»	20,0	‰	»

Le sirop d'iodure ferreux est limpide, à peu près incolore; il possède une sauveur ferrugineuse. On doit l'introduire encore chaud dans des flacons chauffés, de 50 g. au plus de capacité, dans lesquels se trouve un fragment de fil de fer, et que l'on bouche hermétiquement. Les flacons sont exposés aux rayons directs du soleil.

Usages. — Il est employé à des doses qui varient suivant son contenu en iodure ferreux. Un sirop qui renferme plus de 1 ‰ d'iodure ferreux, doit être considéré comme un médicament héroïque qui ne peut être absorbé en toute proportion.

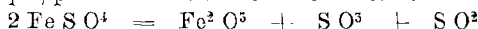
On prépare des tablettes et des pilules d'iodure ferreux (pilules de Blancard).

Combinaisons du fer avec l'oxygène et l'hydrogène.

L'oxyde ferreux : FeO , est une poudre noire, brillante, que l'on n'est pas encore parvenu à préparer à l'état de pureté. Son hydrate : $\text{Fe}(\text{OH})_2$, se précipite, lorsque l'on traite une solution ferreuse par une base alcaline, sous forme d'une masse floconneuse, blanche, qui absorbe rapidement l'oxygène de l'air et se transforme d'abord en hydrate ferroso-ferrique bleu vert sale, puis en hydrate ferrique brun. Il n'est pas employé comme tel en pharmacie.

Oxydes ferriques, Fe^2O^3 .

1° Colcothar, *Colcothar vitrioli, caput mortuum, crocus Martis vitriolatus*. Ce produit, autrefois employé en pharmacie, constitue le résidu de la préparation de l'acide sulfurique, par distillation du sulfate ferreux :



Il renferme un mélange d'oxyde ferrique et de sulfate ferrique basique. Il n'est plus employé que comme matière colorante et comme poudre à polir.

2° Oxyde ferrique rouge. Safran de Mars astringent, *Ferrum oxydatum rubrum, crocus Martis adstringens*. On l'obtient en chauffant l'hydrate ferrique au rouge sombre dans un creuset, ou bien encore, en calcinant un mélange de 100 p. de sulfate ferreux et de 9 p. de nitrate potassique. Le résidu de l'incinération est pulvérisé, bouilli et lavé avec de l'eau distillée, puis enfin séché. Il n'est plus employé.

Hydrates ferriques.

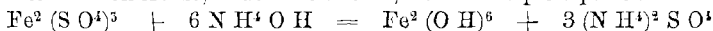
Hydrate ferrique desséché.

Oxyde ferrique, safran de Mars apéritif.

Ferrum oxydatum fuscum, crocus Martis aperitivus.

Le produit connu sous ces différents noms, est une poudre ténue, rouge brun, insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'acide chlorhydrique chauffé. Lorsqu'il a été desséché à une température inférieure à 30°, il se compose essentiellement de trihydrate ferrique : $\text{Fe}^2(\text{HO})^3$, renfermant des quantités variables de bihydrate : $\text{Fe}^2\text{O}(\text{HO})^4$. Chauffé à 100°, il se transforme en monohydrate : $\text{Fe}^2\text{O}^2(\text{HO})^2$; calciné au rouge sombre, il abandonne entièrement son eau d'hydratation et se transforme en oxyde ferrique : Fe^2O^3 .

On obtient ce produit en versant une solution diluée, froide, de sulfate ferrique dans une solution froide, diluée et en excès, d'ammoniaque liquide :



Le précipité est rassemblé sur un filtre en toile et lavé au moyen d'eau distillée froide, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par la solution chlorhydrique de chlorure barytique. Il est ensuite exprimé, disposé en couches minces et desséché à la température de 25°-30°.

La précipitation doit se faire dans des liqueurs aussi étendues que possible; de plus, on doit verser la solution ferrique dans l'ammoniaque. Si l'on opérât inversement, il se formerait des quantités notables de sulfate ferrique basique, insoluble, que l'on ne peut enlever par des lavages.

Le codex français et la pharmacopée belge possèdent un autre mode de préparation du safran de Mars apéritif, qu'ils appellent aussi : Sous-carbonate de fer. Suivant ces pharmacopées, on verse une solution de sulfate ferreux dans une solution de carbonate sodique (cette dernière doit être en léger excès); on lave, par décantation, le précipité qui s'est formé, on le sèche ensuite à une température très modérée.

Le précipité qui se forme dans ces conditions est constitué d'abord par du carbonate ferreux blanc, qui se transforme, par les lavages, en hydrocarbonate ferroso-ferrique, verdâtre, et par la dessiccation, en hydrate ferrique brun.

Essai. — Le produit doit se dissoudre entièrement à froid, dans l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau; lorsqu'il a été très fortement desséché, il ne se dissout plus que lentement dans l'acide.

La solution chlorhydrique étendue ne doit pas précipiter par le chlorure barytique, ou du moins elle ne doit donner qu'un très léger trouble — absence de sulfate.

Sursaturée par l'ammoniaque et filtrée, elle ne doit pas être colorée en bleu — absence de cuivre —, et ne doit pas précipiter en blanc par le sulfide hydrique — absence de zinc —.

On évapore à siccité la liqueur ammoniacale et l'on calcine le résidu; tout doit se volatiliser. Des substances fixes indiqueraient la présence de sels alcalino-terreux, terreux, ou d'autres matières étrangères.

2 g. du produit, traités par la soude caustique, ne doivent pas dégager d'odeur d'ammoniaque.

2 g. du produit, bouillis avec de l'eau et filtrés, donnent une liqueur qui s'évapore sans résidu sur un verre de montre — absence de sels alcalins —.

Usages. — On emploie l'hydrate ferrique desséché en poudres, en pilules, en pastilles, à la dose de 0,15—0,3—1 g., 3—4 fois par jour.

Hydrate ferrique humide.

Ferrum oxydatum hydricum in aqua, peroxydum ferri cum aqua.

Ce produit constitue une masse gélatineuse brune, légère, presque insipide, entièrement soluble, sans effervescence, dans les acides. Il est employé comme antidote de l'arsenic.

On prépare l'hydrate ferrique en versant une solution diluée de chlorure ou de sulfate ferrique dans une solution en excès d'ammoniaque liquide diluée. Il se forme un précipité gélatineux, qu'on lave soigneusement et que l'on introduit encore humide dans un flacon contenant une certaine quantité d'eau.

Il est indispensable d'opérer la précipitation dans des solutions aussi froides que possible, si l'on veut obtenir l'hydrate gélatineux léger : $\text{Fe}^2(\text{OH})^6$. Si l'on précipitait à chaud, ou si l'on séchait le précipité, ou bien encore si l'on faisait bouillir la liqueur qui le contient, l'hydrate deviendrait plus dense et serait moins propre à servir de contrepoison à l'acide arsénieux. Suivant Huger, il existerait trois hydrates ferriques qui se distinguent par leur contenu en eau : l'hydrate amorphe : $\text{Fe}^2(\text{OH})^6 = \text{Fe}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$, qui est léger, gélatineux, brun, facilement assimilable et qui s'unit bien aux acides; le métamorphe : $\text{Fe}^2\text{H}^4\text{O}^3 = \text{Fe}^2\text{O}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$, plus dense et moins assimilable, de couleur brun rouge; le cristalloïdique : $\text{Fe}^2\text{H}^2\text{O}^4 = \text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{H}^2\text{O}$, de couleur rouge, dense, composé de petits grains de forme indéterminée, d'apparence cristalline; cet hydrate est insoluble dans l'acide acétique et ne se dissout même que lentement dans les acides minéraux.

L'hydrate amorphe se produit lorsqu'on précipite une solution ferrique par l'ammoniaque, à basse température; le métamorphe, lorsqu'on abandonne le précédent pendant longtemps en contact avec de l'eau, ou lorsqu'on le chauffe légèrement. On l'obtient rapidement en chauffant à l'ébullition le liquide qui renferme l'hydrate amorphe. Par une longue conservation sous l'eau et surtout par l'application d'une certaine chaleur, l'hydrate métamorphe se transforme en hydrate cristalloïdique.

Il se manifeste des transformations semblables dans l'hydrate ferrique humide. Après un temps plus ou moins long, il se compose presque exclusivement d'hydrate cristalloïdique et ne peut plus être considéré comme un antidote efficace à l'acide arsénieux.

Pour remédier à cet inconvénient, la pharmacopée germanique prépare, *ex tempore*, l'hydrate ferrique humide, qui doit servir de contrepoison à l'arsenic, en précipitant une solution étendue de sulfate ferrique par un lait de magnésie en excès.

On peut aussi diluer 50 g. de perchlorure de fer liquide (à 1,26 pes. spéc.) dans 130 g. d'eau et y ajouter, peu à peu, un lait obtenu au moyen de 7 g. de magnésie calcinée et 133 g. d'eau. On agite le mélange épais qui s'est formé et l'on en fait prendre 1 ou 2 cuillerées à bouche, d'abord de 15 en 15 minutes, puis de demi-heure en demi-heure, puis d'heure en heure, enfin de deux en deux heures. Il sert aussi d'antidote aux arséniates alcalins.

Le mélange renferme de l'hydrate ferrique, qui forme avec l'anhydride arsénieux un arsénite ferrique basique, très insoluble; il contient, de plus, du chlorure magnésique et un petit excès de magnésic qui servent de purgatif. Du reste, la magnésie constitue à elle seule déjà un bon antidote de l'acide arsénieux avec lequel elle forme une combinaison très insoluble; la pharmacopée autrichienne ne possède pas d'autre antidote de l'arsenic.

Hydrate ferrique soluble. Hydrate ferrique dialysé.

Ferrum oxydatum dialysatum, ferrum hydrooxydatum dialysatum liquidum.

La solution aqueuse de chlorure ferrique possède la propriété de dissoudre de grandes quantités d'hydrate ferrique récemment précipité. Si l'on soumet la solution ainsi obtenue à la dialyse, le chlorure ferrique passe à travers la membrane du dialyseur en se dissolvant dans l'eau qui l'entoure, et l'hydrate ferrique reste en solution dans le dialyseur, sous forme colloïdale.

Voici comment on opère pour obtenir le produit connu sous le nom d'hydrate ferrique dialysé :

On dilue 170 g. de solution de chlorure ferrique, à 1,26 pes. spéc., au moyen de 100 g. d'eau distillée et on y ajoute, par petites portions, un mélange de 165 c.c. d'ammoniaque à 10 % et de 100 c.c. d'eau; on agite fortement après chaque addition; lorsque le mélange est accompli, on l'abandonne au repos pendant une heure ou deux. Après ce temps, la liqueur est ordinairement devenue limpide. S'il n'en était pas ainsi, il serait nécessaire d'ajouter, d'heure en heure, 2 ou 3 g. de chlorure ferrique et d'agiter fortement. On cesse d'ajouter du chlorure ferrique, aussitôt que la solution est devenue limpide; on peut même y introduire successivement de petites quantités d'ammoniaque en agitant, afin de charger autant que possible la liqueur d'hydrate ferrique. Il est, en tous cas, nécessaire d'obtenir finalement une solution entièrement claire, en ajoutant au besoin un peu de chlorure ferrique. On introduit la liqueur dans le dialyseur, et l'on fait plonger celui-ci dans l'eau, de façon que les deux niveaux coïncident. On renouvelle chaque jour l'eau extérieure qui, pendant les 20 premiers jours

peut être de l'eau de source de bonne qualité; après ce temps, on n'emploie plus à la dialyse que de l'eau distillée, et on la remplace jusqu'à ce qu'elle cesse de précipiter par le nitrate d'argent. Le chlorure ammonique et le chlorure ferrique sont alors entièrement enlevés et le dialyseur ne renferme plus qu'une solution aqueuse, concentrée, d'hydrate ferrique à l'état colloïdal. On la recueille et on l'étend d'eau, au besoin, jusqu'à la dilution exigée.

On obtient une solution plus concentrée d'hydrate ferrique colloïdal, en traitant la solution concentrée de chlorure ferrique à 1,480 pes. spéc. par de l'ammoniaque à 20 %. On opère de la façon indiquée ci-dessus.

Pour déterminer la quantité d'oxyde ferrique contenue dans le produit, on en évapore, au bain-marie, une quantité déterminée; 10 p. du résidu sec renferment 8 p. d'oxyde ferrique.

Tableau indiquant la quantité d'oxyde ferrique contenue dans une liqueur d'hydrate ferrique dialysé, d'une pes. spéc. déterminée. Température 17° (Hager).

Fe ² O ³ en %	PES. SPÉC.	Fe ² O ³ en %	PES. SPÉC.
10	1,102	5	1,046
9,5	1,096	4,5	1,041
9	1,091	4	1,036
8,5	1,085	3,5	1,031
8	1,079	3	1,027
7,5	1,074	2,5	1,022
7	1,068	2	1,018
6,5	1,063	1,5	1,014
6	1,057	1	1,009
5,5	1,052	0,5	1,004

L'hydrate ferrique dialysé, obtenu par le procédé que nous venons de décrire, est un liquide rouge brun, entièrement limpide, à saveur légèrement astringente, non désagréable, soluble dans l'alcool, dans l'acide acétique, dans les solutions sucrées. L'hydrate ferrique en est précipité par la plupart des acides organiques et inorganiques, par l'ammoniaque, par les hydrates et les carbonates alcalins, de même que par un grand nombre de sels solubles dans l'eau. Le nitrate d'argent et le chlorure mercurique ne produisent pas de précipité dans la liqueur dialysée.

Une addition de tannin en solution colore l'hydrate ferrique dialysé en brun, mais non pas en noir. Le sulfocyanure et le ferrocyanure potassiques donnent un précipité gélatineux, et non pas les précipités colorés habituels des sels ferriques. Le sulphydrate ammonique sépare tout le fer à l'état de sulfure noir.

Usages. — L'hydrate ferrique dialysé est un excellent ferrugineux; comme tonique et roborant, il paraît mériter la préférence sur les autres sels ferreux et ferriques. On l'ordonne à la dose de 20—50 g. en un jour (solution à 5 %), dans de l'eau sucrée; en injections sous-cutanées, dilué de 9 p. d'eau. Dose de l'injection : 1 g.

Solution d'oxychlorure de fer, *Liquor ferri oxychlorati*. Cette liqueur remplace, pour la pharmacopée germanique, l'hydrate ferrique dialysé. On l'obtient en diluant 35 p. de solution de chlorure ferrique (à 1,28 pes. spéc.), de 160 p. d'eau distillée, et en ajoutant 35 p. d'ammoniaque (à 10 % H³N), diluées de 320 p.

d'eau. On lave soigneusement l'hydrate ferrique qui s'est précipité, on l'exprime aussi bien que possible et on le traite par 3 p. d'acide chlorhydrique à 25 %. Après un repos de trois jours, on chauffe modérément jusqu'à ce que la solution soit accomplie. On donne ensuite à la liqueur une pes. spéc. de 1,050.

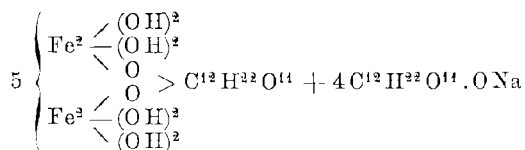
La solution d'oxychlorure de fer est d'un brun rouge, limpide, inodore; elle possède une saveur légèrement astringente; elle doit renfermer 3,5 % de fer. Elle n'est pas précipitée par la solution de nitrate d'argent.

Saccharate de fer. Saccharate de fer et de sodium, *Ferrum oxydatum saccharatum solubile*, *Natron ferri saccharatum*. La pharmacopée germanique désigne sous ce nom de l'hydrate ferrique rendu soluble par le sucre et l'hydrate sodique. Pour préparer ce produit, la pharmacopée germanique précipite à froid par le carbonate sodique une solution sucrée de chlorure ferrique, puis elle ajoute au mélange de la soude caustique et laisse en digestion jusqu'à ce que le précipité d'hydrate ferrique qui s'était formé soit redissous. Elle traite alors par le carbonate sodique qui précipite de nouveau de l'hydrate ferrique, mélange de petites quantités de soude. Elle lave soigneusement le précipité, l'exprime, y ajoute du sucre et dessèche la masse.

Hager a substitué à ce singulier mode de préparation le procédé suivant beaucoup plus rationnel : dans un vase d'une contenance de 2 litres, on introduit 100 g. de chlorure ferrique liquide à 1,28 pes. spéc. (29 % Fe^2Cl^6) et 400 g. d'eau distillée froide, puis on ajoute une solution de 82 g. de carbonate sodique cristallisé, dans 350 g. d'eau. Il se précipite de l'hydrate ferrique, qu'on lave soigneusement par décantation d'abord, ensuite sur un filtre de toile. On exprime aussi bien que possible et l'on introduit le gâteau d'hydrate dans un ballon d'un litre, avec une solution refroidie de 32 g. de sucre et de 4,5 g. d'hydrate sodique dans 36 c.c. d'eau. On fait macérer le mélange, en agitant souvent et fortement; après 1 $\frac{1}{2}$ heure environ, la solution est opérée : la liqueur a pris une coloration rouge brun; elle est entièrement limpide. Si la solution n'était pas complète après 2 $\frac{1}{2}$ heures, on ajouterait un mélange intime de 1,5 g. de sucre et de 0,5 g. d'hydrate sodique et l'on agiterait de nouveau. On verse, en un mince filet, la solution de saccharate ferrico-sodique ainsi obtenue, dans un litre d'alcool à 90 % en agitant continuellement; le saccharate se précipite. Après une heure de repos, on décante la solution alcoolique et on débarrasse, par pression, le précipité du liquide alcoolique qu'il a retenu, puis on le délaie dans 30 c.c. d'eau et on laisse le mélange en contact, en agitant fortement de 10 en 10 minutes, jusqu'à ce que la solution soit complète. On précipite de nouveau le saccharate par un litre d'alcool, de la même façon que ci-dessus; on rassemble le précipité qui se forme, dans un filtre en papier; on le lave au moyen de 30—40 c.c. d'alcool absolu, on exprime aussi bien que possible le précipité dans le filtre, puis on l'étend en couches minces sur des surfaces de porcelaine et on le dépose dans un endroit tiède, jusqu'à ce qu'il paraisse tout à fait sec. On le mélange alors avec du sucre pulvérisé en quantité suffisante pour que le poids total atteigne 100 g.

Le produit ainsi préparé renferme 10 % de fer ou 19 % d'hydrate ferrique : $\text{Fe}^2(\text{H}\text{O})^6$. C'est une poudre rouge brunâtre qui donne rapidement avec l'eau une solution limpide, rouge brun foncé, d'une saveur douceâtre faiblement amère, qui se mêle, sans donner de précipité, à la solution de sucre, à la glycérine, à l'ammoniaque liquide, à la solution froide de carbonate et de bicarbonate sodique, à l'acide acétique dilué. Avec le tannin, elle donne un trouble brun, mais non pas la coloration bleu violet du tannate ferrique; elle ne se colore pas en bleu par le phénol. Elle est précipitée par le sulfate et le chlorure sodique, ainsi que par d'autres sels alcalins. Elle est insoluble dans l'alcool et l'éther.

Suivant Hager, le saccharate préparé par le procédé que nous venons de décrire, renferme en moyenne 30,3 % d'oxyde ferrique, 8 % de carbonate sodique (répondant à 4,7 % d'hydrate sodique) et 64,35 % de sucre. Sa constitution serait représentée par la formule suivante :



Essai. — La solution diluée du saccharate, sursaturée par l'acide sulfurique dilué, ne doit pas donner de trouble intense lorsqu'on la traite par la solution de nitrate d'argent — absence de traces trop considérables de chlorure.

Pour doser la quantité d'oxyde ferrique contenue dans le produit, on en incinère fortement quelques grammes dans un creuset taré; on obtient comme résidu de l'oxyde ferrique et de la soude; lorsqu'on reprend ce résidu par de l'acide acétique dilué au moyen d'alcool faible, on enlève l'alcali à l'état d'acétate; on peut évaporer le liquide et peser l'acétate desséché. La partie insoluble restée dans le creuset se compose de l'oxyde ferrique que renfermait le produit.

Le saccharate de fer est une excellente préparation qui est parfaitement supportée par l'estomac. On l'emploie à la dose de 0,3—0,5—1 g., de 2—4 fois par jour, en poudres, en pilules ou en pastilles.

Oxyde ferroso-ferrique, Fe^3O^4 .

Ethiops martial.

Ferrum oxydulatum oxydatum, ethiops martialis, ferrum oxydulatum nigrum.

A l'état naturel, il constitue l'aimant ou oxyde magnétique, que l'on rencontre cristallisé en octaèdres du système régulier ou bien en masse compacte.

On le préparait autrefois en incinérant, dans un creuset couvert, de l'oxyde ferrique imprégné d'huile, ou bien en abandonnant à l'air de la limaille de fer lavée et mouillée; à la température de 20—30°, la limaille se recouvre d'une couche jaune d'oxyde ferrique, qui, peu à peu, devient noire. Après un certain temps, on triture la masse et on la lévigue; l'oxyde ferroso-ferrique est enlevé et séparé de la limaille non oxydée; on le recueille sur un filtre, on le lave à l'alcool et on le dessèche.

On le prépare aujourd'hui de la façon suivante :

80 p. de solution de sulfate ferrique à 1,430 pes. spéc., renfermant 36 % de sulfate ferrique : $\text{Fe}^3(\text{SO}^4)^3$, sont mélangées avec une solution de 25 p. de sulfate ferreux cristallisé, dans 350 p. d'eau; on ajoute ensuite un léger excès d'ammoniaque liquide, puis on fait bouillir le tout, jusqu'à ce que le précipité se soit transformé en une poudre très noire, que l'on recueille sur un filtre en toile, qu'on lave à l'eau bouillante, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par la solution chlorhydrique de chlorure barytique et que l'on dessèche à une température très modérée.

Le produit ainsi obtenu est une poudre noire, magnétique, inodore et insipide. Sa composition répond à la formule : $\text{Fe}^3\text{O}^4 + \text{H}^2\text{O}$.

C'est une préparation peu active et qui n'est plus guère employée aujourd'hui.

Sulfures de fer.

On connaît les sulfures de fer suivants :

Sulfure ferreux.	Fe S
Sulfure ferrique	Fe ³ S ³
Bisulfure de fer	Fe S ²

Sulfure ferreux, *Ferrum sulfuratum* : Fe S. On obtient ce composé de différentes façons :

1° En chauffant au rouge vif, dans un creuset couvert, un mélange de 6 p. de fer en limaille et de 4,5 p. de soufre sublimé. Lorsque l'excès de soufre est volatilisé et que la masse est devenue liquide, on verse le contenu du creuset sur une plaque de fer; on le brise en fragments, après refroidissement. Le sulfure de fer ainsi préparé forme des masses gris foncé, noirâtres, d'un éclat métallique. Il n'est plus employé qu'à la préparation du sulfide hydrique.

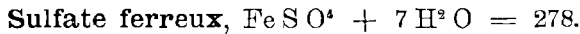
2° Sulfure de fer précipité, *Ferrum sulfuratum præcipitatum*. 32 p. de sulfate ferreux cristallisé sont triturées avec 30 p. d'ammoniaque à 0,935 pcs. spéc. et 1000 p. d'eau. On dégage dans la liqueur un courant de sulfide hydrique, jusqu'à sursaturation. Le précipité est rassemblé dans un filtre et lavé au moyen d'eau distillée. Il renferme une notable quantité d'eau et s'oxyde rapidement à l'air, aussi ne doit-on le préparer qu'au fur et à mesure du besoin. On en fait parfois un sirop, mais il n'est plus guère employé que comme antidote dans les empoisonnements par les métaux, surtout par les sels de plomb et de mercure.

Antidote de Duflos. Le précipité de sulfure de fer, obtenu par le procédé que nous venons de décrire, au moyen de 32 p. de sulfate ferreux, est mélangé avec 8 p. de magnésie calcinée, délayées dans 56 p. d'eau. On étend d'eau jusqu'à 160 p. Le produit doit être conservé dans un endroit frais, dans des flacons remplis et bouchés hermétiquement. Il sert de contrepoison des sels métalliques.

Le sulfure ferrique : Fe³S³, est une masse jaune grisâtre, qui se produit lorsqu'on chauffe au rouge sombre un mélange de sulfure de fer et de soufre. Il est peu connu.

Le bisulfure de fer est très répandu dans la nature : il constitue la pyrite et la sperkise; la première cristallise dans le système cubique, la seconde, en prismes rhombiques.

Enfin, il existe encore dans la nature un autre sulfure de fer, qui a reçu le nom de leberkise ou pyrite magnétique, et qui répond à la formule : Fe⁷S³, ou peut-être : Fe⁸S³.



Vitriol vert, couperose verte.

Ferrum sulfuricum oxydulatum, ferrum sulfuricum crystallisatum, vitriolum Martis.

Il paraît avoir été plus ou moins bien connu dans l'antiquité; il était employé à la teinture des tissus. Basilius Valentinus (xv^e siècle) le prépara au moyen du fer et de l'acide sulfurique; Agricola (xvi^e siècle), au moyen de la pyrite.

Sulfate ferreux du commerce.

Ferrum sulfuricum crudum sive venale.

On l'obtient comme produit accessoire, dans différentes opérations industrielles, dans la fabrication de l'alun, par exemple. On l'obtient encore par le lessivage des pyrites effleurées à l'air, etc.

Le sulfate ferreux du commerce forme des masses de cristaux mélangées de débris cristallins, de couleur bleu verdâtre ou verdâtre, assez transparentes, sèches et recouvertes par-ci par-là d'une poussière blanc jaunâtre. Un produit composé de très petits cristaux, brunâtres à la surface, de même qu'un sel d'un vert très foncé (vitriol noir) doit être rejeté.

Le sulfate ferreux du commerce renferme de plus ou moins grandes quantités de sulfate ferrique basique, de sulfate magnésique, de sulfate manganéux, de sulfates de zinc, de cuivre et d'aluminium. Il ne peut être employé qu'à l'extérieur, en bains (25—50 g. pour un bain). Il sert aussi comme désinfectant, en fixant l'ammoniaque et le sulfide hydrique.

Purification. On peut, dans une certaine mesure, purifier le sulfate ferreux du commerce, en le dissolvant dans 3 fois son poids d'eau, puis en ajoutant $\frac{1}{20}$ p. de fer en limaille et un peu d'acide sulfurique. L'hydrogène naissant ramène à l'état ferrique le sel ferrique que le produit renferme toujours; de plus, l'excès de fer précipite le cuivre. Mais les sulfates de zinc, de manganèse, de magnésium, d'aluminium qu'il peut contenir ne sont pas éliminés.

On peut aussi traiter la solution du sulfate ferreux par un courant de sulfide hydrique, qui réduit le sel ferrique et précipite le cuivre (et l'arsenic) à l'état de sulfure.

Sulfate ferreux cristallisé pur.

Ferrum sulfuricum crystallisatum purum.

Préparation. — On dilue 250 p. d'acide sulfurique pur, de 1000 p. d'eau distillée, puis on les introduit dans un ballon contenant 155 p. (un excès) de limaille, de tournure ou de fil de fer. Quand la réaction se ralentit à la température ordinaire, on chauffe le ballon au bain-marie, jusqu'à ce que tout dégagement de gaz ait cessé; on filtre ensuite rapidement et l'on reçoit le liquide filtré dans un flacon renfermant 30 p. d'acide sulfurique dilué; on abandonne ensuite à la cristallisation. Si la solution était trop étendue, on l'évaporerait rapidement après y avoir introduit un gros fragment de fer pur, que l'on retire lorsque l'évaporation est terminée. Il est cependant préférable d'amener la liqueur à concentration avant de la filtrer. On recueille les eaux-mères et on les évapore après y avoir ajouté un peu de fer et d'acide sulfurique, puis on les filtre comme il est dit plus haut. Les cristaux, recueillis sur un filtre, sont lavés au moyen d'un peu d'eau, puis au moyen d'alcool à 45 $\frac{0}{100}$, puis, enfin, desséchés à la température ordinaire, entre des feuilles de papier à filtrer.

Bonsdorf, qui a conseillé l'addition d'acide sulfurique au liquide filtré, admettait que cet acide maintient en solution le sulfate basique, qui se forme à l'air pendant la filtration, et qui se précipiterait sous forme d'une poudre jaune, si la solution ne renfermait pas d'acide libre. Suivant Biltz, l'acide sulfurique empêche l'oxydation de se produire et une solution de sulfate ferreux (1:10),

additionnée d'un peu de cet acide, conserve plusieurs jours le même titre en sel ferreux (dosé au permanganate).

Le fer en excès précipite le cuivre, le plomb, etc.; le phosphore, l'arsenic, le soufre, le carbone contenus dans le fer ou dans l'acide sulfurique, se dégagent à l'état de phosphamine, d'arsénamine, de sulfide hydrique et d'hydrocarbure.

Propriétés. — Le sulfate ferreux se présente sous forme de cristaux monocliniques, transparents, de couleur bleu verdâtre, d'une saveur styptique, atramentaire; il est soluble dans 1 $\frac{1}{2}$ p. d'eau à la température ordinaire, dans $\frac{1}{3}$ p. d'eau à 100°; il est insoluble dans l'alcool et l'éther; sa pes. spéc. est de 1,9. Lorsqu'il est pur, sa solution possède une réaction un peu acide. Un sel oxydé à l'air rougit plus fortement le tournesol. Les cristaux de sulfate ferreux s'effleurissent à l'air sec en se recouvrant d'une couche blanche de sel moins riche en eau de cristallisation; à 100°, ils perdent 6 molécules d'eau; la 7^{me} ne se dégage qu'à 300°. Ils s'oxydent à l'air, en se revêtant d'une couche jaune brunâtre de sulfate ferrique basique.

Lorsqu'on évapore dans le vide une solution acide de sulfate ferreux, on obtient d'abord du sel à 7 molécules, ensuite du sel ne renfermant plus que 5, puis 4 molécules d'eau. On peut obtenir un produit à 2 et à 3 molécules, en évaporant une solution renfermant beaucoup d'acide sulfurique libre.

Essai. — La couleur du sel doit être le bleu verdâtre; un produit vert d'herbe ou vert jaunâtre renferme de notables quantités de sel ferrique. Le sulfate ferreux doit donner une solution aqueuse bleu verdâtre, limpide, ou très peu trouble, qui, en tous cas, doit se clarifier complètement par l'addition d'une goutte ou deux d'acide sulfurique. Cette solution donne un précipité bleu foncé lorsqu'on la traite par le ferriocyanure potassique et un précipité blanc, par la solution de chlorure barytique.

La solution aqueuse ne doit pas donner d'effervescence quand on la traite par une solution de carbonate alcalin — absence d'acide en excès —; additionnée d'une goutte d'acide sulfurique, elle ne doit pas donner de coloration rouge trop intense par le sulfocyanate potassique — absence de traces trop importantes de sel ferrique —.

La solution aqueuse, concentrée, acidulée par l'acide sulfurique et traitée par le sulfide hydrique, ne doit donner qu'un très léger trouble blanc, dû à du soufre mis en liberté par la réduction du peu de sel ferrique que le sulfate ferreux contient ordinairement; un précipité ou une coloration brunâtre indiquerait la présence du cuivre.

La solution concentrée de sulfate ferreux ne doit pas dégager l'odeur d'ammoniaque lorsqu'on la chauffe modérément avec la solution d'hydrate sodique — absence de sels ammoniques, notamment de sulfate ferroso-ammonique —.

2 g. de sulfate ferreux en solution sont chauffés avec quelques grammes d'acide nitrique. Lorsque le fer est entièrement passé à l'état ferrique, on dilue la liqueur et on en précipite l'hydrate ferrique par un excès d'ammoniaque. Le liquide filtré doit être complètement incolore; une coloration bleue décèlerait le cuivre. Le liquide filtré est divisé en 3 portions; la première ne doit pas être modifiée par le sulphydrate ammonique — absence de zinc, de cuivre —; la deuxième, traitée par le phosphate sodique, ne doit pas donner de précipité grumeleux cristallin, même après un long repos — absence de sels magné-

siques —. On évapore la troisième portion à siccité, puis on la calcine; elle doit se volatiliser complètement. Un résidu serait l'indice de — sels alcalins —.

Usages. — On donne le sulfate ferreux à la dose de 0,05—0,1—0,2 g., 3—5 fois par jour; à l'extérieur, en injections et on lotions. Il sert à préparer différents sels de fer.

Sulfate ferreux précipité par l'alcool, *Ferrum sulfuricum alcoholisatum sive alcoholo precipitatum*. C'est une poudre cristalline, bleuâtre, plus stable que le produit précédent et possédant la même formule : $\text{FeSO}^4 + 7\text{H}^2\text{O}$.

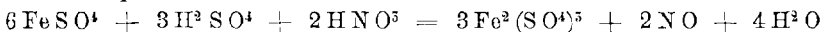
On le prépare en précipitant, par 1 vol. d'alcool à 90 %, la solution filtrée de sulfate ferreux, préparée de la façon indiquée à l'article précédent. On agite pendant quelques minutes, puis on rassemble la poudre cristalline dans un filtre mouillé d'alcool et on la lave au moyen d'alcool à 90 %, jusqu'à ce que le liquide filtré ne rougisser plus le papier de tournesol. On recueille les cristaux et on les dessèche à la température ordinaire entre des feuilles de papier à filtrer. On le conserve dans des flacons bien fermés.

Sulfate ferreux desséché, *Ferrum sulfuricum siccum* : $\text{FeSO}^4 + \text{H}^2\text{O}$. On obtient ce produit en réduisant des cristaux de sulfate ferreux en une poudre grossière que l'on étend en couches minces entre du papier à filtrer et que l'on place dans un endroit dont la température ne doit pas dépasser 25°—30°. Si possible, on expose la poudre aux rayons directs du soleil. Les particules cristallines s'effleurissent superficiellement; on peut alors achever la dessiccation au bain-marie, sans craindre de voir les cristaux se liquéfier. La dessiccation est terminée lorsque 100 p. de sulfate ferreux sont réduites à 61—62 p.

Le produit ainsi obtenu forme une poudre blanc verdâtre qui se dissout lentement mais complètement dans l'eau. Il est parfois employé à la préparation de pilules.

Sulfate ferroso-ammonique, *Ferrum sulfuricum ammoniatum* : $\text{FeSO}^4 + (\text{NH}^4)^2\text{SO}^4 + 6\text{H}^2\text{O}$. Il forme des cristaux monocliniques, verdâtres, solubles dans 4 p. d'eau froide, plus solubles encore dans l'eau bouillante, insolubles dans l'alcool. On le prépare en dissolvant dans 200 p. d'eau distillée bouillante, acidulée de 5 p. d'acide sulfurique dilué, 100 p. de sulfate ferreux et 48 p. de sulfate ammonique. On filtre et l'on fait cristalliser par refroidissement. On peut redissoudre les cristaux dans un peu d'eau, puis ajouter à la solution 2 vol. d'alcool. La poudre cristalline est desséchée à une température modérée, entre des feuilles de papier à filtrer. On l'employait autrefois comme réactif au lieu du sulfate ferreux, parce qu'on le croyait moins oxydable à l'air.

Sulfate ferrique, *Ferrum sulfuricum oxydatum*. Ce sel existe à l'état naturel au Chili (coquimbite). On le prépare en chauffant au bain-marie 80 p. de sulfate ferreux cristallisé, 50 p. d'eau, 15 p. d'acide sulfurique et 10 p. d'acide nitrique à 1,33 pes. spéc. (52,5 %); on chauffe jusqu'à ce que la liqueur ait pris une couleur fauve, qu'elle soit devenue entièrement limpide et qu'une goutte prélevée, diluée de beaucoup d'eau et traitée par le ferrocyanure potassique, ne se colore plus en bleu. A ce moment, le sel ferreux est entièrement transformé en sel ferrique :



Lorsqu'on évapore la solution de sulfate ferrique ainsi préparée, on obtient comme résidu une masse blanche, cristalline, anhydre, qui attire fortement l'humidité de l'air, en se transformant en un liquide épais, sirupeux, de couleur rouge jaune.

Solution de sulfate ferrique, *Liquor ferri sulfurici oxydati*. Cette solution est officinale en Allemagne; elle sert surtout à la préparation de l'hydrate ferrique, de l'oxyde brun et de différents sels ferriques. Pour l'obtenir, on évapore à consistance sirupeuse, afin de chasser l'excès d'acide nitrique, la solution

de sulfate ferrique, préparée de la façon décrite ci-dessus; puis on ajoute de l'eau distillée, en quantité suffisante pour ramener la liqueur à la pes. spéc. exigée. Cette pes. spéc. est de 1,430 (répondant à 10 % de fer), pour la pharmacopée germanique.

La solution de sulfate ferrique de cette concentration est limpide, d'un brun jaune, inodore; elle possède la consistance d'un sirop liquide et une saveur très styptique; elle renferme 36 % de sulfate ferrique anhydre ou 10 % de fer. Quand on la chauffe, elle fonce en couleur, pour reprendre sa coloration primitive par le refroidissement. Lorsqu'on la chauffe, après l'avoir fortement diluée, elle se trouble et précipite du sulfate ferrique basique. Pour éviter qu'elle se décompose, on doit la conserver à l'abri de la lumière.

Essai. — La solution très diluée de sulfate ferrique ne doit pas donner de précipité bleu lorsqu'on la traite par le ferricyanure potassique — absence de sel ferreux —; elle ne doit pas se troubler par addition de nitrate d'argent en solution — absence de chlorure —. La solution, sursaturée par l'ammoniaque et filtrée, ne doit pas être modifiée par le sulfide hydrique — absence de cuivre, etc. —; une portion du liquide filtré, évaporée à siccité, donne un résidu de sulfate ammonique, qui disparaît entièrement par la calcination — absence de sels fixes —. Une autre portion de la liqueur ammoniacale, sursaturée par l'acide sulfurique dilué et additionnée de solution de sulfate ferreux et d'acide sulfurique concentré, ne doit pas montrer de zone brune à la limite des liquides — absence de nitrate —. On peut aussi constater l'acide nitrique au moyen du cornet de papier mouillé d'empois d'amidon ioduré, en ajoutant à la solution de sulfate ferrique un peu de chlorure sodique et 2 c.c. d'acide sulfurique concentré. En présence d'acide nitrique, il se dégage du chlore et le cornet de papier se colore en violet foncé.

Sulfate ferrico-ammonique, alun de fer et d'ammoniaque, *Ferrum sulfuricum ammoniatum* : $\text{Fe}^2(\text{SO}_4)^3(\text{NH}_4)^2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$. Il forme des cristaux octaédriques, transparents, de couleur améthyste pâle, qui s'effleurissent superficiellement à l'air; il est inodore et possède une saveur styptique prononcée; il se dissout dans 3 p. d'eau à 15°; il est insoluble dans l'alcool. On doit le conserver dans des vases à fermeture hermétique, à l'abri de la lumière.

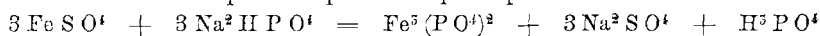
Il semble constituer un astringent encore plus énergique que l'alun commun et comme tel est parfois employé à l'extérieur.

Phosphate ferreux, $\text{Fe}^2(\text{PO}_4)^2$.

Ferrum phosphoricum oxydatum, ferrum phosphoricum caeruleum.

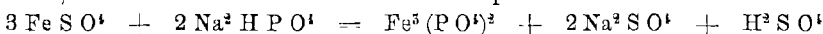
A l'état naturel, il constitue la vivianite : $\text{Fe}^2(\text{PO}_4)^2 + 8\text{H}_2\text{O}$.

On l'obtient en précipitant une solution de 3 p. de sulfate ferreux cristallisé dans 18 p. d'eau froide, par une autre solution, également froide, de 4 p. de phosphate sodique cristallisé dans 16 p. d'eau distillée. Le précipité est aussitôt jeté sur un filtre et lavé au moyen d'eau distillée froide, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne précipite plus par le chlorure barytique. On le recueille ensuite et on le sèche à une température qui ne doit pas dépasser 25°.



Lorsqu'on emploie à la précipitation les quantités indiquées ci-dessus, qui répondent à 3 molécules de sulfate ferreux pour 3 molécules de phosphate sodique, la plus grande partie du fer est précipitée à l'état de phosphate ferreux blanc et il reste en solution de l'acide phosphorique, qui donne à la liqueur une réaction acide et qui maintient un peu du phosphate en solution; aussi, lorsqu'on sursature le liquide filtré par le carbonate sodique, il se précipite une nouvelle quantité de phosphate ferreux. Lorsqu'on emploie 2 molécules seulement de

phosphate bisodique pour 3 molécules de sulfate ferreux, la liqueur est encore acide, mais son acidité est due à l'acide sulfurique :



Enfin, lorsqu'on fait entrer en réaction 4 molécules de phosphate sodique, tout le phosphate ferreux est précipité et la liqueur renferme du phosphate monosodique : NaH^2PO^4 . Au contact de l'air, le phosphate ferreux, blanc, acquiert une coloration bleue de plus en plus prononcée, en se transformant en phosphate ferroso-ferrique. Plus il renferme de ce dernier composé, plus sa coloration est foncée.

Le phosphate ferreux officinal forme une poudre bleu grisâtre ou bleu ardoise, inodore, insipide, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides; par la chaleur, il devient d'abord gris verdâtre, puis enfin gris brun.

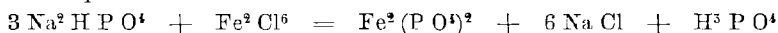
Essai. — Le phosphate ferreux doit être de couleur aussi claire que possible; il se dissout entièrement dans l'acide chlorhydrique dilué, en donnant une solution qui ne doit pas précipiter par le chlorure barytique — absence de sulfate — et qui ne doit pas donner de précipité coloré, lorsqu'on la sature par le sulfide hydrique — absence de plomb, de cuivre, d'arsenic —. Un trouble blanc de soufre, réduit par le sel ferrique, doit être négligé.

Usages. — On emploie le phosphate ferreux à la dose de 0,1—0,3—0,6 g., plusieurs fois par jour, comme ferrugineux léger.

Phosphate ferrique, $\text{Fe}^2 (\text{PO}^4)^2$.

Ferrum phosphoricum oxydatum, ferrum phosphoricum album.

C'est une poudre blanche ou blanchâtre, presque insipide, insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique, soluble dans l'acide chlorhydrique, que l'on prépare en précipitant 15 p. de solution de chlorure ferrique (à 1,26 pes. spéc.), diluées de 50 p. d'eau, par une solution de 15 p. de phosphate sodique officinal, dissoutes dans 100 p. d'eau distillée. Le précipité est recueilli, lavé et desséché à une température modérée :



Desséché à 50°, le phosphate ferrique renferme 8 molécules d'eau. Il n'en conserve que 4 molécules lorsque la dessiccation a eu lieu à 100°.

Le phosphate ferrique doit être entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique chauffé — absence de sulfates barytique, calcique, etc. —. Traitée par le sulfide hydrique, la solution chlorhydrique ne doit donner qu'un précipité blanc, de soufre — absence de métaux, d'arsenic —.

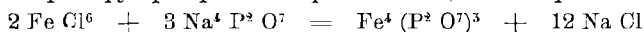
Le phosphate ferrique est employé aux mêmes usages que le sel précédent.

Pyrophosphate ferrique, $\text{Fe}^2 (\text{P}^2\text{O}^7)^2 + 9 \text{H}^2\text{O}$.

Ferrum pyrophosphoricum oxydatum.

Le pyrophosphate ferrique constitue une poudre amorphe, blanche, presque insipide, très peu soluble dans l'eau, mais soluble dans les acides et dans l'ammoniaque. Fraîchement précipité, il se dissout dans un excès de pyrophosphate sodique et dans le citrate ammoniac.

Préparation. — 100 p. de solution de chlorure ferrique liquide, à 1,26 pes. spéc., sont dilués de 400 p. d'eau distillée froide, puis traités par une solution froide de 60 p. de pyrophosphate sodique cristallisé, dans 800 p. d'eau distillée :



On laisse déposer le précipité, on le rassemble sur un filtre mouillé, on le lave au moyen de petites quantités d'eau froide, puis on le dessèche à la température ordinaire.

Essai. — Le pyrophosphate ferrique doit se dissoudre complètement dans l'ammoniaque — absence de phosphate ferrique et d'autres sels de fer —. On agite le produit avec de l'eau distillée et on filtre; le liquide filtré ne doit donner qu'un trouble léger, lorsqu'on le traite par l'acide nitrique et le nitrate d'argent — absence de traces trop importantes de chlorure —.

Usages. — Analogues à ceux des autres ferrugineux; il sert à préparer d'autres sels de fer.

Pyrophosphate ferrico-sodique, *Ferrinatron pyrophosphoricum*. 200 p. de pyrophosphate sodique cristallisé sont réduites en poudre, dissoutes dans 400 p. d'eau distillée froide et additionnées, sous agitation continuelle, d'une solution de 135 p. de chlorure ferrique liquide, à 1,26 pes. spéc., dans 200 p. d'eau distillée. On a soin de ne pas ajouter de nouvelle portion de chlorure ferrique, avant que le précipité formé dans la liqueur par l'addition précédente, ne soit complètement entré en solution. La liqueur obtenue est filtrée et mélangée avec 1000 p. d'alcool; le précipité qui se forme est recueilli, lavé au moyen d'un peu d'alcool, pressé entre des feuilles de papier buvard, et séché à une température très modérée.

Le produit ainsi préparé est un mélange de pyrophosphate ferrico-sodique et de pyrophosphate sodique; il retient aussi de petites quantités de chlorure sodique. C'est une poudre blanche, amorphe, à saveur chaude, légèrement saline, nullement styptique, qui se dissout lentement dans l'eau à la température de 15—20°, en donnant une solution verte, dont l'alcool précipite de nouveau le sel. Quand on fait bouillir sa solution aqueuse, il se sépare de l'orthophosphate ferrique sous forme de précipité blanc. La solution aqueuse du pyrophosphate ferrico-sodique, traitée par l'ammoniaque, se colore en rouge, sans former de précipité; il en est de même, lorsqu'on y ajoute un carbonate alcalin. Par contre, la potasse et la soude en précipitent de l'hydrate ferrique. Les acides minéraux, à l'exception de l'acide phosphorique, de même que différents sels, en séparent du pyrophosphate ferrique. Le sulfocyanure potassique n'y produit la coloration rouge, caractéristique des sels ferriques, qu'après que la solution a été traitée par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique. Il en est de même pour la réaction produite par le ferrocyanure potassique. Le sulfide hydrique colore la solution en brun, sans mettre de soufre en liberté; le sulfhydrate ammonique donne d'abord une coloration verte, puis, après quelque temps, un précipité de sulfure de fer.

Suivant Fleitmann et Henneberg, le produit précipité par l'alcool et desséché à 100°, aurait pour formule : $\text{Fe}^4 (\text{P}^2 \text{O}^7)^3 + 2 \text{Na}^4 \text{P}^2 \text{O}^7 + 7 \text{H}^2 \text{O}$.

On donne le pyrophosphate ferrico-sodique à la dose de 0,2—0,5—1 g., 2—3 fois par jour, en poudre ou en pilules.

Le codex français prépare ce produit en chauffant au bain-marie 400 g. de pyrophosphate ferrique en gelée et 100 g. de pyrophosphate sodique. Lorsque la solution est complète, on étend le liquide épais sur des plaques de verre et on le fait sécher à l'étuve.

La quantité d'eau que renferme l'hydrate en gelée n'étant pas déterminée, dans ce procédé, différentes préparations donnent des contenus différents en sel ferrique.

Phosphate de fer soluble de Leras, *Ferrum pyrophosphoricum solubile*. C'est un mélange de pyrophosphate ferrique, de pyrophosphate sodique et de chlorure sodique. Il se présente sous forme de lamelles incolores ou blanches, brillantes, translucides; il se dissout dans l'eau en donnant une solution incolore, à saveur très peu salée et styptique; on le prépare de la façon suivante :

100 p. de pyrophosphate sodique cristallisé sont dissoutes dans 1000 p. d'eau distillée bouillante, puis traitées par de petites quantités de chlorure ferrique, ajoutées successivement. On cesse les additions lorsque le précipité qui se forme, refuse de se dissoudre dans la liqueur, puis on ajoute encore 10 p. de pyrophosphate sodique, on évapore au tiers du volume et l'on étend sur des plaques de verre que l'on expose dans un endroit tiède.

Arséniate ferreux, *Ferrum arsenicum oxydulatum* : FeHAsO^4 . Ce produit, adopté par le codex français, se présente sous forme d'une poudre verdâtre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque. Lorsqu'on le précipite, il est entièrement blanc, mais pendant la filtration et la dessiccation, il bleuit rapidement en se transformant partiellement en arséniate ferroso-ferrique.

On le prépare en mêlant deux solutions, l'une de 10 g. d'arséniate sodique cristallisé dans 50 g. d'eau, l'autre de 8,5 g. de sulfate ferreux dans 100 g. d'eau :

$$\underset{312}{[\text{Na}^2\text{HAsO}^4 + 7\text{H}^2\text{O}]} + \underset{278}{[\text{FeSO}^4 + 7\text{H}^2\text{O}]} = \text{FeHAsO}^4 + \text{Na}^2\text{SO}^4 + 14\text{H}^2\text{O}$$

On recueille le précipité sur un filtre, on le lave et on le sèche rapidement à une température modérée.

D'après la formule ci-dessus, 10 p. d'arséniate sodique réclament 8,91 p. de sulfate ferreux. En effet :

$$312 : 278 \quad - \quad 10 : 8,91$$

Le codex français emploie, en pure perte, un très grand excès d'arséniate sodique (50 p. d'arséniate pour 10 p. de sulfate ferreux). Lorsqu'on prépare l'arséniate ferreux avec les quantités des deux sels qui répondent à la formule de la réaction, la liqueur séparée du précipité, et traitée par un grand excès d'arséniate sodique, ne donne plus que des quantités insignifiantes d'arséniate ferreux.

Carbonate ferreux, FeCO^3 .

Ferrum carbonicum oxydulatum.

Il existe à l'état naturel sous la forme de sidérose. Différentes eaux minérales (Spa) renferment du carbonate ferreux maintenu en solution par l'acide carbonique.

Le carbonate ferreux, récemment précipité d'un sel ferreux pur, est blanc, mais il ne tarde pas à se transformer, au contact de l'air ou de l'eau aérée, en carbonate ferroso-ferrique, bleu verdâtre sale, puis enfin en hydrate ferrique rouge brun.

C'est donc un composé très instable; aussi n'existe-t-il pas, comme tel, dans les pharmacopées, mais il forme la base de différentes préparations, notamment des pilules de Vallet et des pilules de Blaud. La pharmacopée germanique l'emploie à la préparation de son carbonate ferreux saccharé.

Carbonate ferreux saccharé.

Ferrum carbonicum saccharatum (Pharm. germ.).

50 p. de sulfate ferreux cristallisé, pur, sont dissoutes dans 200 p. d'eau distillée bouillante, et versées dans un grand flacon renfermant une solution de 35 p. de bicarbonate sodique dans 500 p. d'eau. On remplit ensuite complètement le flacon d'eau bouillante, puis on agite et on laisse en repos. Lorsque le carbonate ferreux s'est déposé, on décante le liquide surnageant et on le remplace par de l'eau distillée bouillante; on répète cette opération jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus qu'un trouble faible par la solution nitrique de nitrate barytique. On exprime aussi bien que possible le précipité, puis on l'introduit dans une capsule en porcelaine contenant déjà 10 p. de sucre de lait et 30 p. de sucre de canne finement pulvérisées. On mélange intimement et l'on évapore à siccité au bain de vapeur. Après dessiccation, on ajoute du sucre de canne pulvérisé en quantité suffisante pour obtenir un poids total de 100 g.

Propriétés.—Le produit ainsi obtenu est une poudre gris verdâtre, à saveur douce faiblement ferrugineuse, qui se dissout dans l'acide chlorhydrique en dégagant de l'anhydride carbonique. Lorsqu'il a été préparé avec soin, il renferme le fer à l'état de carbonate ferreux pour les $\frac{2}{3}$, environ du sel; le $\frac{1}{3}$ restant se compose d'hydrate ferrosferrique. Il renferme environ 20 % de carbonate, ou 10 % de fer.

Essai. — La solution très étendue du produit, obtenue à la faveur de 1—2 gouttes d'acide chlorhydrique, ne doit pas donner immédiatement de précipité lorsqu'on la traite par la solution de chlorure barytique — absence de traces trop importantes de sulfate —.

On dose le contenu en fer du produit, en incinérant fortement 1 g. exactement pesé; on reprend le résidu par l'acide chlorhydrique bouillant, on filtre, on ajoute quelques cristaux de chlorate potassique au liquide filtré et on le chauffe, afin d'obtenir le sel entièrement à l'état ferrique. On chasse l'excès de chlore par la chaleur et l'on dose le chlorure ferrique en solution par un procédé volumétrique (voyez p. 325 et suiv.).

Usages.—On emploie le carbonate ferreux saccharé comme tonique, à la dose de 0,2—0,3—0,6 g., 3—4 fois par jour. On en fait des tablettes.

Masse pilulaire de carbonate ferreux (Vallet), *Massa pilularum ferri carbonici Vallet*. On dissout 100 g. de sulfate ferreux dans 300 g. d'eau distillée préalablement bouillie, refroidie et additionnée de 15 g. de sirop de sucre et l'on mélange avec une solution obtenue au moyen de 110 g. de carbonate sodique cristallisé, 300 g. d'eau distillée et 15 g. de sirop de sucre. Le mélange doit être fait dans un flacon susceptible d'être bien bouché. Lorsque le carbonate ferreux s'est déposé, on décante, au moyen d'un siphon, la liqueur surnageante, et on la remplace par de nouvelle eau distillée, également sucrée. On lave de cette façon jusqu'à ce que le liquide décanté ne donne plus qu'un précipité très faible par le chlorure barytique (carbonate sodique, sulfate sodique). On jette ensuite le produit sur un linge imprégné de sirop de sucre, puis on l'exprime fortement, on le recueille dans une capsule et on y incorpore rapidement 50 g. de miel et 10 g. de sucre de lait, et on évapore le mélange au bain de vapeur, jusqu'à ce qu'il ait acquis la consistance pilulaire.

C'est une bonne préparation de fer, se conservant relativement bien à l'état ferreux, et que l'on doit préférer aux pilules suivantes.

Masse pilulaire de Blaud, *Massa pilularum ferri carbonici Bland*. On triture dans un mortier en fer 16 g. de sulfate ferreux cristallisé et 16 g. de carbonate potassique dépuré; lorsque la masse s'est liquéfiée, on y ajoute 2 g. de gomme adraganthe.

Cette préparation a moins de valeur que la précédente. L'excès de carbonate potassique et le sulfate potassique qui restent dans la masse, favorisent l'oxydation du carbonate ferreux, qui se transforme assez rapidement en hydrate ferrique.

Manganèse, Mn = 55.

Manganum.

Historique. — La pyrolusite, qui est le minerai de manganèse le plus répandu dans la nature, était plus ou moins connue des anciens chimistes; on la confondait, cependant, avec l'oxyde de fer magnétique. Ce fut surtout Scheele, en 1774, qui la distingua complètement des minerais de fer.

État naturel. — A l'état naturel, le manganèse accompagne souvent le fer. Les principaux minéraux qui en renferment, sont: la pyrolusite: MnO^2 , la braunite: Mn^2O^3 , la manganite: $Mn^2O^3 + H^2O$, la Haussmannite: Mn^3O^4 , etc.

Production. — On obtient le manganèse métallique en mélangeant de l'oxyde manganoso-manganique avec du charbon et du borax déshydraté, et en chauffant le mélange dans des fours à mouffes, à la température la plus élevée possible. On l'obtient aussi en introduisant, par petites portions, dans un creuset de Hesse chauffé au rouge, un mélange de chlorure manganoux, de spathfluor et de sodium.

Propriétés. — Le manganèse est un métal dur, cassant, difficilement fusible, gris blanc, légèrement rosé; sa pes. spéc. est de 7,2. Il a beaucoup d'affinité pour l'oxygène et s'oxyde rapidement à l'air humide, même à la température ordinaire. Il n'est employé que dans certains alliages.

Détermination qualitative des combinaisons du manganèse. Les combinaisons du manganèse, fondues sur la lame de platine avec 3 p. de carbonate sodique anhydre et un peu de nitrate sodique, donnent du manganate sodique: Na^2MnO^4 , bleu vert. On peut obtenir cette réaction dans l'anneau d'un fil de platine, à la flamme oxydante du chalumeau; la coloration disparaît lorsqu'on introduit la perle dans la flamme réductrice, pour reparaître dans la flamme oxydante. Si le manganèse se trouvait en présence de beaucoup de fer, on précipiterait d'abord celui-ci à l'état d'acétate basique en faisant bouillir la solution des deux métaux avec de l'acétate sodique.

On chauffe, dans un tube à réaction, un peu de peroxyde de plomb, ou de minium, avec de l'acide nitrique de concentration moyenne et en excès, puis on y ajoute la solution nitrique (exempte d'acide chlorhydrique) de la substance soumise à l'essai. On chauffe à l'ébullition, puis on abandonne un moment au repos pour permettre à l'excès d'oxyde de plomb de se déposer. En présence de manganèse, la liqueur est colorée en rouge pourpre. Cette réaction est sensible et caractéristique; il faut toutefois s'assurer que l'oxyde de plomb employé est complètement exempt de manganèse, en le traitant, au préalable, de la même façon.

L'acide sulfhydrique ne précipite pas les sels de manganèse; mais le sulfhydrate ammoniac en sépare du sulfure : MnS , couleur chair, soluble dans les acides, même dans l'acide acétique.

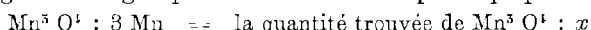
Les hydrates potassique et sodique, ajoutés à un sel manganoux, en précipitent de l'hydrate manganoux, blanc : $Mn(OH)^2$, insoluble dans un excès de précipitant, soluble dans le chlorure ammoniac. Abandonné à l'air, ce précipité prend bientôt une coloration brune, en se transformant partiellement en hydrate manganique. Il ne se dissout plus alors entièrement dans le chlorure ammoniac.

L'ammoniacque, ajoutée à une solution manganouse exempte de sels ammoniacs, y produit, comme la potasse, un précipité d'hydrate manganoux. Si la solution renferme des sels ammoniacs ou un excès d'acide, l'ammoniacque ne produit pas d'abord de précipité, l'hydrate manganoux formé restant en solution dans le sel ammoniac. Mais après un certain temps, la liqueur abandonnée au contact de l'air dépose, peu à peu, de l'hydrate manganique brun : $Mn^2(OH)^6$.

Les carbonates, les phosphates et les oxalates alcalins donnent des précipités blancs des sels correspondants du manganèse.

La perle de borax ou de sel de phosphore est colorée par les sels de manganèse, en rouge améthyste, à la flamme d'oxydation. La coloration disparaît à la flamme de réduction.

Détermination quantitative. — On dose ordinairement le manganèse à l'état d'oxyde manganoso-manganique : Mn^3O^4 . On ajoute à la solution renfermant le manganèse, à l'état de sel manganoux ou manganique, du carbonate sodique jusqu'à faible réaction alcaline, puis on évapore le mélange, à peu près jusqu'à siccité; on reprend le résidu par de l'eau bouillante; on jette le tout sur un filtre, et on lave soigneusement, au moyen d'eau bouillante, le carbonate basique de manganèse qui s'est formé. On le dessèche ensuite et on le calcine longtemps dans un creuset en platine découvert, jusqu'à ce que son poids demeure constant. On laisse refroidir dans l'exsiccateur, et l'on pèse comme oxyde manganoso-manganique. Le calcul a lieu d'après la proportion suivante :



Si la solution du sel de manganèse renfermait des sels ammoniacs, on devrait les écarter en faisant bouillir la liqueur avec un excès de carbonate sodique. Les solutions des manganates et des permanganates doivent être ramenées, avant la précipitation, à l'état de sel de manganèse, ce que l'on obtient en les faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique en excès.

Enfin, on peut doser le manganèse à l'état de sulfure : MnS , en précipitant la solution qui le contient à l'état manganoux, par le sulfhydrate ammoniac. L'opération s'accomplit comme pour le zinc.

Chlorure manganoux, $MnCl^2 + 4H^2O$.

Manganum chloratum.

On peut obtenir ce sel à l'état anhydre, en incinérant avec précaution la combinaison qu'il forme avec le chlorure ammoniac : $MnCl^2 + 2NH^4Cl$. Il constitue une masse hygroscopique, d'un rouge clair. Le sel cristallisé de la solution aqueuse renferme 4 mol. d'eau. Il forme des tables quadrangulaires ou des masses rosées qui se dissolvent dans 2 p. d'eau, en donnant une solution rose, et dans l'alcool, en donnant une liqueur verte. Sa saveur est amère, styptique, salée.

On obtient le chlorure manganoux comme produit accessoire de la préparation du chlore au moyen de la pyrolusite et de l'acide chlorhydrique. Il est alors

mélangé de chlorure ferrique. Pour le séparer de celui-ci, on évapore à siccité la liqueur filtrée, afin d'éliminer l'excès d'acide chlorhydrique, puis on reprend le résidu par l'eau, on fait bouillir et on ajoute du carbonate manganoux, en quantité suffisante pour que la solution filtrée ne donne plus de précipité bleu par le ferrocyanure potassique. On évapore et l'on fait cristalliser.

On prépare le carbonate manganoux *ex tempore*, en précipitant une partie de la solution chlorhydrique par le carbonate sodique. Le précipité qui se forme est recueilli et soigneusement lavé.

Essai. — Le sulfide hydrique ne doit pas former de précipité de couleur foncée dans la solution légèrement acidulée de chlorure manganoux — absence de cuivre, de plomb —. La solution aqueuse, additionnée d'acétate sodique, ne doit pas donner de précipité blanc lorsqu'on la sature de sulfide hydrique — absence de zinc —. La solution de chlorure manganoux, légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique, ne doit pas se colorer en violet ou en noir lorsqu'on l'additionne de teinture de noix de galles — absence de fer —. La solution, traitée par le chlorure ammonique et l'ammoniaque en excès, doit rester limpide — absence d'alumine —, même après addition d'oxalate ammonique en solution — absence de sels calciques —.

Usages. — Ils sont analogues à ceux des chlorures de fer. Le chlorure manganoux est un hémostatique, comme ces derniers.

Le chlorure manganique : $Mn^2 Cl^6$ n'a pas encore été isolé.

Oxydes de manganèse.

Le manganèse s'unit avec l'oxygène en différentes proportions, pour former les composés suivants :

Oxyde manganoux	$Mn O$
Oxyde manganique	$Mn^2 O^3$
Oxyde manganoso-manganique	$Mn^3 O^4$
Peroxyde manganique	$Mn O^2$
Anhydride manganique	$Mn O^3$
Anhydride permanganique	$Mn^2 O^7$

L'oxyde manganoux : $Mn O$, est une poudre verdâtre, que l'on obtient en chauffant le carbonate dans un courant d'hydrogène.

L'hydrate manganoux : $Mn (OH)^2$, est un précipité blanc, floconneux, que l'on obtient en traitant un sel manganoux par la potasse ou la soude.

L'oxyde manganique : $Mn^2 O^3$, existe à l'état naturel sous forme de braunite. On peut l'obtenir en chauffant un mélange de peroxyde et d'hydrate manganique; il se dissout dans l'acide chlorhydrique chaud, en dégageant du chlore et en formant du chlorure manganoux.

L'hydrate manganique : $Mn^2 (OH)^6$, se forme lorsqu'on abandonne à l'air une solution d'hydrate manganoux dans le chlorure ammonique et l'ammoniaque. Il est très peu stable.

La manganite est un minéral naturel de la formule : $Mn^2 O^3 . H^2 O = Mn^2 O^3 (OH)^2$.

L'oxyde manganoso-manganique est la haussmannite naturelle.

Peroxyde de manganèse, MnO^2 .

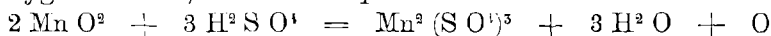
Pyrolusite.

Manganum hyperoxydatum.

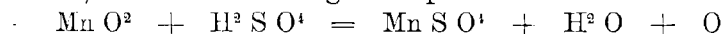
Il paraît avoir été connu des anciens et employé par eux à la décoloration du verre. On le nomme, dans les verreries, savon de verre, d'où son nom minéralogique de pyrolusite (πῦρ, feu et λῶω, je lave). En 1774, Scheele découvrit dans la pyrolusite un métal particulier, différent du fer.

La pyrolusite est l'oxyde de manganèse le plus répandu à l'état naturel. On obtient artificiellement un oxyde analogue, en chauffant de l'oxyde manganoux avec du chlorate potassique. La pyrolusite forme sur le papier une rayure noir gris, graphitoïde. Cette propriété la distingue de tous les autres oxydes du manganèse, qui rayent le papier en brun. Sa pes. spéc. est de 4,7—5,1.

Le peroxyde de manganèse n'est attaqué ni par l'acide nitrique, ni par l'acide sulfurique froid. A chaud, ce dernier acide le transforme en sulfate manganique ou en sulfate manganoux, en dégageant de l'oxygène. A 100°, on obtient le premier de ces deux sels :



A 200°, c'est le sulfate manganoux qui se forme :



En présence de substances oxydables (sucre, acide oxalique), le peroxyde de manganèse se dissout dans l'acide sulfurique froid, même dilué, en formant du sulfate manganoux. L'acide chlorhydrique le transforme en chlorure manganoux : $Mn Cl^2$, en dégageant du chlore. Lorsqu'on chauffe le peroxyde de manganèse au rouge sombre, il abandonne le quart de son oxygène :



Au rouge vif, il en abandonne un tiers :



Essai. — Le peroxyde de manganèse du commerce renferme souvent d'autres oxydes du même métal (braunite, manganite, hausmannite), des carbonates calcaïques et barytiques, des sulfates calcaïques et barytiques, de la silice, de l'alumine, de l'oxyde ferrique, etc.; or, comme la valeur du produit dépend de son contenu en peroxyde, il est très important d'en opérer le dosage. La pharmacopée germanique (1^{re} édition) exigeait le minimum, peu élevé, de 62,5 % en peroxyde MnO^2 . Le codex français réclame un contenu de 95 %, ce qui est un chiffre très élevé. On peut doser rapidement, à minima, de la façon suivante : 1 g. de peroxyde, exactement pesé et finement pulvérisé, est mis en digestion, dans un petit ballon, avec 6,07 g. de sulfate ferreux, précipité par l'alcool, 10 g. d'eau et 10—12 g. d'acide chlorhydrique. On fait digérer pendant 1 heure, puis on chauffe lentement jusqu'à l'ébullition et on laisse refroidir. La solution limpide, traitée par une solution fraîche de ferricyanure potassique, ne doit pas se colorer en bleu; en d'autres termes, le contenu en peroxyde doit être suffisant pour transformer entièrement 6,07 g. de sulfate ferreux en sel ferrique :

L'anhydride carbonique ne pouvant se dégager par le tube *b*, obstrué, s'échappe par le tube *d*, en traversant l'acide sulfurique et en s'y desséchant. De temps à autre, on fait rentrer, par aspiration, un peu d'acide sulfurique dans le matras *A*. Lorsque le dégagement a cessé, et que la couleur noire de la poudre a disparu, on donne passage à l'air en *b*, on aspire en *d* tout l'acide carbonique qui remplit l'appareil, puis on replace le bouchon de cire et l'on pèse de nouveau. La perte de poids représente l'anhydride carbonique formé aux dépens de l'acide oxalique et de tout l'oxygène du peroxyde. Ainsi que l'indique la formule donnée ci-dessus, 88 p. d'anhydride carbonique répondent à 87 p. de peroxyde de manganèse; par conséquent nous obtenons la proportion :

$$\begin{aligned} 88 : 87 &= \text{la quantité trouvée de } C O^2 : x \\ C O^2 : Mn O^2 & \end{aligned}$$

x représente la quantité de peroxyde contenue dans les 4 g. du produit soumis à l'essai.

Lorsqu'on recourt à ce dosage, on doit s'assurer que le produit ne contient pas de carbonates alcalino-terreux ou terreux; s'il en renfermait, on le traiterait au préalable par l'acide nitrique dilué.

3° On peut encore traiter, comme il est dit ci-dessus, le peroxyde de manganèse par l'acide oxalique en excès et l'acide sulfurique (ici, dilué) et doser, après réaction, l'excès d'acide oxalique, au moyen de la solution titrée de permanganate potassique.

Usages. — On a employé parfois le peroxyde de manganèse à l'intérieur, à la dose de 0,2—1 g. dans les fièvres inflammatoires, la chlorose, etc., et à l'extérieur, comme sédatif, desséchant, dans différentes maladies de la peau. Il sert à préparer le gaz chlore. Dans l'industrie du verre, on l'emploie, en petite quantité pour décolorer le verre; en grande quantité, pour le colorer en violet.

Sulfate manganoux, $MnSO^1 + xH^2O$.

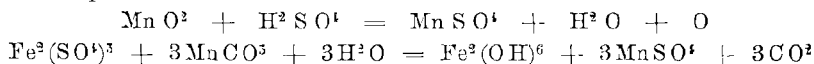
Manganum sulfuricum oxydulatum crystallisatum.

Le sulfate manganoux forme des cristaux rosés dont la forme et le contenu en eau varient avec la température à laquelle la cristallisation s'est opérée. Au-dessous de 6°, le sulfate manganoux forme des cristaux monocliniques, isomorphes avec ceux du sulfate ferreux, et renfermant 7 mol. d'eau : $MnSO^1 + 7H^2O$. Entre 7° et 20°, il donne des cristaux tricliniques isomorphes avec le sulfate de cuivre et renfermant 5 mol. d'eau : $MnSO^1 + 5H^2O$. Entre 20° et 30°, les cristaux sont des prismes rhombiques à 4 mol. $MnSO^1 + 4H^2O$. Au delà de 30°, il peut former des sels encore plus pauvres en eau de cristallisation.

Préparation. — On fait un mélange de peroxyde de manganèse de bonne qualité et d'acide sulfurique concentré, de façon à obtenir une bouillie épaisse que l'on introduit dans un creuset de Hesse et que l'on chauffe au rouge sombre. On retire du feu quand les vapeurs blanches d'acide sulfurique ont cessé de se dégager. On laisse refroidir la masse, on la pulvérise et on la reprend par 3 p. d'eau bouillante, puis on la filtre, et on l'essaie par le ferrocyanure potassique. Si le mélange a été suffisamment chauffé, le fer est séparé à l'état d'oxyde ou de sulfate basique, insoluble dans l'eau; l'essai donnera alors un résultat négatif,

et l'on peut évaporer la liqueur à cristallisation. Si, au contraire, celle-ci n'est pas complètement privée de fer, elle sera colorée en bleu par le ferrocyanure; on ajoutera alors une petite quantité de carbonate manganoux délayé dans l'eau; on agitera, on laissera reposer, on filtrera et l'on soumettra de nouveau à l'essai.

Enfin, on évapore lentement la solution et on l'abandonne à la cristallisation, à la température de 20°—30° :



On peut aussi traiter par le carbonate sodique, les résidus de la préparation du chlore. On recueille le carbonate manganoux qui s'est formé, on le lave, puis on en dissout les $\frac{9}{10}$ dans l'acide sulfurique dilué, on ajoute le $\frac{1}{10}$ restant, et l'on abandonne à la digestion pendant quelques heures, afin de permettre à l'hydrate ferrique de se précipiter. On filtre, on concentre le liquide filtré et on l'abandonne à la cristallisation, à la température de 20°—30°.

Essai. — La solution de sulfate manganoux précipite abondamment par la solution de chlorure barytique. Un petit cristal du sel, chauffé jusqu'à fusion sur la lame de platine avec un peu d'hydrate sodique, fournit une masse saline verte, qui se dissout dans l'eau en donnant une solution de la même couleur.

La solution (1 : 10) de sulfate manganoux est additionnée de 2—3 gouttes d'acide chlorhydrique et d'un peu d'eau de chlore; on chauffe à l'ébullition puis on ajoute de la solution de sulfocyanate potassique; la liqueur doit rester incolore ou, tout au moins, elle ne doit prendre qu'une teinte rose très pâle — absence de traces importantes de fer —.

La solution aqueuse (1 : 20), acidulée par l'acide chlorhydrique, ne doit pas donner de précipité ou de coloration lorsqu'on la sature de sulfide hydrique — absence de cuivre, de plomb, etc. —.

On traite la solution de sulfate manganoux par la solution de carbonate ammonique, de façon à en précipiter tout le manganèse; on filtre, on évapore à siccité le liquide filtré; on obtient un résidu de sulfate ammonique qui doit se volatiliser en totalité lorsqu'on le calcine légèrement — absence des sulfates alcalins fixes et de sulfate magnésique —.

On dissout parties égales de sulfate manganoux et d'acétate sodique, dans 10 p. d'eau, on ajoute quelques gouttes d'acide acétique, puis on sature la liqueur par le sulfide hydrique; il ne doit pas se former de trouble blanc — absence de zinc —, ni de trouble noir — absence de cuivre —.

On traite la solution de sulfate manganoux par l'hydrate sodique et l'on chauffe; il ne doit pas se dégager d'ammoniaque reconnaissable à son odeur, à l'action qu'elle exerce sur le réactif de Nessler, ou sur un cône de papier à filtrer, mouillé de solution de nitrate mercureux.

Le sulfate manganoux cristallisé entre 20°—30°, renferme 4 mol. d'eau. 1 g. de ce sel légèrement calciné perd environ 0,323 g.

Usages. — Le sulfate manganoux est tonique et astringent. On le prescrit à la dose de 0,2—0,4—0,6 g., 3—5 fois par jour.

Carbonate manganoux, Mn C O^3 .

Manganum carbonicum, manganum carbonicum oxydulatum.

Le carbonate manganoux est une poudre blanche ou rosée, insipide, presque insoluble dans l'eau, qui se dissout dans l'acide sulfurique en donnant une solution rosée.

On l'obtient en précipitant une solution de 100 p. de sulfate manganoux dans 1000 p. d'eau froide, préalablement bouillie, par une autre solution de 100 p. de

bicarbonate sodique dans 1500 p. d'eau distillée. On laisse déposer pendant un jour le précipité de carbonate manganeux qui s'est formé, puis on le rassemble sur un filtre, on le lave rapidement et on le dessèche à la lumière directe du soleil ou à un endroit tiède.

Essai. — Le produit, agité avec de l'eau, ne doit rien lui céder de soluble. Il doit se dissoudre facilement dans l'acide chlorhydrique dilué, en donnant une solution limpide; on divise cette solution en différentes portions, que l'on soumet aux essais suivants :

Une portion, traitée par le sulfide hydrique, ne doit pas donner de précipité — absence de métaux —. Il peut se produire un léger trouble blanc, de soufre mis en liberté par suite de la réduction, à l'état manganeux, d'un peu de sel manganique que pourrait contenir le produit. La même solution, saturée par le sulfide hydrique, ne doit pas donner de précipité blanc lorsqu'on l'additionne d'une notable quantité d'acétate sodique — absence de zinc —.

La solution chlorhydrique ne doit pas donner de coloration violette ou noirâtre par la solution de noix de galles — absence de fer —. Chauffée avec un peu d'eau de chlore et additionnée de sulfocyanate potassique, elle ne doit pas se colorer en rouge — absence de fer —.

Traitée par un excès de solution de carbonate ammonique et filtrée, la solution chlorhydrique donne une liqueur, qui, lorsqu'on l'évapore à siccité, laisse un résidu de sulfate ammonique; lorsqu'on calcine ce résidu, il se volatilise en totalité — absence de magnésie ou d'alcali fixe —.

La solution chlorhydrique ne doit pas donner de précipité lorsqu'on la traite par l'acide sulfurique dilué — absence de sel calcique —.

Usages. — On donne le carbonate manganeux à la dose de 0,2—0,4—0,6 g. et plus, 3—4 fois par jour. Il sert à préparer d'autres sels de manganèse.

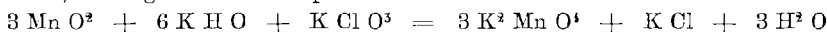
Manganate potassique, $K^2 Mn O^4$.

Kali manganicum.

Historique. — Le manganate potassique a été étudié par Scheele (1774) qui lui donna le nom de caméléon minéral. Forchhammer, en 1820, distingua l'acide manganique de l'acide permanganique, et, en 1830, Mitscherlich fit connaître la composition des deux acides et de leur sel potassique.

Propriétés. — Le manganate potassique se présente en cristaux rhombiques, d'un vert foncé, presque noir, qui sont isomorphes avec ceux du sulfate potassique. Il se dissout dans l'eau en donnant une solution vert foncé, qui, lorsqu'on l'abandonne au contact de l'air, passe graduellement au bleu, au violet, puis au rouge, en se transformant en permanganate. Cette transformation est favorisée par une élévation de température, par l'anhydride carbonique, par une addition d'acide nitrique, d'eau de chlore ou d'eau de brome. Les substances organiques, les acides sulfureux et sulfhydrique ainsi que d'autres réducteurs enlèvent l'oxygène à la solution de manganate en la décolorant. En conséquence, on doit filtrer les solutions de manganate à travers l'asbeste ou le verre filé.

Préparation. — On évapore au $\frac{1}{5}$ de leur volume 100 p. de solution d'hydrate potassique à 1,33 pes. spéc., puis on y ajoute 30 p. de peroxyde de manganèse et 28 p. de chlorate potassique, pulvérisés séparément, puis mollement mélangés au moyen d'une barbe de plume. On dessèche la masse jusqu'à ce qu'elle soit devenue pulvérulente, puis on l'introduit dans un creuset de Hesse et on la chauffe au rouge sombre jusqu'à ce qu'une prise d'essai de la masse pâteuse se dissolve presque complètement dans l'eau, en la colorant en vert intense. La température ne doit pas être poussée jusqu'à la fusion complète du mélange, sinon, le manganate se décompose :

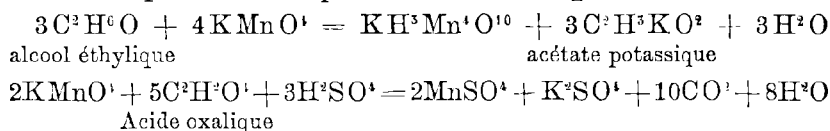


La masse pâteuse est versée sur une plaque de fer, pulvérisée après refroidissement, puis extraite par l'eau; au besoin, on évapore la solution, après l'avoir filtrée à travers l'asbeste, en évitant le contact de l'air (dans le vide); il se forme des cristaux vert foncé de manganate potassique.

Permanganate potassique, K Mn O^4 .

Kali hypermanganicum.

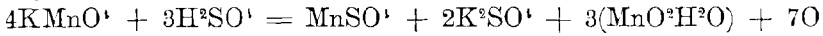
Propriétés. — Le permanganate potassique forme des prismes rhombiques d'un pourpre très foncé, presque noir, d'un éclat métallique; sa pes. spéc. est de 2,71; il est isomorphe avec le perchlorate potassique : K Cl O^4 . Il se dissout dans 16 p. d'eau à 15° et dans 3 p. d'eau bouillante, en donnant un liquide d'un violet rouge intense. A la longue, les solutions de permanganate potassique subissent une décomposition, surtout lorsqu'elles sont très diluées : elles abandonnent de l'hydrate de peroxyde de manganèse. Le permanganate est un oxydant énergique; il cède très facilement son oxygène aux substances organiques et inorganiques oxydables. Lorsque l'oxydation se produit en l'absence d'acide minéral libre, 4 mol. de permanganate abandonnent 3 atomes d'oxygène et il se forme un précipité brun floconneux qui a pour formule : $\text{K H}^3 \text{ Mn}^4 \text{ O}^{10}$. Au contraire, lorsque l'oxydation a lieu en présence d'un acide minéral libre, il se forme une quantité correspondante de sel manganeux :



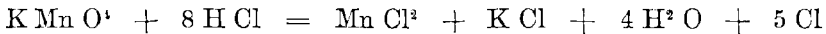
La facilité avec laquelle le permanganate abandonne son oxygène, surtout aux substances organiques, motive son emploi comme désinfectant. Il sert à doser les matières organiques dans l'eau. Lorsqu'on traite une solution étendue de permanganate par l'hydrate potassique, elle se colore d'abord en bleu violet, puis en vert. Cette réduction paraît due à la présence d'un peu de substances organiques, car les hydrates potassique et sodique récemment fondus, n'ont pas plus d'action que l'ammoniaque pure sur la solution de permanganate.

Lorsqu'on ajoute du permanganate potassique à de l'acide sulfu-

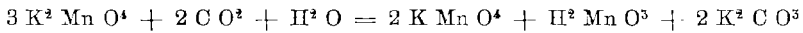
rique concentré et froid ou à une solution très concentrée d'acide phosphorique, on obtient une liqueur verte qui dégage, en grande quantité, de l'oxygène ozonisé; si l'on dilue la solution sulfurique, il se dégage de l'oxygène et il se forme du sulfate manganoux et de l'hydrate de peroxyde de manganèse :



L'acide sulfurique très dilué est sans action. L'acide chlorhydrique est décomposé avec mise en liberté de chlore :



Préparation. — Pour obtenir le permanganate potassique, on pulvérise la masse fondue, de couleur verte, composée de manganate potassique, dont nous avons vu la préparation dans l'article précédent, puis on la traite par 2 fois son poids d'eau bouillante; on décante la liqueur verte, après déposition; on agite le résidu avec une nouvelle quantité d'eau bouillante et l'on décante une seconde fois; les dernières parties doivent être filtrées à travers l'asbeste. Les solutions réunies sont chauffées au bain-marie et l'on y fait passer un courant d'anhydride carbonique, jusqu'à ce que le liquide ait pris une couleur pourpre tout à fait pure:



Par l'ébullition seule, la solution de manganate potassique est transformée en permanganate, avec formation d'hydrate potassique et d'hydrate de peroxyde de manganèse. Lorsque l'hydrate permanganique s'est complètement déposé, on enlève le liquide limpide au moyen d'un siphon, on filtre les dernières parties troubles à travers l'asbeste, en se mettant à l'abri des poussières et aussi rapidement que possible, puis on évapore jusqu'à pellicule faible. On abandonne au refroidissement, on rassemble les cristaux dans un entonnoir, puis on les dessèche sur une tuile, après les avoir égouttés.

Essai. — Les cristaux doivent être bien conformés et secs; ils doivent posséder un éclat métallique et se dissoudre facilement dans l'eau.

Pour constater le chlorure, le sulfate et le nitrate potassique, on décolore d'abord la solution au moyen de l'alcool ou de l'acide oxalique; puis on essaie le liquide filtré, dont tout le manganèse est précipité, par la solution nitrique de nitrate argentique — chlorure —, par la solution chlorhydrique de chlorure barytique — sulfate —, par l'acide sulfurique concentré et la solution de sulfate ferreux — nitrate —.

Molybdène, Mo = 95,8.

Le sulfure naturel de molybdène ressemble beaucoup au graphite et il a été confondu avec lui jusqu'en 1778 (*μολυβδαίνα*, graphite). A cette époque, Scheele en retira un oxyde volatil, l'acide molybdique, dont le Suédois Hjelm retira le molybdène, en 1782.

Le molybdène se présente sous forme de grains métalliques, gris, très difficilement fusibles; lorsqu'il a été fondu, il est blanc et son éclat se rapproche de celui de l'argent; il raye le verre; toutefois le métal fondu paraît ne pas être entièrement pur; il renfermerait 4—5% de carbone. Le molybdène est inaltérable à l'air, mais lorsqu'on le chauffe, il passe à l'état d'oxyde brun, puis à celui d'acide volatil. L'acide sulfurique concentré dissout le molybdène, en formant une

masse brune et en dégageant de l'anhydride sulfureux; l'acide nitrique le transforme en acide molybdique.

Le molybdène entre dans la composition du sel suivant.

Molybdate ammonique, $(\text{NH}^4)^6 \text{Mo}^7 \text{O}^{21} + 4 \text{H}^2 \text{O}$.

Ammonium molybdenicum.

Le molybdate ammonique forme de grands cristaux prismatiques, transparents, incolores ou légèrement jaunâtres, ou bien une poudre cristalline blanche, soluble dans l'eau. Lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique à la solution, elle se trouble; mais une addition ultérieure d'acide redissout le précipité.

On n'emploie le molybdate ammonique que pour préparer la liqueur molybdique et la solution d'acide phosphomolybdique.

Préparation de la liqueur molybdique. On broie du sulfure de molybdène nature avec un poids égal de sable quartzeux, lavé à l'acide chlorhydrique, et l'on chauffe le mélange dans une capsule en platine, ou dans un moufle, si l'on opère sur de grandes quantités. On chauffe au rouge faible, jusqu'à ce que la masse ait pris une couleur jaune citron, qui passe au blanc par le refroidissement; on reprend par l'ammoniaque étendue, on filtre, on évapore le liquide filtré et l'on chauffe le résidu au rouge faible; on le fait ensuite digérer pendant quelques jours au bain-marie avec de l'acide nitrique, puis on évapore l'acide nitrique, on dissout le résidu dans 4 p. d'ammoniaque; on filtre et l'on verse le liquide dans 15 fois son poids d'acide nitrique à 1,2 p. spéc. On abandonne pendant plusieurs jours la solution dans un endroit chaud, pour permettre à l'acide phosphorique, que le produit renferme généralement, de se déposer sous forme de phosphomolybdate ammonique. On décante la dissolution incolore et on la conserve pour l'usage.

Lorsqu'on traite, par le réactif ainsi obtenu, une solution contenant de l'acide phosphorique, il se forme, soit immédiatement, soit après quelque temps, un trouble jaune, qui, sous l'influence de la chaleur, se transforme en un précipité jaune citron de phosphomolybdate ammonique, soluble dans l'ammoniaque.

L'acide arsénique se comporte, en présence de ce réactif, comme l'acide phosphorique.

Lorsqu'on chauffe le phosphomolybdate ammonique avec de l'eau régale, jusqu'à ce que toute l'ammoniaque soit dégagée, on obtient de l'acide phosphomolybdique. Cet acide, additionné d'acide nitrique, est employé comme réactif général des alcaloïdes. Il précipite également les solutions acides des sels potassiques et ammoniques.

Plomb, $\text{Pb} = 207$.

Plumbum, Saturnus.

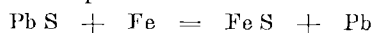
Quelques-unes des combinaisons du plomb présentent de la ressemblance avec les combinaisons correspondantes des métaux alcalino-terreux. Ainsi, le sulfate de plomb est isomorphe avec les sulfates barytique et strontique; le carbonate plombique est isomorphe avec l'arragonite. Le sulfate plombique, comme les sulfates alcalino-terreux, est insoluble dans l'eau.

Toutefois, d'autres caractères éloignent complètement le plomb de ces métaux. Ainsi, les sels haloïdes du plomb sont presque insolubles dans l'eau; son oxyde est une base faible; les solutions de ses sels sont entièrement précipitées par le sulfide hydrique.

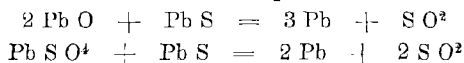
Le plomb est très répandu dans la nature, surtout à l'état de sulfure ou galène : PbS . On le rencontre plus rarement à l'état de sulfate : PbSO_4 , anglésite; de chromate : PbCrO_4 , de molybdate : PbMoO_4 , de phosphate, de wolframate, et enfin à l'état de céruse ou de carbonate.

Production. — Le principal minéral de plomb est la galène. On en retire le métal de différentes façons :

1° Par réduction. On fond la galène avec de la fonte de fer granulée; il se forme du sulfure de fer et le plomb en fusion se rassemble au fond du creuset :



2° Par réaction. On chauffe la galène dans des fourneaux à réverbère, munis d'un certain nombre d'ouvertures par lesquelles l'air extérieur est admis. Le grillage commence; une partie du sulfure se transforme en oxyde, une autre partie, en sulfate. Lorsque les gens du métier jugent le grillage assez avancé, ils ferment les ouvertures des fourneaux et chauffent plus fortement. Le sulfure en excès réagit sur l'oxyde et sur le sulfate; il se dégage de l'anhydride sulfureux, et le plomb est réduit à l'état métallique :



Le plomb du commerce renferme différentes altérations, notamment de l'arsenic, de l'antimoine, du cuivre, des traces de fer, du zinc et jusque $\frac{1}{2}$ % d'argent.

On prépare le plomb chimiquement pur en réduisant de l'oxyde de plomb pur, par le charbon, ou bien en chauffant progressivement de l'oxalate de plomb dans un creuset de Hesse, revêtu intérieurement d'une couche de charbon.

Propriétés. — Le plomb est un métal gris bleuâtre, mou, ductile, éclatant sur la coupe récente; il se laisse couper au couteau et forme, sur le papier, une rayure grise; il entre en fusion à 325° ; au rouge vif, il commence à se volatiliser; il entre en ébullition au rouge blanc. Lorsqu'on laisse refroidir lentement le plomb fondu, il cristallise en octaèdres réguliers. Sa pes. spéc. est d'environ 11,4. Il perd son éclat à l'air humide, en se recouvrant d'une couche mince, grise, de sous-oxyde : Pb^2O . Il s'oxyde encore plus rapidement, lorsqu'on le fond à l'air, en se transformant d'abord en une poudre gris jaunâtre, mélange de sous-oxyde : Pb^2O , et d'oxyde : PbO , qui, par l'action prolongée de la chaleur, ne tarde pas à passer à l'état de litharge : PbO . Au contact de l'eau aérée, le plomb se transforme lentement en hydrate : $\text{Pb}(\text{OH})_2$, et celui-ci se dissout partiellement dans l'eau. L'eau distillée, l'eau de pluie et en général les eaux douces, deviennent facilement saturnines, lorsqu'elles ont séjourné pendant un certain temps dans des vases ou des conduits en plomb. Au contraire, les eaux qui renferment de l'anhydride carbonique, des carbonates, des sulfates et

des chlorures, ne dissolvent pas le plomb; elles le recouvrent d'une couche mince de carbonate basique ou de sulfate, qui protège le métal contre toute action ultérieure.

L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique ont peu d'action sur le plomb, même à chaud, le métal se recouvrant rapidement d'une couche de sulfate ou de chlorure, qui le préserve du contact avec ces acides. Cependant, lorsque le plomb est très finement divisé, les acides précités le transforment en sels correspondants. L'acide nitrique concentré ne le dissout pas; l'acide dilué le transforme en nitrate. En présence de l'air, les acides faibles, tels que l'acide acétique, dissolvent le plomb. Les combinaisons du plomb sont toxiques.

Détermination qualitative des combinaisons du plomb. Elles sont incolores lorsque l'acide est lui-même incolore; elles ne sont pas volatiles; elles se font remarquer par une pes. spéc. élevée. Les sels solubles rougissent le papier de tournesol. La plupart des combinaisons du plomb sont insolubles ou difficilement solubles dans l'eau.

Le sulfide hydrique précipite les solutions plombiques, même celles qui sont acides, en donnant du sulfure de plomb : PbS , de couleur noire, insoluble dans les sulfures alcalins et dans les acides dilués, soluble dans l'acide nitrique chauffé. Le sulfhydrate ammonique donne naissance au même précipité.

Les sels insolubles de plomb sont transformés en sulfure par digestion dans le sulfhydrate ammonique. Dans les solutions diluées des sels de plomb qui renferment de l'acide chlorhydrique libre, le sulfide hydrique produit d'abord un précipité rouge de chlorosulfure de plomb : Pb^2SCl^2 qui, par l'action ultérieure du sulfide hydrique, se transforme en sulfure noir.

L'acide sulfurique et les sulfates solubles, ajoutés aux solutions neutres des sels de plomb, en précipitent du sulfate plombique : $PbSO_4$, difficilement soluble dans l'eau et les acides dilués, soluble dans la soude et dans la potasse, ainsi que dans le tartrate ammonique, en présence d'un excès d'ammoniaque. Quand on fait digérer le sulfate de plomb avec du carbonate ammonique ou du bicarbonate sodique, il se transforme facilement en carbonate de plomb. Celui-ci, lorsqu'il a été bien lavé, se dissout dans l'acide nitrique dilué et dans l'acide acétique.

L'acide chlorhydrique et les chlorures solubles, ajoutés à une solution plombique pas trop diluée, en précipitent du chlorure de plomb : $PbCl_2$, blanc, cristallin, difficilement soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante et dans l'acide chlorhydrique. Il ne se produit pas de précipité dans les solutions très étendues.

Les hydrates potassique et sodique précipitent de l'hydrate de plomb : $Pb(OH)_2$, soluble dans un excès de précipitant. L'ammoniaque précipite un sel basique de plomb.

Les carbonates, les phosphates, les oxalates, les arséniate solubles précipitent les combinaisons plombiques correspondantes, qui sont toutes solubles dans un excès d'hydrate potassique.

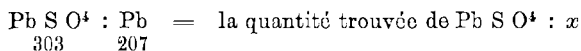
L'iode potassique précipite de l'iode de plomb : PbI_2 , jaune, soluble dans l'eau bouillante et dans l'acide acétique. Le chromate et le dichromate potassique donnent un précipité jaune de chromate de plomb : $PbCrO_4$, insoluble dans l'acide acétique, difficilement soluble dans l'acide nitrique dilué, soluble dans la potasse et la soude.

Chauffés sur le charbon, à la flamme réductrice du chalumeau, mélangés ou non de carbonate sodique anhydre, les sels de plomb donnent un globule métallique brillant, qui est aplati par le marteau. En même temps, le charbon se recouvre d'une auréole jaune d'oxyde de plomb.

Le plomb est précipité de ses solutions salines par le fer et le zinc, sous forme de métal brillant, cristallin, souvent disposé en arborescences (arbre de Saturne).

Détermination quantitative. On dose ordinairement le plomb à l'état de sulfate. A cet effet, on traite la solution pas trop étendue du sel de plomb par de l'acide sulfurique pur, de concentration moyenne, dont on ajoute un léger excès; on additionne de 1 vol. d'alcool concentré, on laisse déposer, on filtre à travers un filtre pesé, on lave soigneusement au moyen d'un mélange, par parties égales, d'alcool et d'eau et l'on dessèche à 100° jusqu'à pesanteur constante. Au lieu d'un filtre taré, on peut se servir d'un filtre ordinaire. Celui-ci doit être alors incinéré dans la spirale de platine. Les cendres qu'il abandonne sont recueillies dans un creuset en porcelaine pesé, chauffées avec 2 gouttes d'acide nitrique, puis additionnées de 2 gouttes d'acide sulfurique dilué; on évapore ensuite à siccité et l'on incinère faiblement. Ce traitement a pour objet de convertir en sulfate un peu de plomb qui aurait été réduit par l'incinération du filtre. On ajoute ensuite tout le sulfate de plomb et l'on chauffe jusqu'au rouge sombre.

Si l'on avait dû rendre le sel de plomb soluble, au moyen d'un acide (acide nitrique), on évaporerait à très petit volume, après avoir ajouté assez d'acide sulfurique pour produire une précipitation complète; on reprendrait ensuite par un peu d'eau, on ajouterait un volume d'alcool et l'on traiterait de la façon indiquée ci-dessus :



Si l'addition d'alcool était de nature à nuire à la suite de l'opération, on précipiterait le plomb de sa solution pas trop acide, au moyen du sulfide hydrique. Le sulfure de plomb, rassemblé sur un filtre, est lavé avec de l'eau contenant du sulfide hydrique. On le calcine ensuite, après y avoir ajouté les cendres du filtre et un peu de soufre pulvérisé. L'incinération doit avoir lieu au rouge vif et dans un courant d'hydrogène. On laisse refroidir dans le courant d'hydrogène, et l'on répète l'opération, jusqu'à ce que le sulfure de plomb conserve un poids constant.

Le sulfure de plomb, additionné des cendres du filtre, peut être dissous dans l'acide nitrique fumant, puis transformé en sulfate, comme il est dit plus haut.

Usages. — On emploie le plomb sous forme de feuilles comme moyen de compression (ganglions, bubons) et pour le pansement de certains ulcères. Il est très employé dans l'industrie. Allié à l'antimoine et à l'étain, il sert à fabriquer les caractères d'imprimerie. La grenaille de plomb du commerce renferme de l'arsenic.

Le plomb cause beaucoup d'intoxications chroniques, mais peu d'empoisonnements aigus. Antidote : le sulfate sodique, le sulfure de fer fraîchement précipité, le tannin, l'opium.

Le vernis des poteries de cuisine renferme toujours du plomb, que l'on peut déceler en remplissant à moitié le vase d'acide nitrique dilué, en évaporant à siccité, en reprenant par un peu d'eau et en précipitant par le sulfide hydrique. On peut encore évaporer à très petit volume, dans le vase, une solution de 2 p. de sel de cuisine dans 60 p. d'eau et 2 p. d'acide acétique à 30 %. On reprend par l'eau, et on soumet la liqueur aux réactions du plomb. Il est bon de faire subir cette dernière opération aux poteries communes avant de les employer aux usages culinaires.

Chlorure plombique, *Plumbum chloratum* : Pb Cl^2 . On l'obtient aisément en précipitant une solution concentrée d'acétate plombique par l'acide chlor-

hydrique dilué et en léger excès. Le précipité est recueilli, lavé et desséché à une température modérée.

Le chlorure plombique est une poudre cristalline, incolore, soluble dans 140 p. d'eau froide, beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'alcool absolu; il entre en fusion à basse température et se prend par refroidissement en une masse cornée. Lorsqu'on refroidit sa solution aqueuse, chaude, il cristallise en aiguilles. Il forme avec l'oxyde de plomb différents oxychlorures, qui sont employés comme matière colorante jaune.

Essai. — Le chlorure de plomb doit se dissoudre complètement dans l'eau bouillante; mis en macération avec de l'ammoniaque, il fournit une liqueur qui ne doit pas laisser de résidu lorsqu'on l'évapore.

On a employé autrefois le chlorure de plomb comme astringent, altérant et antiphlogistique.

Bromure de plomb, *Plumbum bromatum* : Pb Br^2 . On l'obtient en traitant une solution d'acétate plombique par le bromure sodique. Il ressemble au chlorure.

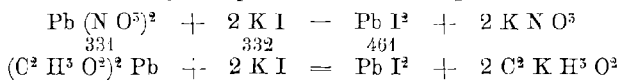
Iodure plombique, $\text{Pb I}^2 = 461$.

Plumbum iodatum.

L'iodure de plomb est une poudre d'un beau jaune vif, inodore, insipide, soluble dans 1500 p. d'eau à 20°, dans 200 p. d'eau bouillante, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther; un peu soluble dans une solution d'iodure potassique, facilement soluble dans l'hydrate potassique, dans les acétates alcalins, dans le chlorure ammonique et dans les solutions concentrées des iodures métalliques. Il cristallise de sa solution aqueuse, chaude, ou de sa solution dans l'acide acétique dilué et bouillant, en paillettes micacées, hexagonales, jaune d'or. Quand on le chauffe, il fonce en couleur; à une température élevée, il entre en fusion en dégageant des vapeurs d'iode.

Préparation. — 100 p. de nitrate plombique (ou 114 p. d'acétate) sont dissoutes dans environ 1000 p. d'eau distillée et ajoutées à une solution de 100 p. d'iodure potassique dans 1000 p. d'eau distillée; on abandonne au repos pendant une heure, on recueille le précipité et on le lave au moyen d'eau distillée froide. On le sèche ensuite à une température modérée.

Il est préférable d'employer le nitrate au lieu de l'acétate. Ce dernier sel donne naissance à de l'acétate potassique dans lequel l'iodure de plomb est plus ou moins soluble; de plus, l'acétate plombique est souvent basique, et dans ce cas, il précipite de l'oxydiiodure en quantité correspondant à sa basicité. Si l'on emploie l'acétate à la préparation de l'iodure plombique, il sera bon d'ajouter sa solution d'une petite quantité d'acide acétique :



Essai. — 1 p. d'iodure plombique est triturée avec 2 p. de chlorure ammonique et 2 p. d'eau; le produit doit se dissoudre en se décolorant; un résidu, insoluble, pourrait se composer de chromate de plomb. La solution ainsi obtenue est précipitée par le sulfide hydrique; on filtre, on évapore à siccité et l'on calcine faiblement; on ne doit pas obtenir de résidu fixe — absence de sels alcalins et d'autres sels fixes —.

Usages.— A la dose de 0,1—0,3 g., 3—4 fois par jour, dans la scrofulose, la phtisie, la syphilis, etc.; à l'extérieur, en pommades.

Oxydes de plomb.

Le plomb se combine avec l'oxygène en différentes proportions. On connaît les oxydes suivants :

Sous-oxyde de plomb	Pb^2O
Oxyde de plomb, Litharge	$Pb O$
Sesquioxyde de plomb	Pb^2O^3
Peroxyde de plomb.	$Pb O^2$
Oxyde plomboso-plombique, Minium	Pb^5O^4

Le sous-oxyde de plomb : Pb^2O , s'obtient par fusion du plomb à l'air, à basse température, et lorsqu'on chauffe de l'oxalate de plomb à 300° environ. C'est une poudre noirâtre.

Litharge, $Pb O = 223$.

— Oxyde de plomb.

Plumbum oxydatum, lithargyrum.

Il se présente sous forme de massicot, oxyde de plomb jaune non fondu, et sous celle de lithargé, oxyde jaune rouge fondu.

Le massicot, employé comme matière colorante, se produit lorsque l'on chauffe avec précaution, le carbonate ou le nitrate plombique.

La litharge est un produit accessoire de la coupellation, c'est-à-dire de cette opération qui a pour but d'isoler l'argent du plomb qui le renferme.

Préparation. — On fond le plomb riche en argent, obtenu par différentes manipulations antérieures, et l'on amène un courant d'air chauffé, à la surface du mélange métallique en fusion. Le plomb est oxydé; il donne d'abord un produit gris noir, renfermant de l'oxyde de cuivre et d'autres oxydes étrangers, que l'on écarte, jusqu'au moment où les produits d'oxydation sont composés de litharge de couleur claire.

On peut aussi préparer la litharge en oxydant le plomb pur.

Propriétés. — La litharge se présente sous forme de poudre ou de paillettes jaunes ou jaune rouge, brunissant par la chaleur. A une température élevée, elle fond et lorsqu'on la laisse ensuite refroidir, elle se prend en une masse composée de paillettes cristallines, rhombiques, brillantes. Sa pes. spéc. est de 9,2—9,3. Elle est très peu soluble dans l'eau, mais elle lui communique cependant une réaction alcaline. Elle se dissout facilement dans l'acide acétique et dans l'acide nitrique dilué, ainsi que dans les hydrates potassique et sodique.

Le commerce fournit deux espèces de litharge : la litharge anglaise et la litharge allemande. La première est préparée en Angleterre, en Silésie et en Autriche, par oxydation du plomb pur; la seconde est de qualité beaucoup inférieure. L'une et l'autre existent sous forme de litharge cristalline — non préparée — et sous forme de litharge préparée — léviguée —. La meilleure litharge est la litharge anglaise préparée (*lithargyrum anglicum præparatum*). Le seul inconvénient qu'elle présente, c'est, qu'en raison de son état pulvérulent, elle cache plus facilement les falsifications.

Suivant Geuther, la coloration jaune ou rouge que peut posséder l'oxyde : PbO, provient d'un dimorphisme. La modification jaune cristallise dans le système rhombique; la rouge, dans le système tétragonal. Par la pression, ou bien lorsqu'on le triture pendant longtemps, l'oxyde jaune devient foncé. La pes. spéc. du premier oxyde est de 9,29; celle de l'oxyde rouge, de 8,74.

On obtient l'oxyde jaune, par voie sèche, en chauffant au voisinage de son point de fusion, l'oxyde rouge, ou bien un sel de plomb perdant son acide à cette température. Par voie humide, on le prépare en traitant une solution bouillante de sel de plomb, par une solution très diluée, également bouillante, d'hydrate potassique ou sodique.

On obtient l'oxyde rouge, par voie sèche, en chauffant l'hydrate de plomb à 150°; par voie humide, en faisant bouillir une solution de 1 p. d'hydrate sodique solide dans 2 p. d'eau, en ajoutant un excès d'hydrate plombique et en continuant l'ébullition jusqu'à ce que l'oxyde jaune, d'abord formé, soit devenu entièrement rouge.

Essai. — 2 g. de litharge sont traités par 5 g. d'eau distillée, puis par 5 g. d'acide nitrique dilué. Une effervescence indiquerait le carbonate de plomb, dont il existe presque toujours de petites quantités. Une légère effervescence ne doit pas faire rejeter le produit. La pharmacopée germanique tolère un contenu de 10 % en sous-carbonate de plomb, c'est-à-dire qu'elle admet un produit qui perd 2 % de son poids par la calcination.

La solution nitrique que nous venons de préparer, doit être presque limpide; tout au plus peut-elle laisser, lorsqu'on la filtre, un très léger résidu. Un résidu important pourrait se composer de sable, d'ocre, de sulfate de plomb, de peroxyde de plomb, de sulfate barytique, de brique pilée, etc.

La solution nitrique est traitée par l'acide sulfurique en léger excès, qui précipite le plomb, puis elle est filtrée et additionnée d'un excès d'ammoniaque; une coloration bleue indiquerait le cuivre; un précipité brun, le fer.

5 g. de litharge pulvérisée sont arrosés de 5 g. d'eau distillée et de 20 g. d'acide acétique dilué; la solution est favorisée par l'application d'une légère chaleur. Le liquide obtenu doit être incolore et le résidu insoluble doit être très faible (au plus 0,05 g., ou 1 %, pour la pharmacopée germanique). Un résidu de couleur gris décèlerait le plomb; un résidu brun, l'ocre, la brique pilée, l'oxyde ferrique, ou enfin le minium. On le traite par un peu d'acide nitrique, on chauffe légèrement et l'on ajoute, goutte à goutte, une solution d'acide oxalique; le minium se dissout en laissant comme résidu les autres altérations.

On peut aussi constater la présence du plomb et des différentes altérations dont nous venons de parler, de la façon suivante : on pulvérise ensemble 10 g. d'acétate de plomb cristallisé et 3,3 g. de litharge, on place la poudre dans un petit ballon taré et l'on arrose de 33,3 g. d'eau distillée bouillante; on fait bouillir, on filtre et l'on emploie le liquide filtré comme extrait de saturne; le plomb, l'ocre, la brique pilée, le sulfate barytique, etc., sont obtenus comme résidu. On lave la partie insoluble, on la sèche et on la pèse.

Usages. — On emploie la litharge pour préparer les emplâtres, les

acétates de plomb. Dans l'industrie, elle sert à la fabrication du cristal et des pierres précieuses artificielles (strass). La litharge est vénéneuse comme les autres préparations du plomb.

L'hydrate de plomb : PbH^2O^2 , se précipite sous forme de poudre blanche, floconneuse, lorsqu'on traite un sel de plomb soluble par l'ammoniaque. Il est soluble dans les hydrates potassique et sodique.

Le sesquioxyde de plomb : Pb^2O^3 , se sépare sous forme de poudre rouge jaune, lorsqu'on mélange une solution d'hydrate de plomb dans la soude, avec une solution d'hypochlorite sodique. Traité par les acides oxygénés, ce produit donne du peroxyde et un sel de plomb.

Peroxyde de plomb, oxyde puce de plomb : PbO^2 . Le peroxyde de plomb est une poudre lourde, brun noirâtre, insoluble dans l'eau et dans l'acide nitrique à 1,180 pes. spéc.; il se dissout dans cet acide, lorsqu'on ajoute du sucre ou de l'acide oxalique et que l'on chauffe. L'acide chlorhydrique le transforme en chlorure, en dégageant du chlore. On le prépare en introduisant, dans un ballon, 10 p. de minium pur avec 25 p. d'eau distillée et 13 p. d'acide nitrique à 1,180 de pes. spéc. On fait digérer pendant un jour au bain-marie. On additionne alors de 20 p. d'eau distillée, on rassemble la poudre brune qui ne s'est pas dissoute, on la lave sur le filtre, au moyen d'eau distillée, et on la sèche. Rendement 2—3 p.

Suivant Fehrmann, le meilleur procédé de préparation de l'oxyde puce consisterait à traiter une solution concentrée de chlorure de plomb, chauffée à 60°, par une solution de chlorure de chaux désinfectant. On ajoute de cette dernière solution, jusqu'à ce qu'une petite partie du liquide filtré ne donne plus d'oxyde puce par la solution de chlorure de chaux.

Le produit ne doit pas renfermer de chlore. On lui enlève le chlorure de plomb, qu'il contient assez souvent, en le faisant macérer dans l'acide nitrique dilué.

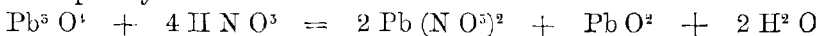
Le peroxyde de plomb est employé en chimie analytique pour déceler le manganèse, etc.

Minium, Pb^5O^4 .

Minium, plumbum oxydatum rubrum.

Le minium ne possède pas une composition tout à fait constante. On le considère comme une combinaison de sesquioxyde et d'oxyde de plomb : $PbO + Pb^2O^3$, ou bien d'oxyde et de peroxyde : $2PbO + PbO^2$.

Il constitue une poudre d'un beau rouge vif, brunissant par la chaleur, d'une pes. spéc. d'environ 9. A une température élevée, il abandonne de l'oxygène en se transformant en oxyde. Il se dissout partiellement dans l'acide nitrique en donnant du nitrate plombique et du peroxyde :



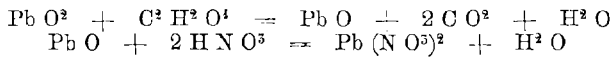
Préparation.— On obtient le minium en chauffant à 300°—400° de la litharge, que l'on mélange parfois de nitrate de plomb. Il est indispensable de ménager un large accès à l'air et de remuer souvent la masse. La litharge absorbe de l'oxygène et se transforme en minium.

Par la calcination du carbonate de plomb, on obtient un minium d'un beau rouge (rouge de Paris), mais qui contient souvent de notables quantités de carbonate.

Essai. — 5 g. du produit sont traités à chaud par 10 g. d'acide nitrique et 20 g. d'eau. On ajoute peu à peu 1 g. d'acide oxalique ou de sucre. Un résidu indiquerait la brique pilée, l'ocre, etc. On ajoute à la solution nitrique un excès d'acide sulfurique dilué, et on l'abandonne au repos pendant quelques minutes; tout le plomb est précipité à l'état de sulfate. On filtre, on prend une partie de la liqueur que l'on dilue d'un égal volume d'eau, et que l'on traite par du chlorure ammonique, puis par un peu d'une solution de ferrocyanure potassique. Une légère coloration bleue indique l'oxyde ferrique; elle ne doit pas faire rejeter le minium. Un précipité brun rouge décelerait le cuivre.

L'autre portion de la liqueur filtrée est traitée par un fort excès d'ammoniaque. Une coloration bleue indique le cuivre; un précipité brun, le fer.

L'action dissolvante de l'acide oxalique est exprimée par les formules suivantes :



Usages. — Le minium est employé à la préparation de certains emplâtres.

Nitrate plombique, *Plumbum nitricum*. Le nitrate plombique forme des cristaux octaédriques, anhydres, d'une pes. spéc. de 4,5. Il est isomorphe avec les nitrates barytique et strontique. Il se dissout dans 2 p. d'eau à la température ordinaire; il est moins soluble dans l'eau renfermant de l'acide nitrique libre. Il se décompose au rouge, en laissant de l'oxyde de plomb comme résidu.

On l'obtient en étendant 3 p. d'acide nitrique de 3 p. d'eau distillée et en chauffant au bain-marie; on ajoute alors, par petites portions, 2 p. de litharge. Lorsque la solution est accomplie, on filtre et l'on fait cristalliser. Au lieu de 2 p. d'oxyde, on peut employer 2,5 p. de carbonate plombique.

Le nitrate plombique remplace parfois l'acétate, dans la préparation des sels de plomb.

Carbonate plombique, Pb C O^3 .

Plumbum carbonicum, plumbum carbonicum oxydatum.

Le carbonate de plomb, neutre, existe dans la nature sous forme de céruse. On peut l'obtenir en versant une solution de 10 p. d'acétate de plomb, dans une solution de 3 p. de carbonate ammonique. Les carbonates sodique et potassique ne précipitent pas le carbonate neutre, mais des sels basiques dont la composition varie avec la température et la concentration des liqueurs.

Carbonate de plomb officinal.

Céruse.

Cerussa, plumbum hydrico-carbonicum, plumbum subcarbonicum.

La composition de ce produit n'est pas constante : ordinairement, elle répond à la formule : $2\text{Pb C O}^3 + \text{Pb (O H)}^2$.

C'est une poudre blanche, inodore, insipide, lourde, amorphe, soluble avec effervescence dans l'acide nitrique, également soluble dans l'hydrate potassique. Par la chaleur, le carbonate de plomb

perd d'abord de l'eau, puis de l'anhydride carbonique et finit par se transformer en oxyde.

Préparation. 1° Procédé hollandais. — On place des lames de plomb enroulées, dans des pots de grès dont la partie inférieure contient du vinaigre, et qui sont munis de diaphragmes destinés à soutenir les lames. Les pots sont enfoncés dans du fumier de cheval ou dans du tan en décomposition. La chaleur produite par la fermentation volatilise le vinaigre, qui transforme la surface du plomb en acétate basique. L'anhydride carbonique, que dégage en même temps la fermentation, transforme l'acétate basique en carbonate basique. Après un certain temps, on enlève les lames, on les débarrasse par le choc de la couche de sous-carbonate qui les recouvre, puis on les expose de nouveau aux vapeurs d'acide acétique.

2° Procédé français. — On sature une solution d'acétate neutre de plomb, par de l'oxyde plombique et l'on traite l'acétate basique ainsi obtenu par un courant d'anhydride carbonique. L'acétate est ramené à l'état d'acétate neutre et l'excès de la base est précipité à l'état de carbonate. On sature de nouveau l'acétate neutre par l'oxyde et l'on continue de cette façon. Théoriquement, une même quantité d'acétate suffit à toutes les opérations successives.

3° Il existe encore d'autres procédés, consistant à faire arriver, en même temps, l'anhydride carbonique et l'acide acétique en contact avec des lames de plomb ou avec de la litharge, ou bien, à traiter, par un courant d'anhydride carbonique, un mélange pâteux de 1 p. de litharge avec 2 p. d'acétate de plomb.

Essai. — On traite une petite partie du produit par l'acide nitrique étendu la solution doit être complète; un résidu serait constitué par des sulfates plombique, calcique ou barytique. Le tartrate ammonique basique dissoudrait le sulfate plombique.

Une petite quantité du produit est dissoute dans un excès de solution de potasse caustique. Un résidu pourrait se composer de carbonate calcique, de phosphate calcique, de sulfate barytique ou de carbonate barytique naturel. On traite ce résidu par un acide dilué, qui dissout le phosphate et les carbonates calcique et barytique, les derniers avec effervescence. L'ammoniaque précipitera le phosphate de la solution.

La solution nitrique du carbonate de plomb est précipitée par le sulfure hydrique; on sépare par filtration le sulfure de plomb qui s'est formé, et l'on traite le liquide filtré par le carbonate sodique. Un précipité indiquerait des combinaisons calciques, barytiques, zinciques ou ferriques.

Usages. — On emploie le carbonate plombique, à l'extérieur, comme siccatif; on s'en sert dans les arts pour la fabrication des couleurs.

Cuivre, Cu = 63,2.

Cuprum.

Le cuivre était connu de toute antiquité; son nom lui vient de l'île de Chypre (Κύπρος), d'où les anciens le retiraient principalement. On le nommait *Æs cyprium*, d'où lui est venu le nom de *cuprum*.

Le cuivre est très répandu dans la nature. En combinaison avec l'oxygène, il forme la zigueline: Cu^2O , la mélaconise: CuO ; avec le soufre, la chalcosine: Cu^2S , la covelline: CuS . On le rencontre également uni à d'autres métaux, à l'état de chalcopyrite: $\text{Cu}^2\text{S} + \text{Fe}^2\text{S}^3$, de phillipsite, de bournonite. A l'état de carbonate, il con-

stitue l'azurite : $2 \text{CuCO}_3 + \text{Cu}(\text{OH})_2$ et la malachite : $\text{CuCO}_3 + \text{Cu}(\text{OH})_2$.

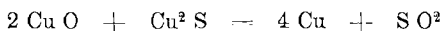
Production. — On obtient le cuivre industriellement de différentes façons :

1° Au moyen des oxydes. En fondant dans des fours à réverbères les oxydes ou les carbonates naturels de cuivre avec du charbon, ou avec du charbon et un fondant. Le cuivre ainsi obtenu a besoin d'une purification ultérieure.

2° Au moyen des sulfures. Ceux-ci sont d'abord grillés à l'air. Cette opération les désagrège et les débarrasse en grande partie de l'eau, du soufre, de l'arsenic et de l'antimoine qu'ils renferment; le sulfure de fer contenu dans le minéral est presque entièrement transformé en oxyde, tandis que le sulfure de cuivre n'est que très incomplètement oxydé. Après le grillage, on fond la masse avec un fondant siliceux, dans des fours à réverbère. La plus grande partie du fer passe dans les scories; il n'en est pas de même du cuivre, l'oxyde de ce métal se décomposant au contact du sulfure de fer, en sulfure cuivrique et en oxyde de fer, suivant la formule :



Or, la scorie n'absorbe pas les sulfures; elle n'absorbe que les oxydes. On obtient comme résidu de l'opération une masse noire, fondue, composée, pour la plus grande partie, de sulfure de cuivre. Cette masse est de nouveau grillée dans des fours à réverbère; le résultat de cette opération donne un produit contenant environ 60-65 % de cuivre. On répète de nouveau le grillage, de façon à obtenir un contenu en cuivre de 90-95 %. Dans ces différentes opérations, l'oxyde réagit sur le sulfure; il se dégage de l'anhydride sulfureux et le métal est isolé :

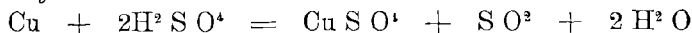


Le produit obtenu comme nous venons de le dire, renferme encore de petites quantités de sulfure de cuivre, du fer, du plomb, du zinc, du cobalt et du nickel. On le fond de nouveau dans des fours à mouffles, dans lesquels les dernières parties du soufre sont dégagées, tandis que les métaux étrangers sont transformés en oxydes ou en silicates et se combinent à la silice de la sole des fours; on les enlève de la surface du métal fondu.

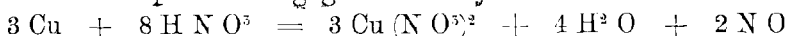
On peut obtenir le cuivre pur en chauffant l'oxyde pur dans un courant d'oxyde de carbone, ou bien, par l'électrolyse du sulfate, au moyen d'électrodes en platine.

Propriétés. — Le cuivre est un métal dur, brillant, ductile, malléable, possédant une couleur caractéristique; sa pes. spéc. est d'environ 8,9. Il fond à la température de 1200°—1300°; il possède alors une couleur bleu vert, et absorbe en cet état différents gaz, qu'il abandonne par le refroidissement, en donnant des projections. Il est inaltérable à l'air sec; à l'air humide, il se recouvre peu à peu d'une couche verte de carbonate basique : rouille de cuivre, que l'on désigne improprement sous le nom de vert-de-gris. Quand on le chauffe à l'air, il se recouvre d'une couche noire d'oxyde, qui s'écaille sous le marteau (battitures de cuivre). En l'absence du contact de l'air, le cuivre est insoluble dans les acides chlorhydrique et sulfurique dilués. En présence de l'air ou en contact avec d'autres métaux (platine), il se dissout peu à peu, même à la température ordinaire. Des acides faibles, tels que l'acide acétique et l'acide carbonique, attaquent le cuivre en présence de l'air; l'ammoniaque, la solution de

chlorure sodique, ainsi que d'autres sels, possèdent la même action. L'acide sulfurique concentré et chaud donne du sulfate cuivrique et de l'anhydride sulfureux :



L'acide nitrique attaque violemment le cuivre, en formant du nitrate cuivrique et en dégageant de l'oxyde d'azote :



Le cuivre forme deux séries de combinaisons. Dans les combinaisons cuivriques, un atome de cuivre se montre bivalent; dans les sels cuivreux, deux atomes de cuivre réunis forment un groupe biatomique.

Essai du cuivre. On traite le cuivre par l'acide nitrique étendu et l'on chauffe; tout doit se dissoudre. Une partie de la solution est traitée par un excès d'hydrate potassique, qui précipite le cuivre en même temps que le fer et l'argent, si le cuivre en contenait. On chauffe à l'ébullition, on filtre, on neutralise la solution par un acide, puis on l'essaie dans le tube de Hager — arsenic.

Une autre partie de la solution, traitée par l'acide sulfurique dilué, donnerait un précipité blanc, si le produit renfermait du plomb; on laisse reposer pendant quelque temps, on filtre et l'on ajoute un peu d'acide chlorhydrique au liquide filtré; un précipité blanc décèlerait l'argent.

Pour constater le fer, on précipite la solution nitrique, légèrement acide, par le sulfide hydrique; on filtre et l'on recherche le fer dans la liqueur filtrée.

Usages. — Comme réactif, pour précipiter l'arsenic, le mercure; pour préparer les sels de cuivre. Il est très employé dans les arts. Le laiton jaune renferme environ 70 p. de cuivre et 30 p. de zinc. Le laiton rouge renferme 85 p. de cuivre et 15 p. de zinc. Le bronze est un alliage de cuivre et d'étain, ou bien de cuivre, d'étain et de zinc, en proportions variables.

Caractères des combinaisons cuivriques. A l'état anhydre, elles sont blanches; hydratées, elles sont vertes ou bleues. Les sels insolubles dans l'eau sont dissous par les acides libres, l'ammoniaque et le carbonate ammonique; les sels solubles dans l'eau communiquent à cette dernière une réaction acide. Traités par l'ammoniaque, ils donnent une coloration bleue intense.

Les solutions des sels de cuivre sont précipitées par le sulfide hydrique, qu'elles soient acides ou qu'elles soient alcalines; le précipité de sulfure : CuS , qui se forme, est insoluble dans l'acide chlorhydrique et dans les sulfures potassique et sodique; le sulfure ammonique, surtout le sulfure jaune, en dissout de petites quantités à l'état de sel double : $2\text{CuS} + (\text{NH}^4)^2\text{S}^2$. L'acide nitrique bouillant transforme le sulfure de cuivre en nitrate. Le cyanure potassique donne un cyanure cuprico-potassique incolore : $\text{Cu}(\text{CN})^2 + 2\text{KCN}$.

Les hydrates potassique et sodique, ajoutés à une solution de sel de cuivre, en précipitent de l'hydrate cuivrique bleu : $\text{Cu}(\text{OH})^2$, insoluble dans un excès du précipitant, facilement soluble dans l'ammoniaque. La présence de sucre, d'acide tartrique, empêche cette précipitation. Il en est de même des combinaisons aromatiques appartenant à l'ortho-série; l'acide salicylique donne, avec le sulfate cuivrique et l'hydrate potassique, une coloration bleu vert, intense. La résorcine, l'hydroquinon, les acides oxybenzoïque et paraoxybenzoïque n'empêchent pas la précipitation. Au contraire, celle-ci ne se produit pas en présence de la pyrocatechine, des acides gallique, pyrogallique et quinique.

Lorsqu'on fait bouillir l'hydrate cuivrique avec un excès de potasse, il se transforme en oxyde cuivrique noir : $3\text{CuO} + \text{H}^2\text{O}$.

Les carbonates potassique et sodique précipitent du carbonate cuivrique basique bleu. L'ammoniaque produit un précipité vert bleu de sel basique, qui se dissout dans un excès de précipitant en donnant une coloration bleue intense. Le carbonate ammoniac donne lieu aux mêmes phénomènes.

Lorsqu'on ajoute du cyanure potassique à une solution cuivrique neutre ou faiblement acide, il se forme un précipité jaune verdâtre de cyanure cuproscuprique : $\text{Cu}^2(\text{CN})^4$, qui se dissout dans un excès de cyanure potassique, en donnant un cyanure double incolore : $\text{Cu}(\text{CN})^2 + 2\text{KCN}$. Le cuivre n'est pas précipité de cette solution par le sulfide hydrique.

Le ferrocyanure potassique produit, dans les solutions des sels cuivriques, un précipité brun rouge de ferrocyanure de cuivre : $\text{Cu}^2\text{Fe}(\text{CN})^6$, insoluble dans l'acide chlorhydrique, soluble dans l'ammoniaque.

Le fer et le zinc, en présence d'acide chlorhydrique libre, précipitent le cuivre à l'état métallique.

Les combinaisons cuivriques, mélangées de carbonate sodique et chauffées sur le charbon, à la flamme intérieure du chalumeau, donnent un globule métallique rouge, de cuivre.

La perle de sel de phosphore est colorée en vert à la flamme extérieure oxydante. A la flamme intérieure, la perle devient opaque, rouge brun, par suite de la réduction du cuivre à l'état métallique. La séparation du cuivre est favorisée par l'addition d'un peu d'étain métallique. La perle de sel de phosphore paraît bleue à la flamme extérieure, lorsqu'on ajoute un peu de chlorure sodique.

La perle de borax, chauffée à la flamme extérieure, est verte à chaud et bleue à froid. A la flamme intérieure, elle se comporte comme la perle de sel de phosphore.

Détermination quantitative. Pour doser le cuivre, on le précipite de sa solution, pas trop acide, par le sulfide hydrique; le sulfure cuivrique : CuS , ainsi obtenu est transformé, par réduction dans un courant d'hydrogène, en sulfure cuivreux : Cu^2S , et pesé comme tel. Comme le sulfure cuivrique s'oxyde facilement, on doit le filtrer, autant que faire se peut, à l'abri de l'air et le laver au moyen d'eau contenant en solution du sulfide hydrique. On le dessèche, on incinère le filtre, on calcine le précipité réuni aux cendres du filtre, après avoir ajouté un peu de soufre, et l'on fait arriver un courant d'hydrogène pendant toute la durée de l'opération. On laisse refroidir dans l'hydrogène et l'on recommence au besoin l'opération, jusqu'à ce que la pesanteur reste constante :

$$\begin{array}{r} \text{Cu}^2\text{S} : 2\text{Cu} = \text{la quantité trouvée de Cu}^2\text{S} : x \\ 158,4 \quad 126,4 \end{array}$$

On peut aussi doser le cuivre à l'état d'oxyde : CuO , mais cette méthode est moins précise. La solution cuivrique diluée est chauffée avec précaution dans une capsule en porcelaine, ou mieux, dans une capsule en argent ou en platine. Lorsqu'elle est arrivée à l'ébullition, on y ajoute un léger excès d'hydrate sodique en solution diluée. Comme le précipité noir d'oxyde cuivrique retient fortement le sel alcalin, on laisse déposer le précipité, puis on filtre le liquide surnageant; on fait bouillir plusieurs fois le résidu avec de l'eau distillée et l'on jette la liqueur sur le même filtre, après déposition. Enfin le précipité est porté lui-même sur le filtre et lavé soigneusement avec de l'eau bouillante. On le sèche, on le calcine fortement et on le pèse comme oxyde cuivrique : CuO .

Chlorure cuivrique, $\text{CuCl}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$.

Cuprum chloratum, cuprum bichloratum.

Le chlorure cuivrique forme des cristaux prismatiques, verts, d'une pes. spéc. de 2,47, solubles dans l'eau et l'alcool et aussi dans l'éther.

Le chlorure cuivrique perd son eau de cristallisation à une température un peu supérieure à 100° et se transforme en une masse jaune brun de chlorure cuivrique anhydre : CuCl_2 . Au rouge, il donne du chlore et se transforme en chlorure cuivreux.

Lorsqu'on dissout le sel dans de l'ammoniaque très aqueuse, on obtient une solution qui peut cristalliser, en donnant des octaèdres bleus : $\text{CuCl}_2 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. La solution de chlorure cuivrique, traitée par de l'hydrate potassique, en quantité insuffisante pour obtenir une précipitation complète, donne des chlorures basiques ou oxychlorures, de composition variable, qui sont employés comme matières colorantes. Le chlorure cuivrique s'unit aux chlorures alcalins pour former des chlorures doubles, par exemple : $\text{CuCl}_2 + 2\text{KCl} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Préparation. — 1 p. d'oxyde de cuivre est dissoute, avec le concours de la chaleur, dans 2,75 p. d'acide chlorhydrique pur à 1,18 pes. spéc.; la solution est filtrée et évaporée au bain-marie, jusqu'à pellicule. Les cristaux qui se forment sont recueillis, égouttés et desséchés à la température ordinaire entre des feuilles de papier buvard. Au lieu d'oxyde, on peut employer le carbonate basique de cuivre, dont on dissout 1 p. dans 1,55 p. d'acide chlorhydrique à 1,18 pes. spéc. (36,25 %).

Essai. — La solution concentrée de chlorure cuivrique ne doit pas se troubler lorsqu'on l'additionne d'un égal volume d'alcool — absence de sulfate cuivrique, etc. Elle doit donner un liquide bleu, entièrement limpide, lorsqu'on la sursature par l'ammoniaque — absence de métaux —. Acidulée par quelques gouttes d'acide chlorhydrique et sursaturée par le sulfure hydrique, elle donne un précipité de sulfure de cuivre, et le liquide filtré ne doit pas laisser de résidu lorsqu'on l'évapore. Ce même liquide ne doit pas précipiter par l'ammoniaque et le sulfhydrate ammoniac — absence de fer et de zinc —, ni par l'ammoniaque et le phosphate sodique — absence de sels magnésiques —.

Usages. — Altérant et tonique dans la scrofuleuse, le rachitisme, les maladies cutanées. Dose : 0,005—0,01—0,015 g., de 3—4 fois par jour. Dose maxima : 0,03 g.

Le cuivre forme avec l'oxygène les oxydes suivants :

Sous-oxyde de cuivre	Cu_2O
Oxyde cuivreux	Cu_2O
Oxyde cuivrique	CuO
Peroxyde cuivrique	CuO_2

On connaît deux hydrates :

Hydrate cuivreux	$\text{Cu}(\text{OH})_2$
Hydrate cuivrique	$\text{Cu}(\text{OH})_2$

L'oxyde cuivreux : Cu_2O , s'obtient sous forme de poudre cristalline rouge, lorsqu'on chauffe, avec du glucose, une solution de sulfate cuivrique, sursaturée par de l'hydrate sodique. Cet oxyde est soluble dans l'ammoniaque; l'acide chlorhydrique le transforme en chlorure cuivreux : Cu_2Cl_2 .

L'hydrate cuivreux : $\text{Cu}(\text{OH})_2$, se sépare sous forme de poudre jaune

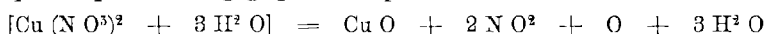
crystalline, très instable, lorsqu'on traite une solution de chlorure cuivreux par de la soude en excès.

Oxyde cuivrique, CuO.

Cuprum oxydatum, cuprum oxydatum nigrum.

A l'état naturel, il constitue la mélaconite. C'est une poudre noire, inodore, insipide, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides, qui se dissout également dans l'ammoniaque, surtout en présence d'un peu de chlorure ammonique. La liqueur bleue, ainsi obtenue, possède la propriété de dissoudre la cellulose. L'oxyde cuivrique possède une pes. spéc. d'environ 6,4. Il attire facilement l'humidité de l'air. A une température très élevée, il abandonne une partie de son oxygène en se transformant en oxyde cuivreux. Chauffé dans l'hydrogène ou dans l'oxyde de carbone, il se réduit facilement à l'état métallique. Les substances organiques exercent une action analogue et réduisent le métal en se transformant elles-mêmes en eau et en anhydride carbonique. C'est sur cette propriété de l'oxyde cuivrique que repose son emploi comme oxydant dans l'analyse élémentaire des composés organiques.

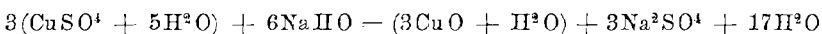
Préparation. — On introduit, par petites portions, dans un creuset de Hesse chauffé au rouge sombre, du nitrate cuivrique desséché. On continue à chauffer jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs acides :



On peut aussi précipiter une solution de 10 p. de sulfate cuivrique par une solution de 15 p. de carbonate sodique. Le carbonate cuivrique basique qui se précipite est lavé, desséché et calciné faiblement dans un creuset de Hesse :



Enfin, on peut encore le préparer en ajoutant à une solution bouillante d'hydrate sodique, une solution également bouillante de sulfate cuivrique. Le précipité noir qui se forme, séparé de la liqueur, est bouilli avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne précipite plus par le chlorure barytique. On dessèche le précipité et on le chauffe dans un creuset jusqu'au rouge sombre :



Il est indispensable d'ajouter la solution cuivrique à la solution d'hydrate sodique; si l'on opérerait inversement, il se précipiterait des sels cuivriques basiques, qui resteraient dans le produit. La calcination a pour but de priver le produit de l'eau qu'il retient. Desséché à l'air ou sur l'acide sulfurique, l'oxyde cuivrique a pour formule : $3\text{CuO} + \text{H}^2\text{O}$. Desséché à 100°, il répond à la composition : $6\text{CuO} + \text{H}^2\text{O}$. L'oxyde incinéré est complètement anhydre.

Essai. — L'oxyde cuivrique doit se dissoudre complètement et sans donner d'effervescence dans 10 p. d'acide sulfurique dilué (1 : 5). La solution sulfurique ainsi obtenue est débarrassée, par le sulfide hydrique, du cuivre qu'elle renferme, puis filtrée. Le liquide filtré, saturé par l'ammoniaque, ne doit pas précipiter par le sulfhydrate ammonique—absence de zinc, de fer, de nickel—; de plus, il ne doit pas laisser de résidu par évaporation -- alcalis, sels calciques --.

On fait bouillir l'oxyde avec 3—4 p. d'eau distillée; cette eau ne doit pas acquies de réaction acide ni laisser de résidu par évaporation.

L'oxyde, additionné d'acide sulfurique et chauffé, ne doit pas dégager de vapeurs nitreuses. On reconnaît les vapeurs acides en introduisant dans la partie supérieure du tube dans lequel se fait la réaction, un papier bleu, sensible, de tournesol. On peut aussi employer le papier à l'iode de zinc amidonné, mais, dans ce cas, on doit chauffer très modérément, pour éviter que la coloration qui s'est d'abord manifestée ne disparaisse.

L'oxyde cuivrique ne doit pas perdre plus de 3—4 % d'eau par la calcination.

Usages. — L'oxyde cuivrique est un excellent vermifuge et tœniafuge, à la dose de 0,04—0,06—0,08 g. (dose de moitié moins forte pour les enfants), 3—4 fois par jour; pendant 6, 8 ou 12 jours de suite, s'il s'agit d'expulser un tœnia. Éviter les aliments acides.

Sulfate cuivrique, $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$.

Cuprum sulfuricum, vitriolum cupri.

Couperose bleue, vitriol bleu.

Le sulfate cuivrique était connu des anciens, mais souvent confondu par eux avec le sulfate ferreux et le vert-de-gris. En 1648, Glauber le prépara en chauffant du cuivre métallique avec de l'acide sulfurique.

On le rencontre dans les mines de cuivre, où il se forme par l'oxydation des sulfures, au contact de l'air.

Sulfate cuivrique du commerce.

Cuprum sulfuricum crudum.

On l'obtient : 1° par l'évaporation des eaux provenant des mines à sulfure;

2° en grillant avec précaution le sulfure de cuivre. Celui-ci se transforme presque entièrement en sulfate; le sulfure de fer qui l'accompagne, passe à l'état de sulfate basique, insoluble dans l'eau; on l'obtient, comme résidu, lorsqu'on traite la masse grillée par l'eau;

3° Au moyen du cuivre métallique. On chauffe des déchets de cuivre, à la température d'environ 500°, dans des fours appropriés, puis on y ajoute du soufre, pour les transformer en sulfure. Le sulfure est ensuite grillé; il donne un mélange de sulfate et d'oxyde cuivriques, que l'on reprend par de l'acide sulfurique dilué et que l'on fait cristalliser.

Le sulfate de cuivre du commerce est en général assez pur; il ne renferme plus guère que de petites quantités de sulfate ferreux, de sulfates de zinc, de magnésium et de calcium. Il présente le même aspect extérieur que le sulfate pur.

Sulfate cuivrique pur.

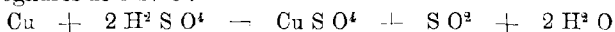
Cuprum sulfuricum purum.

Le sulfate cuivrique forme des cristaux tricliniques, bleu foncé, transparents, renfermant 5 mol. d'eau de cristallisation, d'une pes. spéc. de 2,28. Il est soluble dans moins de 3 p. d'eau froide et dans

un peu plus de $\frac{1}{2}$ p. d'eau bouillante; il donne une solution bleue, d'une saveur âcre, nauséuse, d'une réaction acide. Cette solution devient verte lorsqu'on l'additionne d'acide chlorhydrique et de chlorure sodique. Le sulfate cuivrique est insoluble dans l'alcool absolu. A 100° , il perd 4 mol. d'eau; la 5° ne se dégage qu'à 200° . Le sel déshydraté est complètement blanc, mais il attire rapidement l'humidité de l'air et redevient plus ou moins bleu. Lorsqu'on chauffe le sulfate cuivrique au rouge sombre, une partie de l'acide sulfurique se dégage et l'on obtient, comme résidu, un sol basique. Au rouge blanc, il se dégage de l'oxygène, des anhydrides sulfureux et sulfurique. Le résidu se compose d'oxyde.

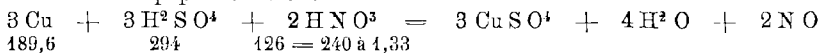
Le sulfate cuivrique forme avec les sulfates alcalins, des sels doubles cristallisables, tels que : $\text{CuSO}^4 + \text{K}^2\text{SO}^4 + 6\text{H}^2\text{O}$, et $\text{CuSO}^4 + (\text{NH}^4)^2\text{SO}^4 + 6\text{H}^2\text{O}$, etc.

Préparation. — On peut obtenir le sulfate cuivrique en chauffant au bain de sable un mélange de 100 p. d'acide sulfurique concentré et de 30 p. d'eau, avec 30 p. de rognures de cuivre :



Toutefois, l'action de l'acide sulfurique étant excessivement lente, il est préférable d'opérer de la façon suivante :

100 p. de rognures ou de limaille de cuivre sont introduites dans un mélange filtré de 160 p. d'acide sulfurique anglais et de 600 p. d'eau distillée. On chauffe au bain-marie, dans un ballon incomplètement fermé au moyen d'un entonnoir de verre, puis on ajoute, par petites portions, 240 p. d'acide nitrique pur à 1,33 pes. spéc. Lorsque le cuivre s'est complètement dissous, on verse la liqueur dans une capsule en porcelaine et on l'évapore à siccité au bain de sable, en agitant continuellement. On reprend le résidu par 2 p. d'eau bouillante, on filtre et l'on fait cristalliser. On recueille les cristaux, on les égoutte et on les sèche entre des feuilles de papier à filtrer :



Préparation au moyen du sulfate cuivrique du commerce. Il est très difficile de purifier le sulfate du commerce lorsqu'il renferme des combinaisons du zinc, du calcium et du magnésium; mais si le produit commercial ne renferme que de petites quantités de fer, on peut le purifier de la façon suivante : on le place dans un endroit chaud jusqu'à ce qu'il se soit effleuré, et qu'il soit transformé en une poudre blanchâtre; puis on le mouille d'acide nitrique et on le chauffe au rouge sombre dans un creuset de Hesse ou dans un vase en terre cuite. Le fer est transformé en sulfate basique, insoluble. Si la température était trop élevée et l'action de la chaleur trop prolongée, le sulfate de cuivre serait lui-même partiellement décomposé. Après refroidissement, on reprend la masse par 2 p. d'eau bouillante; on filtre et l'on fait cristalliser.

On pourrait encore éliminer le fer en chauffant, dans une capsule en porcelaine, le sulfate mouillé d'acide nitrique; dans cette opération, le sel ferreux se transforme en sel ferrique. On dissout la masse dans l'eau, on y ajoute un peu d'hydrate cuivrique, récemment précipité par la soude, et l'on chauffe pendant quelque temps, à une température modérée; le fer se sépare à l'état d'hydrate :



On filtre la liqueur, on y ajoute une petite quantité d'acide sulfurique et on l'évapore à cristallisation.

Essai. — On dissout 1—2 g. du produit dans 10 p. d'eau; on acidule par quelques gouttes d'acide chlorhydrique et l'on précipite complètement le cuivre par le sulfide hydrique. Le liquide filtré doit s'évaporer sans laisser de résidu. Traité par l'ammoniaque et le sulfhydrate ammoniac, il ne doit pas donner de précipité — absence de zinc, de fer —. Il ne doit pas non plus se troubler lorsqu'on l'additionne d'ammoniaque et de phosphate sodique — absence de sels magnésiques —.

Usages. — Le sulfate cuivrique est astringent et caustique. A l'intérieur, à petites doses, il est vomitif; à forte dose, il est toxique. Antidote: l'albumine, le sulfure de fer précipité, le ferrocyanure potassique. On le donne à la dose de 0,004—0,025 g., dans différentes maladies nerveuses. Comme vomitif, à la dose de 0,03—0,1 g. Dose maxima (pharm. germ.): 0,1 g.; en un jour, 0,4 g. Il entre dans la composition du sulfate de cuivre alumineux (pierre divine).

Sulfate de cuivre ammoniacal, *Cuprum sulfuricum ammoniatum*. Le sulfate de cuivre ammoniacal se présente en poudre cristalline ou en cristaux rhombiques, bleu foncé, d'une réaction alcaline, d'une saveur métallique nauséuse; lorsqu'on l'abandonne au contact de l'air, il dégage de l'eau et de l'ammoniaque, en laissant un résidu de sulfate basique. On peut considérer ce composé comme du sulfate cuivrique: $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, dans lequel 4 molécules d'eau sont remplacées par 4 molécules d'ammoniaque: $\text{CuSO}_4 + 4\text{H}^3\text{N} + \text{H}_2\text{O}$. Le sel se dissout dans 1 $\frac{1}{2}$ p. d'eau froide, en donnant une solution bleu foncé, qui, lorsqu'on l'additionne de beaucoup d'eau, perd sa limpidité et précipite du sulfate cuivrique basique.

Préparation. — On traite le sulfate cuivrique pulvérisé par de l'ammoniaque caustique, en quantité suffisante pour que l'hydrate cuivrique, qui se forme d'abord, soit redissous et que la liqueur obtenue soit entièrement limpide, puis on ajoute à la solution, 2 fois son poids d'alcool et l'on agite; il se forme un précipité bleu, cristallin, que l'on recueille, que l'on égoutte et que l'on dessèche entre des feuilles de papier à filtrer.

Lorsqu'au lieu de mêler l'alcool à la solution ammoniacale, on le fait arriver à la surface de cette dernière, de façon que les deux couches ne se mélangent que lentement, par diffusion, on peut obtenir le sulfate de cuivre ammoniacal cristallisé en gros prismes. Toutefois, la cristallisation réclame 8—15 jours pour se produire.

On emploie le sulfate cuivrique ammoniacal comme astringent, antispasmodique et antiépileptique, à la dose de 0,01—0,03—0,05 g. Dose maxima (pharm. germ.): 0,1 g.; en un jour, 0,4 g.

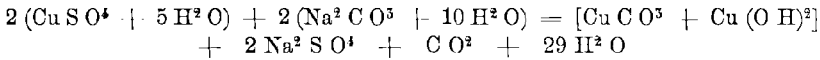
Nitrate cuivrique: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Il forme des prismes bleu foncé, solubles dans l'eau et l'alcool; il s'unit à l'ammoniaque, en donnant un composé de la formule: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}^3\text{N}$.

On l'obtient en traitant du cuivre par de l'acide nitrique à 30 %. On chauffe légèrement, puis, lorsque la réaction est terminée, on étend de 1 p. d'eau, on filtre et l'on évapore à pellicule. On recueille les cristaux, on les égoutte et on les sèche.

Carbonate cuivrique. Le carbonate cuivrique neutre de la formule: CuCO_3 , n'est pas connu jusqu'à présent.

Carbonate cuivrique basique, *Cuprum subcarbonicum*. On obtient ce sel en chauffant une solution de 12 p. de carbonate sodique cristallisé dans 50 p. d'eau, puis en faisant arriver, en un mince filet, une solution de 10 p. de sulfate cuivrique pur dans 100 p. d'eau. La solution doit rester faiblement alcaline; pour obtenir ce résultat, on ajoute au besoin une nouvelle petite quantité de

carbonate sodique. Le précipité est lavé par décantation, au moyen d'eau bouillante, puis jeté sur un filtre et lavé de nouveau, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne précipite plus par le chlorure barytique. Il est enfin séché à une température modérée.



Le carbonate cuivrique basique est une poudre bleu verdâtre, amorphe, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides dilués, dans l'ammoniaque, dans le bicarbonate potassique, le bicarbonate sodique et le sesquicarbonate ammonique. L'alcool précipite de la solution dans le carbonate ammonique, des cristaux bleus, prismatiques, de carbonate cuivrique ammoniacal : $\text{CuCO}_3 + 2\text{NH}_3$.

L'essai de ce produit se fait comme celui de l'oxyde.

Il a été prescrit dans certaines maladies nerveuses.

Mercure. H σ = 200.

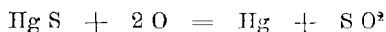
Hydrargyrum.

Le mercure paraît avoir été connu de toute antiquité. Aristote (iv^e siècle avant notre ère) raconte que Dédale, en l'an 1300 avant le Christ, avait versé du mercure dans une Vénus de bois, pour lui donner du mouvement; il avait reçu ce mercure des prêtres de Memphis. Pline et Dioscoride parlent de son extraction du cinabre. Suivant le premier, on préparait annuellement, à Rome, de grandes quantités de mercure, au moyen du cinabre venant d'Espagne (Almaden). Les Romains le nommaient *argentum vivum*, vif argent; les Grecs lui donnaient le nom de *ὕδραργυρος* (*ὕδωρ*, eau et *ἄργυρος*, argent). A cause de sa mobilité et de sa volatilité, les alchimistes l'appelèrent mercure, *mercurius vivus*.

État naturel. — On rencontre le mercure à l'état natif et en combinaison, notamment avec le soufre. Il n'existe qu'en petites quantités à l'état natif, sous forme de gouttelettes dispersées dans les minerais de mercure; on le rencontre, en plus grande quantité, à l'état de sulfure ou cinabre : HgS . Uni au chlore, il constitue un minéral rare, le calomel : $\text{Hg}^2 \text{Cl}^2$, que l'on trouve sous forme de petits enduits ou de petits cristaux blanchâtres, dans les mines de cinabre.

Le mercure natif et surtout le cinabre se rencontrent à Idria, en Carniole; à Almaden, en Espagne; dans le Palatinat, dans quelques contrées de la Carinthie, de la Styrie, de la Bohême, de la Hongrie et de la Transylvanie. Il en existe de grandes quantités aux États-Unis, surtout en Californie; enfin, le Pérou, la Nouvelle-Galles du Sud, Java, la Chine et le Japon en fournissent également.

Production. — La plus grande partie du mercure du commerce est extraite du sulfure. A Idria, on grille les roches à cinabre dans des fours mis en communication avec des chambres de condensation. Le cinabre se décompose en anhydride sulfureux et en mercure :



En Californie, on obtient le mercure d'une façon analogue.

A Almaden, la condensation se fait dans des vases d'argile, coniques ou piriformes, disposés à la suite les uns des autres.

En Bohême, le cinabre est mélangé de battitures de fer (sous-oxyde de fer) et calciné dans des fours en forme de cloche; il se produit du sulfure de fer, de l'anhydride sulfureux et du mercure que l'on recueille sous l'eau.

Dans le Palatinat, on chauffe le minerai de cinabre avec de la chaux vive, dans des cornues en fer; il se forme du sulfure, du sulfite et du sulfate calciques; en même temps, le mercure se volatilise et vient se condenser dans des allonges en terre cuite.

Le mercure, obtenu de l'une ou de l'autre façon, est filtré à travers une toile épaisse ou à travers des peaux de chamois. Il arrive généralement dans le commerce, renfermé dans des vases en fonte. Le mercure du commerce contient ordinairement de plus ou moins grandes quantités de plomb, d'argent, de cuivre, de bismuth, de zinc, d'étain. Un mercure ainsi altéré se recouvre d'une pellicule grise, constituée par son amalgame avec les métaux étrangers; de plus, au lieu de se diviser en gouttelettes parfaitement sphériques, ce mercure, versé sur une feuille de papier, forme de petites traînées partant des gouttelettes; il fait la queue.

Pour l'usage de la pharmacie, le mercure doit être purifié. On procède à cette purification de différentes manières :

1° Par distillation avec résidu. Ce procédé est peu recommandable; différents métaux, zinc, bismuth, étain, etc., passent à la distillation, à l'état d'amalgame; de plus, malgré la limaille ou la tournure de fer dont on a soin de recouvrir la surface du métal liquide, il se produit des projections de mercure impur qui s'introduisent aisément dans le col de la cornue.

2° Par l'acide nitrique. On introduit le mercure à purifier dans un flacon de verre à parois épaisses, muni d'une bonne fermeture, puis on y ajoute un égal vol. d'acide nitrique dilué, on agite fortement et l'on place dans un endroit frais. On répète cette agitation un grand nombre de fois, pendant 4 jours, en ayant soin, lorsqu'on abandonne le vase au repos, d'enlever le bouchon pour faciliter la sortie des gaz qui se dégagent. On sépare ensuite le mercure de la couche acide, on le lave soigneusement au moyen d'eau distillée, puis on le dessèche en l'étendant sur une couche de papier à filtrer.

L'argent, le cuivre, le plomb, le bismuth sont transformés en nitrates solubles; l'antimoine et l'étain sont oxydés; toutes ces altérations sont ensuite entraînées par les lavages.

3° Par le chlorure ferrique. On agite un certain nombre de fois, pendant 2 jours, 1000 g. de mercure du commerce avec 15 g. de chlorure ferrique liquide et 100 g. d'eau. Le mercure se divise et la masse finit par constituer un mélange pâteux, homogène. Après repos, on décante le liquide aqueux, puis on lave soigneusement le métal au moyen d'acide chlorhydrique dilué d'abord, ensuite à l'eau distillée bouillante; on le prive enfin de l'eau qui y adhère, de la façon indiquée ci-dessus.

Meyer opère cette purification dans un appareil particulier; il fait arriver le mercure, goutte à goutte, dans un tube en verre, long de 1 $\frac{1}{2}$ mètre, large de 3 centimètres, qui est rempli par une solution de chlorure ferrique modérément diluée. Ce tube plonge dans un vase muni d'un bec à sa partie supérieure, et renfermant une couche de mercure pur, suffisante pour faire contrepoids à la colonne de chlorure ferrique dilué. Chaque gouttelette du produit à purifier traverse la colonne de chlorure ferrique et se dépose dans le vase inférieur. Le trop plein de ce dernier vase se déverse, au fur et à mesure de l'arrivée, par le bec dont nous avons parlé plus haut. On répète, au besoin, une seconde fois l'opération.

Dans ce procédé de purification, les métaux étrangers sont, pour la plupart, transformés en chlorures solubles; en même temps, le chlorure ferrique est réduit partiellement à l'état de chlorure ferreux. La petite quantité de combinaisons insolubles (chlorure d'argent) qui peut se former se dépose à la partie inférieure du tube, au-dessus de la couche de mercure.

4° Réemment, Brühl a recommandé l'emploi du mode de purification suivant :

On prépare une solution de 10 g. de dichromate potassique et 10 g. d'acide sulfurique concentré dans 2 litres d'eau; on y ajoute un égal volume du mercure à purifier et l'on agite fortement. Le métal se divise en petits globules, en formant un peu de chromate mercurieux pulvérulent, de couleur rouge. On continue à agiter le mélange jusqu'à ce que la poudre rouge ait disparu et que la liqueur paraisse colorée en vert pur, par le sulfate chromique; on fait ensuite arriver un courant d'eau, qui enlève de la surface du métal une poudre fine, grise, constituée par les métaux étrangers oxydés. On répète l'opération une ou deux fois, suivant le degré de pureté du mercure.

Propriétés. — Le mercure est un métal blanc d'argent, brillant, liquide à la température ordinaire, dont la pes. spéc. atteint 13,573 à 15°. A -40° environ, il se congèle en donnant une masse malléable, composée d'octaèdres réguliers, dont la densité atteint 14,391. Le mercure entre en ébullition à 357°, en se transformant en vapeurs incolores. La pes. spéc. de ces vapeurs est de 6,976 par rapport à l'air, et de 100 par rapport à l'hydrogène; toutefois, la plus petite quantité relative de mercure, contenue dans 2 volumes d'une de ses combinaisons gazeifiables, ne répond pas à 100, mais à 200. Il en résulte que l'atome de ce métal équivaut au double volume ou au double poids spécifique, ou encore que la molécule de mercure ne renferme qu'un atome, le poids moléculaire est ainsi égal au poids atomique.

Le mercure se volatilise déjà à la température ordinaire. On peut constater ce phénomène en suspendant une pièce d'or au-dessus d'une cuve à mercure; cette pièce se recouvre rapidement d'un enduit argenté de mercure.

À la température ordinaire, le mercure est inaltérable à l'air. Lorsqu'on le chauffe à une température voisine de son point d'ébullition, il se transforme lentement en oxyde mercurique (*mercurius præcipitatus per se*). Lorsqu'on l'agite avec différents liquides (eau, éther, acide acétique, essence de térébenthine), ou bien lorsqu'on le triture avec différentes substances solides (sulfure d'antimoine, graphite, craie, sucre, gomme, corps gras), le mercure s'éteint, c'est-à-dire qu'il se transforme en une poudre grise, composée de globules microscopiques, isolés. On connaissait autrefois, sous le nom d'*Æthiops* (*æthiops antimonialis*, *æthiops graphiticus*, *æthiops cretaceus*, *æthiops saccharatus*, etc.), des mélanges de mercure avec le graphite, la craie, le sucre, etc. Sous forme divisée, le mercure possède une action énergique sur l'organisme, tandis que sous sa forme habituelle, il est pour ainsi dire sans action.

L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique froid n'attaquent pas

le mercure; l'acide sulfurique bouillant le dissout en dégageant de l'anhydride sulfureux. Suivant la température appliquée, il se forme du sulfate mercurieux : Hg^2SO^4 , ou du sulfate mercurique : HgSO^4 . L'acide nitrique dissout facilement le mercure, en dégageant de l'oxyde d'azote. Dilué et froid, cet acide donne du nitrate mercurieux : $\text{Hg}^2(\text{NO}^3)^2$; concentré et chaud, il donne du nitrate mercurique : $\text{Hg}(\text{NO}^3)^2$. L'eau régale le transforme en chlorure mercurique; le chlore, le brome, l'iode, donnent les combinaisons correspondantes. Trituré avec le soufre, le mercure se transforme en sulfure noir : HgS .

Le mercure forme deux séries de composés. Dans les uns, il joue le rôle d'un élément biatomique : ce sont les combinaisons mercuriques; dans les autres, qui sont les combinaisons mercurieuses, deux atomes de mercure, réunis entre eux par une atomicité et n'ayant plus chacun qu'une atomicité libre, jouent le rôle d'un élément biatomique :

Hg Cl^2 chlorure mercurique. $\text{Hg}^2 \text{Cl}^2$ chlorure mercurieux.

Essai. — On peut distinguer le mercure purifié du mercure du commerce, de la façon suivante : on place dans un tube à réaction 5 g. de métal, 1,5 g. d'hyposulfite sodique et 5 g. d'eau distillée; on fait bouillir pendant environ 1 minute. Le mercure pur conserve son éclat métallique et ses reflets jaunâtres, le mercure impur perd cet éclat et paraît gris.

Le mercure doit se volatiliser sans laisser de résidu. Cet essai n'est pas très rigoureux, en ce sens que des traces d'antimoine, d'étain et d'or peuvent se volatiliser à l'état d'amalgame. On ne doit cependant pas l'omettre.

Dufl os fait agiter le mercure avec une solution de sulfate ferrique. S'il existe des métaux étrangers dans le mercure soumis à l'essai, ces métaux sont transformés en sulfates et une quantité correspondante du sel ferrique est réduite à l'état de sel ferreux; on pourra constater celui-ci dans la liqueur, soit par le permanganate potassique, soit par la coloration du bleu de Prusse.

Le mercure doit se dissoudre dans l'acide nitrique de moyenne concentration, en donnant une solution limpide; une solution trouble indiquerait la présence de l'étain ou de l'antimoine.

Usages. — Le mercure entre dans la composition de différentes pilules et dans celle de différentes pommades. Le mercure très divisé et ses sels sont vénéneux. Antidotes : l'albumine (mélange de lait et d'œuf), la poudre de fer et la poudre d'or mêlées, la poudre de fer, la magnésie, le soufre.

Pommade mercurielle double, *Unguentum hydrargyri duplicatum*. On prépare cette pommade en éteignant 10 p. de mercure dans 10 p. de corps gras. Le codex français emploie l'axonge benzoinée; la pharmacopée belge de 1854, un mélange de 8 p. d'axonge, 1 p. d'huile d'amandes et 1 p. de suif de mouton.

L'extinction du mercure est longue et pénible. On a cherché à la favoriser par l'intermédiaire de différentes substances : essence de térébenthine, éther, chloroforme, chlorure ferrique, teinture de quillaja, oléine, craie, etc., etc. Un certain nombre de ces matières doivent être absolument rejetées; la térébenthine, à cause de ses propriétés rubéfiantes; le chlorure ferrique, parce qu'il forme de petites quantités de calomel; il éteint cependant bien le mercure; la craie est employée en Angleterre et dans l'Amérique du Nord.

La vaseline favorise notablement l'extinction; seulement, il faut en employer des quantités assez considérables ($\frac{1}{5}$ du poids du métal). Un excellent mélange se compose de 100 p. de métal, 20 p. de vaseline et 10 p. d'ancien onguent mercuriel. L'extinction ne demande qu'un tiers du temps nécessaire pour obtenir le même résultat, lorsqu'on n'emploie que le vieil onguent.

La 1^{re} édition de la pharmacopée germanique faisait éteindre le mercure au moyen de $\frac{1}{6}$ de son poids de pommade mercurielle provenant d'une préparation antérieure. Suivant Dieterich, qui a examiné avec soin tous les différents procédés dont nous venons de parler, le meilleur intermédiaire est en réalité le vieil onguent auquel on ajoute le mercure par petites portions.

La 2^e édition de la pharmacopée germanique a supprimé le vieil onguent. Elle opère, par fusion, un mélange de 13 p. d'axonge de porc et de 7 p. de suif de mouton, elle prélève 3 p. de ce mélange et y incorpore, par petites portions, 10 p. de mercure. Lorsque le métal est éteint, on ajoute le restant des corps gras.

Pommade mercurielle simple, onguent gris, *Unguentum hydrargyri mitius, unguentum cinereum*. Il se prépare au moyen de la pommade précédente. La pharmacopée belge (1854) fait un mélange, par parties égales, d'axonge et de pommade mercurielle double; elle appelle cette préparation : onguent napolitain. La proportion de mercure est ici de 1 p. pour 3 p. de corps gras.

Le codex français possède deux pommades mercurielles : la première contient 1 p. de mercure pour 1 p. de corps gras, comme l'onguent belge fort; le codex l'appelle : onguent napolitain; la seconde renferme 1 p. de mercure pour 7 p. d'axonge. L'une et l'autre de ces pommades sont préparées avec l'axonge benzoinée.

La pharmacopée germanique ne possède qu'un seul onguent mercuriel qu'elle prépare, ainsi que nous l'avons vu, au moyen de 1 p. de mercure et de 2 p. de corps gras. Sa concentration est donc intermédiaire entre celle de nos deux onguents. La pharmacopée germanique appelle aussi cette préparation : onguent napolitain.

Essai. — 2 g. d'onguent double ou 4 g. d'onguent faible de la pharmacopée belge, sont traités par une quantité suffisante d'éther pour que les corps gras soient dissous; on sèche le résidu sans employer le concours de la chaleur; ce résidu doit atteindre le poids de 1 g.

Caractères des combinaisons mercurielles. Le mercure et toutes ses combinaisons se volatilisent entièrement par la chaleur. Lorsqu'on les chauffe, après les avoir mélangés de carbonate sodique anhydre, de chaux, de chaux sodée ou de cyanure potassique, les sels du mercure donnent tous du métal réduit. Si l'on accomplit l'opération dans un tube à réaction étroit, le mercure se dépose à la partie supérieure de ce tube, sous forme d'un enduit grisâtre, constitué par de très petits globules métalliques, reconnaissables à la loupe. Traité avec quelques précautions par des vapeurs d'iode, cet enduit prend une couleur rouge en se transformant en iodure mercurique.

1^o Sels mercurieux. Ils sont solubles ou insolubles dans l'eau; les sels insolubles se dissolvent dans les acides minéraux ou dans l'eau régale. Les sels solubles possèdent une saveur âcre, métallique, et communiquent à l'eau une réaction acide. L'addition d'eau en quantité considérable les précipite à l'état de sels basiques insolubles.

Le sulfide hydrique et le sulfhydrate ammoniacal donnent un précipité noir qui ne se dissout que dans l'eau régale. Ce précipité est un mélange de sulfure mercurique et de mercure métallique très divisé, mais il ne se compose pas de sulfure mercurieux : Hg^2S . Quand on fait bouillir ce précipité avec de l'acide nitrique concentré, il se produit une combinaison blanche, insoluble, de sulfure et de nitrate mercurique : $2\text{HgS} + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, et la liqueur renferme du nitrate mercurique en solution.

L'acide chlorhydrique et les chlorures solubles donnent un précipité blanc,

pulvérulent, de chlorure mercurieux ou calomel : Hg^2Cl^2 , insoluble dans l'acide chlorhydrique froid et dans l'acide nitrique, soluble dans l'eau régale et dans l'eau de chlore. Ce précipité est noirci par l'ammoniaque, la potasse et la soude.

L'iodure potassique précipite de l'iodure mercurieux jaune verdâtre : Hg^2I^2 , qui se dissout à l'état d'iodure mercurique dans un excès d'iodure potassique, en précipitant du mercure métallique.

Les hydrates potassique, sodique, calcique et barytique précipitent de l'oxyde mercurieux noir : Hg^2O , insoluble dans un excès du précipitant et qui se transforme, par l'action de la lumière ou par la chaleur, en oxyde mercurique : HgO et en mercure. L'ammoniaque et le carbonate ammonique donnent un précipité analogue qui renferme, en outre, des combinaisons azotées.

Tous les sels mercurieux se transforment en sels mercuriques, lorsqu'on les fait bouillir avec de l'acide nitrique.

2° Sels mercuriques. Ils sont solubles ou insolubles dans l'eau; les sels solubles communiquent à l'eau une réaction acide. Les sels insolubles se dissolvent généralement lorsqu'on ajoute un acide. L'eau bouillante décompose le nitrate et le sulfate mercurique en un sel acide, qui reste en solution, et en un sel basique qui se précipite.

Le sulfide hydrique et le sulfhydrate ammonique, en petite quantité, donnent d'abord un précipité blanc, combinaison de sulfure mercurique avec le sel mercurique soumis à l'action du réactif (par ex. $2\text{HgS} + \text{HgCl}^2$). Par une addition ultérieure de sulfide hydrique ou de sulfhydrate, le précipité devient jaune, puis brun, puis enfin noir; il est alors constitué par du sulfure mercurique : HgS , insoluble dans l'acide nitrique, même à l'ébullition.

Lorsqu'on le fait bouillir pendant longtemps dans l'acide nitrique concentré, le sulfure mercurique se transforme en un composé blanc, insoluble : $2\text{HgS} + \text{Hg}(\text{NO}^3)^2$. Le sulfure mercurique est insoluble dans le sulfure ammonique, mais il se dissout dans le sulfure potassique et dans le sulfure sodique, surtout en présence de la potasse ou de la soude, en donnant des sulfures doubles : $\text{HgS} + \text{K}^2\text{S}$. Une grande quantité d'eau, ou le sulfide hydrique, précipite de nouveau le sulfure mercurique de cette combinaison. Le sulfure mercurique noir peut se transformer en sulfure rouge par une longue digestion dans le sulfure ammonique jaune. L'eau régale dissout aisément le sulfure mercurique, en le transformant en chlorure : HgCl^2 .

L'acide chlorhydrique et les chlorures solubles ne précipitent pas les sels mercuriques.

L'iodure potassique forme un précipité rouge d'iodure mercurique : HgI^2 , qui se dissout dans un excès du précipitant, en passant à l'état d'iodure double : $\text{HgI}^2 + \text{KI}$.

La potasse et la soude, en petite quantité, forment un précipité brun rouge de sel basique; en plus grande quantité, elles donnent un précipité jaune d'oxyde mercurique.

L'ammoniaque et le carbonate ammonique, ajoutés aux solutions mercuriques, en précipitent des combinaisons azotées, de couleur blanche (NH^2HgCl —, $\text{NII}^2\text{HgNO}^3$ —, $(\text{NH}^2\text{Hg})^2\text{SO}^4$).

Le chlorure stanneux, ajouté aux solutions des sels mercuriques et des sels mercurieux, en sépare d'abord du calomel; un excès du réactif, surtout sous l'influence de la chaleur, réduit du mercure métallique, et le précipité devient gris.

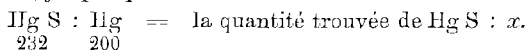
Une lame de cuivre, plongée dans la solution d'un sel de mercure, se recouvre rapidement d'une couche grise de mercure, qui acquiert l'éclat métallique lorsqu'on la frotte légèrement avec un morceau de papier à filtrer.

Le fer, le zinc, le plomb, le cadmium, le bismuth, l'étain, précipitent également le mercure dans les mêmes conditions. Différents réducteurs (acides phosphoreux, sulfureux, etc.) possèdent la même action.

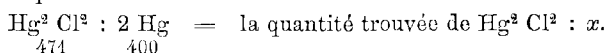
Détermination quantitative. 1° A l'état de sulfure mercurique :

Hg S. Pour doser le mercure à l'état de sulfure, il est indispensable que le sel soit à l'état mercurique; il faut, de plus, que la solution ne renferme pas d'autres composés qui puissent être précipités, en solution acide, par le sulfide hydrique, ou qui décomposent ce dernier gaz (sels ferriques, chromiques, acide nitreux, etc.).

La solution mercurique neutre ou faiblement acide, est diluée et introduite dans un matras; on la traite d'abord, pendant 10 minutes, par un courant d'anhydride carbonique, afin d'éloigner complètement l'air de la solution et du matras. On fait ensuite arriver du sulfide hydrique, jusqu'à ce que le mercure soit entièrement précipité à l'état de sulfure; le but est atteint lorsque la liqueur s'éclaircit et que le sulfure se dépose rapidement, sous forme de poudre noire pesante. On fait arriver de nouveau le courant d'anhydride carbonique et l'on continue le dégagement jusqu'à ce que l'on ne perçoive plus l'odeur du sulfide hydrique. On rassemble le précipité sur un filtre pesé, on le lave à l'eau distillée et on le sèche à 100°, jusqu'à pesance constante :



2° A l'état de chlorure mercureux. La solution mercurique ou mercurieuse est traitée par l'acide chlorhydrique, jusqu'à forte réaction acide, puis par un excès d'acide phosphoreux. On laisse reposer le mélange pendant 12 heures, à la température ordinaire, en agitant de temps à autre, puis on jette le chlorure mercureux qui s'est formé, sur un filtre pesé; on le lave au moyen d'eau distillée jusqu'à ce que l'eau de lavage possède une réaction neutre, puis on le sèche à 100°, jusqu'à pesance constante :



Si la liqueur à précipiter renfermait beaucoup d'acide nitrique, il faudrait, au préalable, la diluer fortement.

Chlorure mercureux, $\text{Hg}^2 \text{Cl}^2 = 471$.

Calomel, mercure doux.

Hydrargyrum mite chloratum, calomelas, mercurius dulcis.

Le chlorure mercureux paraît avoir été employé en médecine dès le xvii^e siècle. En 1778, Scheele l'obtint par précipitation. Son nom impropre de calomel ($\alpha\lambda\delta\varsigma$, beau et $\mu\acute{\epsilon}\lambda\alpha\varsigma$, noir) lui a été donné au xviii^e siècle.

Il existe trois variétés officinales de calomel, qui possèdent exactement la même composition chimique, mais qui diffèrent par leur degré de ténuité; ce sont : le calomel sublimé, le calomel à la vapeur et le calomel précipité. L'activité pharmaco-dynamique des trois produits que nous venons de citer, peut se représenter approximativement par le rapport 10 : 15 : 20. C'est assez dire que ces drogues ne peuvent pas être substituées indifféremment l'une à l'autre.

Chlorure mercureux sublimé.

Calomel sublimé.

Hydrargyrum chloratum mite sublimatum s. praeparatum s. laevigatum.

Préparation. — On triture 4 p. de chlorure mercurique et 3 p. de mercure, dans un mortier d'agate, jusqu'à ce que le mercure soit complètement éteint. Pour éviter le pondroïement et pour favoriser la combinaison, on mouille fortement le mélange d'eau ou d'alcool. On a soin d'ajouter le mercure en 3 ou 4 fois. On place dans une capsule à fond plat le mélange grisâtre obtenu, et on le chauffe au bain de sable, dans un lieu bien ventilé, jusqu'à ce que toute trace d'humidité ait disparu, que le produit soit devenu jaunâtre pâle, et que le fond d'un matras, présenté à la surface de la capsule, se recouvre d'un enduit blanchâtre, produit par le calomel qui commence à se sublimer. Dans cet état, le calomel est non seulement débarrassé de l'eau qu'il renfermait, mais encore du chlorure mercurique qui se forme toujours en petite quantité et qui, plus volatil que le calomel, est entièrement éliminé lorsque ce dernier commence à distiller.

On abandonne la masse au refroidissement, on la pulvérise, au besoin, et on l'introduit dans un matras à sublimation. Ce matras est disposé dans un bain de sable, de façon que la couche qui l'entoure ait une épaisseur de $\frac{1}{2}$ centimètre. De plus, le niveau du sable à l'extérieur du matras, doit dépasser le niveau intérieur du produit de $\frac{1}{2}$ centimètre environ. On chauffe et l'on augmente progressivement le feu, jusqu'à ce que le fond du matras soit vide ou à peu près. On laisse légèrement refroidir, puis on brise circulairement le matras au fer rouge. On recueille le gâteau, on le racle à sa partie supérieure, qui peut être souillée par un peu de mercure et de chlorure mercurique, puis on le transforme en poudre impalpable, par trituration dans un mortier d'agate et par lévigation à l'eau distillée :

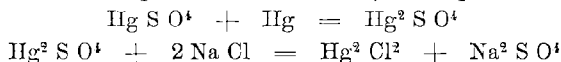


La formule ci-dessus nous donne la proportion suivante :

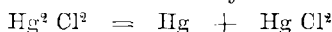
$$271 : 200 = 4 : 2,95$$

C'est-à-dire qu'il faut ajouter 2,95 p. de mercure à 4 p. de chlorure mercurique pour former du calomel. Nous employons 3 p. de mercure. Ce léger excès est justifié par le fait que le mercure renferme parfois de petites quantités d'impuretés; de plus, un excès de mercure assure mieux l'entière transformation du chlorure mercurique en chlorure mercureux.

Dans les fabriques de produits chimiques, on emploie d'habitude le sulfate mercurique à la préparation du calomel; on transforme d'abord ce sel en sulfate mercureux en le triturant avec du mercure. Le sulfate mercureux est ensuite mélangé de chlorure sodique et sublimé de la façon indiquée ci-dessus :



La pharmacopée belge de 1854 lavait le calomel lévigué au moyen d'une solution de chlorure ammonique; son intention évidente était d'enlever plus aisément et plus complètement le chlorure mercurique que le calomel pouvait contenir, en le transformant en chlorure mercurico-ammonique, plus soluble. Ce lavage est franchement mauvais, la solution de chlorure ammonique décomposant partiellement le calomel en lui soustrayant du chlorure mercurique :



Calomel à la vapeur.

Hydrargyrum chloratum nite vapore paratum, hydrargyrum dulce vaporosum.

Préparation. — On réduit le calomel sublimé en une poudre grossière, on l'introduit dans une cornue en grès puis on chauffe. Le calomel est réduit en vapeurs que l'on reçoit dans un grand ballon à trois tubulures. L'une de ces tubulures est en communication avec la cornue; la deuxième, qui lui fait face, donne passage à un courant de vapeur d'eau qui s'interpose entre les particules de la vapeur de calomel et ne lui permet pas de se condenser en masse. Enfin, la troisième tubulure, qui occupe la partie inférieure du ballon, plonge dans un vase rempli d'eau; elle donne passage à la poudre formée par les vapeurs condensées du calomel. Lorsque l'opération est terminée, on recueille le produit sur un filtre de toile, on le lave soigneusement à l'eau distillée et on le sèche dans un endroit sombre dont la température doit être modérée.

Le calomel à la vapeur du commerce est actuellement préparé d'une autre façon. Au lieu de recourir à la vapeur d'eau pour diviser le calomel volatilisé, on se borne à diriger les vapeurs dans un réservoir, d'une capacité telle que leur condensation s'opère avant qu'elles n'arrivent en contact avec les parois. L'air mélangé aux vapeurs suffit pour empêcher mécaniquement l'agglomération des particules de chlorure mercurieux, au moment où elles se solidifient. Dans la préparation en grand, on peut se servir, comme chambre à condensation, de chambres en maçonnerie analogues à celles que l'on emploie pour préparer le chlorure de chaux. Le calomel sublimé est introduit dans des cornues en terre, de forme cylindrique, de 10 centim. de diamètre sur 50-60 centim. de longueur; ces cornues sont enduites extérieurement d'argile; de cette façon, on évite ordinairement les ruptures et le même appareil peut servir à plusieurs opérations successives. On chauffe d'abord le tube au rouge sombre, dans la partie la plus voisine de la chambre à condensation, puis on déplace graduellement le foyer vers la partie postérieure de la cornue.

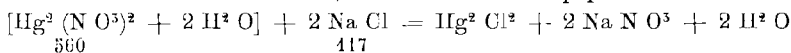
Ce mode de préparation du calomel est resté pendant longtemps un secret de fabrication. C'est Soubeiran qui l'a fait connaître.

Calomel précipité.

Mercure doux précipité.

Hydrargyrum dulce præcipitatum, hydrargyrum chloratum nite præcipitatum, sive via humida paratum.

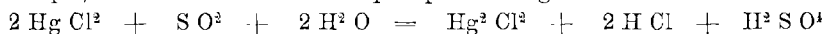
Préparation. — On fait une solution de nitrate mercurieux au moyen de 10 p. de nitrate mercurieux cristallisé, de 2 p. d'acide nitrique et de 100 p. d'eau distillée, puis on la verse dans une solution filtrée de 3 p. de chlorure sodique dans 15 p. d'eau environ. Il se forme un précipité blanc, très ténu, qu'on lave un certain nombre de fois par décantation, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne plus qu'un faible trouble par la solution de nitrate argentique. On jette alors le précipité sur un filtre et l'on continue les lavages à l'eau distillée, jusqu'à ce que le chlorure sodique soit complètement enlevé. On recueille le contenu du filtre et on le sèche dans un endroit tiède, entre des feuilles de papier à filtrer :



L'addition d'acide nitrique à la solution aqueuse de nitrate mercurieux, a pour but d'empêcher la précipitation de nitrate mercurieux basique. Pour la même raison, on doit employer un excès de chlorure sodique, et l'on doit verser la solution du nitrate dans celle du chlorure et non pas faire l'inverse.

On obtient encore du chlorure mercurieux précipité, lorsqu'on fait arriver un

courant d'anhydride sulfureux dans une solution aqueuse de chlorure mercurique, chauffée à 75° environ. Le précipité est soigneusement lavé :



Propriétés du calomel. — Le calomel sublimé forme des masses compactes, à texture fibro-cristalline. Pulvérisé et lévigué, il donne une poudre jaunâtre, qui, lorsqu'on l'examine au microscope, se montre formée de fragments cristallins irréguliers.

Le calomel à la vapeur, forme une poudre entièrement blanche, composée de cristaux microscopiques, prismatiques, ordinairement allongés, de grandeur variable, et notablement plus ténus que les fragments cristallins du calomel sublimé et lévigué.

Le calomel précipité est semblable au précédent, avec cette différence, toutefois, qu'il se compose de cristaux microscopiques beaucoup plus petits, sensiblement réguliers, isodiamétriques. Les calomels précipités au moyen des réducteurs possèdent aussi, sous le microscope, des formes cristallines particulières.

Le calomel, de quelque façon qu'il ait été obtenu, est inodore, insipide, neutre aux papiers réactifs, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et dans les acides dilués et froids. A chaud, ces derniers le décomposent partiellement.

Le calomel jaunit sous l'influence de la chaleur; à une température voisine du rouge, il se transforme directement en vapeurs blanches, sans éprouver de fusion préalable. Lorsqu'on le soumet à des sublimations répétées, le calomel se décompose partiellement en mercure et en chlorure mercurique; la lumière produit une transformation analogue. Le calomel doit donc être préservé soigneusement du contact de la lumière et conservé dans des vases en verre noirci.

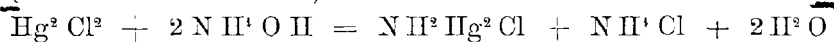
Différentes substances organiques, entre autres le saccharose, décomposent le chlorure mercurique, surtout en présence de petites quantités d'humidité, et dans un air renfermant de l'ammoniaque, du carbonate ammonique, ou de l'oxygène ozonisé. Les expériences de divers auteurs (Hager, Schaer, Jolly, Slop, etc.) ont mis ce fait hors de doute; il en résulte que l'on doit éviter d'associer le calomel au sucre, dans la préparation de médicaments destinés à être conservés pendant longtemps. Les pastilles au calomel doivent être surtout rejetées.

Lorsqu'on fait bouillir le chlorure mercurique avec de l'eau ou de l'alcool, il précipite du mercure métallique, en abandonnant au véhicule, une quantité correspondante de chlorure mercurique. La même action est exercée par les solutions bouillantes des chlorures alcalins, et par l'acide chlorhydrique bouillant. L'acide nitrique chaud donne du chlorure et du nitrate mercurique; l'acide sulfurique concentré et chaud, du chlorure et du sulfate mercurique, avec dégagement d'anhydride sulfureux. Le chlore donne du chlorure

mercurique; le brome et l'iode, du bromure et de l'iodure mercurique; l'acide cyanhydrique, du cyanure mercurique, du mercure et de l'acide chlorhydrique. Les bases alcalines et alcalino-terreuses, les carbonates alcalins, la magnésie, en présence de l'eau, transforment le calomel en oxyde mercurieux noir. A chaud, les carbonates alcalino-terreux et terreux produisent la même décomposition.

L'iodure potassique en excès transforme le calomel en iodure mercurieux, d'abord, puis en iodure mercurique qui se dissout dans l'iodure potassique. En présence d'humidité, le mélange du calomel avec le soufre doré d'antimoine ou le kermès, donne peu à peu du chlorure d'antimoine et du sulfure de mercure. Le sulfure noir d'antimoine paraît sans action.

Lorsqu'on agite le calomel avec de l'ammoniaque liquide, ou avec une solution de carbonate ammonique, il se forme du chlorure ammonique et une poudre noire de chlorure mercurioso-ammonique (chloramidure mercurieux) :



Le liquide ammoniacal qui surnage le précipité, renferme encore des quantités notables de mercure.

Le chloramidure mercurieux doit être considéré comme du chlorure ammonique : $\text{N H}^1 \text{Cl}$, dans lequel 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par le groupe biatomique : $\text{Hg}=\text{Hg}$. On employait autrefois ce produit en pharmacie, sous le nom de *mercurius cinereus Saundersi*.

Quand on fait arriver de l'ammoniaque gazeuse, sèche, sur du calomel sec, on obtient du chlorure mercurioso-ammonique : $\text{Hg}^2 \text{Cl}^2 \cdot 2 \text{N H}^3$.

Essai. — Pour procéder à l'essai du calomel, on doit d'abord s'assurer, au moyen du microscope, du mode suivant lequel il a été préparé. D'après ce que nous avons dit du degré d'activité des différents calomels, le calomel préparé ne peut être substitué au calomel à la vapeur, ni celui-ci au chlorure mercurieux précipité.

La recherche du chlorure mercurique, dans le calomel, est digne d'une attention toute spéciale. Si le chlorure mercurique existe comme tel dans le produit soumis à l'examen, on pourra l'enlever facilement par des lavages à l'eau ou à l'alcool; mais il n'en est pas de même lorsque le chlorure mercurique se trouve à l'état de chloramidure. Le cas se présente assez souvent, soit que le calomel ait été préparé au moyen d'eau ammoniacale, soit que, pendant la préparation, il ait été en contact avec de l'air renfermant des vapeurs d'ammoniaque, soit enfin qu'il ait été mélangé de chloramidure. Pour déceler ce dernier composé, on agite le calomel avec de l'acide acétique dilué et froid, on jette sur un double filtre mouillé, puis on essaie le liquide filtré par le sulfide hydrique, le nitrate d'argent, ou mieux encore par la solution chlorhydrique, fraîchement préparée et filtrée de chlorure stanneux, qui donne un précipité de chlorure mercurieux. Avant de faire cet essai, on doit s'être assuré que le calomel n'est pas falsifié par du carbonate de calcium ou de plomb, par du phosphate calcique ou par d'autres combinaisons solubles dans l'acide acétique.

Pour purifier un calomel renfermant du chloramidure mercurique, on le fait macérer pendant 2 jours, à la température ordinaire, dans un poids égal d'acide

acétique pur à 10 %; on doit agiter de temps à autre et opérer à l'abri de la lumière. Après ce temps, on ajoute 1 volume d'eau distillée, on filtre, puis on délaie le précipité dans l'alcool, on agite, on décante, et après avoir répété cette opération une seconde fois, on achève les lavages après avoir jeté le calomel sur un filtre de toile. La dessiccation doit avoir lieu à l'abri de la lumière et dans une atmosphère privée d'ammoniaque.

Pour déceler le chlorure mercurique, on fait une bouillie claire au moyen d'un peu de calomel et d'eau, et on la place pendant une minute sur une surface de fer ou de cuivre bien décapée; après ce laps de temps, on enlève le calomel par un lavage à l'eau. En présence du chlorure mercurique, il se forme sur le métal une tache noire, mate, de mercure réduit. Si le contact du calomel avec le métal était trop prolongé, il pourrait se former aussi un nuage grisâtre, même en l'absence de sublimé corrosif; c'est pour cette raison que la durée du contact doit être limitée à une minute. Suivant Biltz, la réaction ci-dessus décèlerait encore $\frac{1}{20}$ % de chlorure mercurique.

Le calomel chauffé avec l'hydrate sodique ne doit pas dégager de vapeurs ammoniacales — chloramidure —. Le calomel ne doit pas avoir de teinte grisâtre. Traité par de l'acide nitrique pur additionné de 1 vol. d'eau, et filtré, il fournit une liqueur qui ne doit pas précipiter par le sulfide hydrique — absence de mercure métallique —. Pour faire cet essai on doit également s'être assuré de l'absence de combinaisons plombiques solubles dans l'acide nitrique.

Chauffé dans une capsule en porcelaine, le calomel doit se volatiliser sans se fondre et sans noircir — absence de substances fixes, de matières organiques —. Un résidu important pourrait provenir d'une falsification par les carbonates, sulfates, phosphates des métaux alcalino-terreux et du plomb.

On traite le résidu par l'acide acétique étendu; une effervescence indiquerait la présence d'un carbonate (plombique ou calcique); un résidu insoluble pourrait renfermer des sulfates barytique, calcique et plombique; on les séparerait ultérieurement par le tartrate ammoniacal basique qui enlève le sulfate plombique, puis en faisant bouillir le résidu bien lavé, avec la solution de sulfate et de carbonate potassique; celle-ci transforme le sulfate calcique en carbonate que l'on sépare, par un acide, du sulfate barytique insoluble.

La solution acétique peut renfermer des acétates de plomb et de calcium provenant des carbonates correspondants qu'aurait renfermés le calomel; elle peut aussi contenir du phosphate calcique dissous à l'état de phosphate acide. On traite cette solution par le sulfide hydrique qui précipite le plomb à l'état de sulfure, on filtre et l'on traite le liquide filtré par l'ammoniacal; tout le phosphate calcique est précipité. On filtre de nouveau, après repos; la liqueur ne renfermera plus que le calcium provenant du carbonate calcique; on le décèle par l'oxalate ammoniacal.

Dans le calomel précipité, on doit aussi rechercher les sulfates et les nitrates.

Usages. — Le calomel est purgatif, altérant; il augmente la sécrétion biliaire. Comme purgatif, on le donne à la dose de 0,1—0,2—0,5—1 g.; comme altérant, à la dose de 0,02—0,03—0,06 g., 2—3 fois par jour. Dose pour enfants: 0,02—0,03—0,05 g. suivant l'âge, de 2—4 fois par jour. Suivant Hager, le calomel occasionnerait la carie des dents.

Le calomel ne doit pas être ingéré en même temps que des chlorures alcalins, que les eaux distillées d'amandes amères et de laurier cerise, que les iodures, les bromures, tous ces composés favorisant sa transformation en chlorure mercurique.

Le précipité blanc du codex français est le calomel précipité, et non pas le chloramidure mercurique.

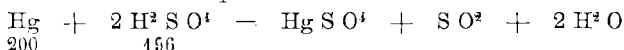
Chlorure mercurique, HgCl² = 271.

Bichlorure de mercure, sublimé corrosif.

Hydrargyrum bichloratum corrosivum, hydrargyrum muriaticum corrosivum, mercurius sublimatus corrosivus.

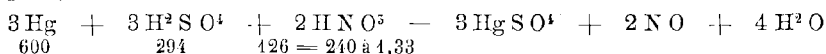
Historique. — Geber (viii^e siècle) prépara le chlorure mercurique en sublimant un mélange de sulfate ferreux, d'alun, de chlorure sodique, de salpêtre et de mercure. En 1716, Kunkel l'obtint en soumettant à la sublimation un mélange de sulfate mercurique et de chlorure sodique. Ce fut Davy qui fit connaître sa composition.

Préparation. — On obtient en grand le chlorure mercurique en sublimant un mélange intime de sulfate mercurique et de chlorure sodique. On chauffe 5 p. de mercure et 6-7 p. d'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce qu'une petite partie du produit, traitée par l'acide chlorhydrique dilué, ne donne plus de précipité blanc de calomel, c'est-à-dire jusqu'à ce que le sulfate mercurique, qui se forme d'abord par l'action de l'acide sulfurique sur le mercure, soit entièrement transformé en sulfate mercurique :



Un léger excès d'acide sulfurique est nécessaire, la réaction s'opérant à une température assez élevée, pour produire la volatilisation de petites quantités de cet acide.

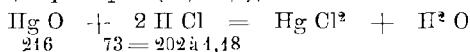
La réaction est favorisée par l'addition d'acide nitrique; aussi peut-on préparer avantageusement le sulfate mercurique, en chauffant un mélange de 12 p. de mercure, 6 p. d'eau, 6 p. d'acide sulfurique concentré et 5 p. d'acide nitrique à 1,33 pes. spéc., jusqu'à ce qu'une prise d'essai de la liqueur ne donne plus de précipité par l'acide chlorhydrique :



Le sulfate mercurique est complètement desséché, mélangé avec la moitié de son poids de chlorure sodique et avec une petite quantité de peroxyde de manganèse, puis il est soumis à la sublimation, dans un matras que l'on enfonce jusqu'au col dans un bain de sable. On chauffe d'abord faiblement, pour chasser toute trace d'humidité, puis on dégage la moitié supérieure du matras et l'on chauffe plus fortement jusqu'à ce que la sublimation soit complète. Après refroidissement, on coupe le matras circulairement au moyen d'un charbon et l'on enlève le gâteau sublimé. Le peroxyde de manganèse ajouté produit un peu de chlore, qui transforme en chlorure mercurique de petites quantités de calomel qui se produisent souvent pendant la sublimation. Le calomel, s'il en existait, se trouverait à la partie inférieure, concave, du gâteau; on l'enlèverait en raclant cette partie :

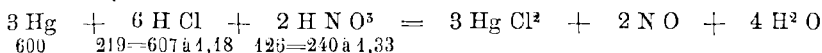


On peut préparer de petites quantités de chlorure mercurique, en dissolvant, avec le concours de la chaleur, 10 p. d'oxyde mercurique dans 10 p. d'acide chlorhydrique à 1,18 pes. spéc. (36,25 %); on filtre et on fait cristalliser :



On peut aussi dissoudre 10 p. de mercure dans un mélange chauffé, de 12 p. d'acide chlorhydrique à 1,18 pes. spéc. et de 5 p. d'acide nitrique pur à 1,33 pes.

spéc. (52,5 %). On évapore à siccité, on reprend par l'eau bouillante et l'on fait cristalliser :



Propriétés. — Le chlorure mercurique sublimé forme une masse cristalline, blanche, à peine translucide, qui donne une poudre d'un blanc pur; la rayure de la masse est blanche et non jaune (distinction d'avec le calomel). Il cristallise de sa solution aqueuse ou de sa solution alcoolique, en aiguilles rhombiques, incolores. Sa pes. spéc. est de 5,3 à 5,4. Il entre en fusion à 265°, et donne un liquide incolore qui se volatilise à 300°, en dégageant des vapeurs incolores, dont la densité est de 9,38 (air = 1) ou de 135,5 (H = 1). Le chlorure mercurique se dissout dans 16 p. d'eau à la température ordinaire, dans environ 2 p. d'eau bouillante, dans 2 1/2 p. d'alcool et dans 3—4 p. d'éther. Sa solution aqueuse possède une réaction acide qui disparaît par addition de différents chlorures (Na Cl, H⁺ N Cl, etc.). A l'air, la solution aqueuse de chlorure mercurique se décompose en dégageant de l'oxygène et en formant de l'acide chlorhydrique et du chlorure mercurieux :



Le chlorure mercurique se dissout abondamment dans les acides minéraux. Beaucoup de métaux le décomposent en se chlorurant et en précipitant du calomel ou du mercure métallique (zinc, cadmium, fer, nickel, plomb, cuivre, argent, bismuth, étain, arsenic, antimoine); il n'en est pas de même de l'or. Divers réducteurs, tels que les acides sulfureux et phosphoreux, ainsi que certaines matières organiques, comme le sucre, les essences, les tartrates, les formiates, etc., exercent la même action sur lui. La décomposition est favorisée par la chaleur et l'exposition à la lumière.

Les hydrates et les carbonates alcalins, employés en quantité insuffisante, produisent dans la solution de chlorure mercurique, des précipités rouges ou bruns d'oxychlorures de composition variable. Le chlorure mercurique donne aisément des sels doubles cristallisables, lorsqu'on ajoute à sa solution différents chlorures métalliques. Ces chlorures doubles sont en général beaucoup plus solubles que le chlorure mercurique lui-même.

L'oxalate et le phosphate sodique, le ferricyanure potassique, le dichromate potassique, le tannin, ne modifient pas la solution de chlorure mercurique. Ces réactifs précipitent la solution de nitrate mercurique.

Essai. — Le chlorure mercurique doit se volatiliser entièrement sur la lame de platine. Il doit se dissoudre dans 4 p. d'éther,

On introduit 2 g. du produit finement pulvérisé, dans un petit matras, avec 10 g. d'éther; on bouche le matras et on l'agite fortement par intervalles. Après 1/2 heure, la solution est ordinairement complète; on laisse déposer,

on décante ou l'on filtre et l'on ajoute 3 g. d'éther au résidu, on agite et l'on filtre; le résidu ne doit pas dépasser, en poids, 0,01 g. Généralement, il existe un très petit résidu, qui trouble légèrement la transparence de l'éther. Il est formé par de petites quantités de chlorure mercurieux que renferme toujours le sel mercurique.

Si l'éther abandonne un résidu insoluble considérable, le chlorure mercurique renferme, ou beaucoup de calomel, ou du chlorure ammonique, ou du sulfate potassique, ou du sulfate barytique, de la gomme, etc. On traite ce résidu par l'eau, qui enlève les sels solubles, en laissant le sulfate barytique et le calomel; le calomel noircit par l'ammoniaque, le sulfate barytique est insoluble dans l'eau régale.

La liqueur aqueuse est divisée en différentes portions. L'une de ces portions est évaporée à siccité, puis chauffée plus fortement; un résidu noirâtre indiquerait que le produit renferme de la gomme ou d'autres substances organiques. Le chlorure ammonique sera décelé, dans deux portions différentes du liquide aqueux, par le nitrate d'argent et par le dégagement d'ammoniaque qui se produirait en présence de la soude.

Une autre portion du liquide aqueux ne doit pas donner de précipité lorsqu'on la traite par une solution chlorhydrique de chlorure barytique - absence de sulfate soluble —.

On peut reconnaître le fer, dans la solution du produit, par la teinture de noix de galle qui n'a pas d'action sur le chlorure mercurique.

On précipite entièrement la solution aqueuse de chlorure mercurique par l'hydrogène sulfuré et l'on filtre; le liquide filtré doit se volatiliser sans laisser de résidu. Si le chlorure mercurique contenait de l'arsenic, et il en renferme parfois, ce métalloïde se trouverait à l'état de sulfure dans le précipité de sulfure de mercure. On lave soigneusement ce dernier, on l'agite fortement avec quelques c.c. d'ammoniaque et on filtre. Le liquide filtré, sursaturé par l'acide chlorhydrique et imprégné de sulfure hydrique, ne doit pas donner de précipité jaune de sulfure d'arsenic.

Usages. — On emploie le chlorure mercurique à l'intérieur, à la dose de 0,003—0,01—0,03 g., 1—2 fois par jour, dans la syphilis secondaire, le rhumatisme, l'hydrocéphalie, etc. Dose maxima (pharm. belge 1854) : 0,02 g.; en un jour: 0,04 g. La pharm. germ. permet en 1 fois 0,03 g.; en 1 jour, 0,1 g. Antidotes: l'albumine, un mélange de sulfure de fer et de soufre, la bouillie de farine. A l'extérieur, on l'emploie en injections, à la dose de 0,1 g. pour 50 ou 100 g. de véhicule; en collyres, à la dose de 0,01 g. pour 20—40 g. de liquide; en clystères et en lotions.

Chlorure ammoniaco-mercuriel soluble. Sel d'Alembroth, *Ammonohydrargyrum chloratum solubile*. Nous avons vu que le chlorure mercurique jouissait de la propriété de former des chlorures doubles avec les chlorures alcalins; ces sels doubles sont cristallisables et très solubles dans l'eau. Le sel d'Alembroth est un produit de cette nature, que l'on obtient en dissolvant dans l'eau, parties égales de chlorure mercurique et de chlorure ammonique, et en faisant cristalliser. Comme il est très soluble dans l'eau, il sert à préparer les bains mercuriels.

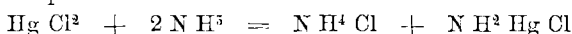
Chloramidure mercurique, $N H^2 Hg Cl$.

Mercure précipité blanc, précipité blanc infusible.

Hydrargyrum amidato-bichloratum, hydrargyrum precipitatum album.

La pharmacopée germanique prépare ce produit en dissolvant 2 p. de chlorure mercurique dans 40 p. d'eau distillée bouillante. Lorsque cette solution est entièrement refroidie, on y ajoute, en agitant continuellement, 3 p. d'ammoniaque à 10 % (un léger excès). On rassemble sur un filtre le précipité blanc qui s'est formé, après s'être assuré que la liqueur surnageante possède une réaction alcaline, puis on le lave avec 18 p. d'eau distillée froide.

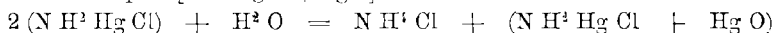
Le précipité égoutté est légèrement exprimé, puis desséché dans un endroit obscur, à la température de 30° :



Pour obtenir un produit possédant la composition ci-dessus, il est indispensable : 1° d'ajouter l'ammoniaque en excès à la solution mercurique ; 2° d'opérer à froid et 3° de laver avec la quantité d'eau indiquée.

Lorsqu'on ajoute l'ammoniaque à la solution de chlorure mercurique, ainsi que le fait la 2^e édition de la pharmacopée germanique, le chlorure mercurique se trouvant en excès dans les premières phases de la précipitation, il se forme du chlorure de dichloromercureammonium : $N H^2 Hg Cl + Hg Cl^2$. Lorsqu'on ajoute l'excès d'ammoniaque, ce composé finit par se transformer, en grande partie du moins, en chloramidure mercurique.

Lorsqu'on lave le chloramidure mercurique avec de grandes quantités d'eau froide ou avec de l'eau bouillante, il se décompose en chlorure ammonique et en une poudre jaune rougeâtre, lourde, de chloramidure basique ou oxychloramidure mercurique : $[NH^2 Hg Cl + Hg O]$:



On obtient le même composé en traitant, à froid, le chloramidure par la potasse ou la soude, ou bien en le faisant bouillir avec les carbonates de ces bases. Une action prolongée des hydratés alcalins finit par transformer le précipité blanc en oxyde mercurique.

La 1^{re} édition de la pharmacopée germanique faisait verser la solution de chlorure ammonique dans l'ammoniaque en excès. On n'entrevoit pas bien les raisons qui ont engagé les auteurs de la 2^e édition à modifier le procédé adopté d'abord.

Propriétés.—Le chloramidure mercurique est une poudre amorphe, blanche, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides, même dans les acides acétique et cyanhydrique. Il se dissout dans le chlorure ammonique, surtout à chaud, en dégageant de l'ammoniaque, et en formant du chlorodiamidure mercurique ou précipité blanc fusible, qui se dépose par refroidissement sous forme d'une poudre cristalline : $2 (N H^2 Hg Cl) + 2 N H \cdot Cl = Hg Cl^2 + 2 N H^3 + (N H^3)^2 Hg Cl^2$

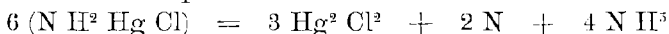
Il se dissout également dans l'ammoniaque en présence des sels ammoniques, notamment du sulfate.

On peut considérer le chloramidure mercurique comme du chlorure ammonique : $N H^4 Cl$, dont 2 atomes d'hydrogène sont substitués par un atome de mercure bivalent : $N H^2 Hg Cl$. Le chlorodiamidure mercurique (chlorure mercurique diammonique) dont nous allons parler, doit être considéré comme constitué par 2 molécules de

chlorure ammonique dont 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par 1 atome de mercure bivalent : $(\text{NH}^2)^2 \text{Hg Cl}^2$.

Lorsqu'on distille le chloramidure mercurique à 360° environ, il se dégage de l'ammoniaque et il se sublime un composé de la formule : $\text{Hg Cl}^2 \text{NH}^3$, ou $(\text{NH}^3)^2 \text{Hg Cl}^2 \cdot \text{Hg Cl}^2$. On obtient comme résidu des écailles cristallines rouges : $2 (\text{NHg}^2 \text{Cl}) + \text{Hg Cl}^2$ (Mitscherlich) : $6 (\text{NH}^2 \text{Hg Cl}) = 3 \text{H}^3 \text{N} + \text{H}^2 \text{N} \cdot \text{Hg Cl}^2 + 2 (\text{NHg}^2 \text{Cl}) + \text{Hg Cl}^2$

Quand on chauffe directement le chloramidure au rouge sombre faible, il se décompose, sans se fondre, en chlorure mercurieux, en azote et en ammoniaque :



Mélangé avec une solution alcoolique d'iode, le chloramidure détonne; la réaction est moins vive avec l'iode sec et avec l'iode et l'eau.

Essai. — Le chloramidure mercurique, lorsqu'on le chauffe avec la soude, dégage de l'ammoniaque et abandonne un résidu d'oxyde mercurique jaune. Lorsqu'on le chauffe dans un tube à réaction, il n'entre pas en fusion, il se volatilise en se décomposant et en devenant brun.

On agite le produit avec de l'eau froide, on filtre et l'on évapore à siccité le liquide filtré. Il ne doit laisser qu'un faible résidu. La pharmacopée germanique exige que le liquide aqueux se volatilise sans laisser de résidu, ce qui est une condition irréalisable, étant donné la quantité minimale d'eau distillée employée au lavage du produit.

Le chloramidure mercurique ne doit pour ainsi dire rien céder à l'alcool avec lequel on l'agite.

Il doit se dissoudre entièrement dans l'acide nitrique dilué et dans l'acide acétique. L'application d'une chaleur modérée est ici utile.

Usages. — On emploie le chloramidure mercurique, à l'extérieur, en pommades, contre différentes affections de la peau : dartres, gale, etc.

Chlorodiamidure mercurique, $(\text{NH}^2)^2 \text{Hg Cl}^2$.

Chlorure mercurico-diammonique. Précipité blanc fusible.

Hydrargyrum diammoniato-chloratum.

C'est le précipité blanc de la pharmacopée belge (1854). On obtient ce produit en précipitant par du carbonate sodique une solution aqueuse, par parties égales, de chlorure ammonique et de chlorure mercurique. Le précipité recueilli est lavé au moyen d'un peu d'eau distillée froide, puis séché entre des feuilles de papier buvard :



Le produit ainsi obtenu est une poudre blanche, fusible, qui renferme, à côté du chlorodiamidure mercurique, du chloramidure mercurique. Il se comporte, en présence de l'eau et des acides, comme le chloramidure mercurique. Il est très vénéneux. Ainsi que nous l'avons dit, il peut être considéré comme une double molécule de chlorure ammonique dans laquelle 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par 1 atome de mercure biatomique.

Essai. — Il a lieu comme pour le sel précédent.

Ses usages sont aussi les mêmes.

Bromure mercureux, *Hydrargyrum bromatum* : Hg^2Br^2 . Le bromure mercureux se présente en fragments fibrocristallins ou en poudre cristalline; il ressemble au calomel par ses propriétés physiques et chimiques. Il s'en distingue par le caractère suivant : chauffé avec de l'hydrate sodique en solution, il noircit, et le liquide filtré, acidulé par l'acide chlorhydrique puis additionné d'eau de chlore et de chloroforme, communique à ce dissolvant la coloration jaune du brome.

On le prépare comme le calomel, en soumettant à la sublimation un mélange intime de 9 p. de bromure mercurique et de 5 p. de mercure; ou bien en précipitant une solution de 28 p. de nitrate mercureux cristallisé, obtenue à la faveur d'un peu d'acide nitrique, par une solution aqueuse de 12 p. de bromure potassique.

Le bromure mercureux doit se volatiliser sans dégager de vapeurs nitreuses et sans laisser de résidu. On recherche le bromure mercurique et le chloramidure de la même façon que dans le calomel.

On doit conserver le bromure mercureux dans des flacons noircis. Ses usages sont analogues à ceux du calomel.

Bromure mercurique, *Hydrargyrum bibromatum* : HgBr^2 . Il ressemble beaucoup au chlorure mercurique, mais il se dissout moins facilement dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. L'eau froide en dissout environ 1 % de son poids, l'eau bouillante 10 %. Lorsqu'on le traite par l'hydrogène sulfuré, il subit les mêmes changements de coloration que le chlorure, il devient jaune, puis rouge, puis noir. Il se distingue du chlorure mercurique en ce que sa solution jaunit sous l'influence du chlore et, lorsqu'on ajoute du chloroforme, ce dissolvant se colore en jaune brun.

On le prépare en agitant 3 p. de brome dans 30 p. d'eau, avec 4 p. de mercure. Lorsque la coloration du brome a disparu, on chauffe à l'ébullition, on ajoute la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre le sel et l'on fait cristalliser par le refroidissement.

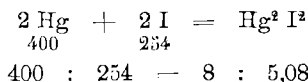
Le bromure mercurique doit être entièrement volatil. On le soumet aux mêmes essais que le chlorure.

Iodure mercureux, $\text{Hg}^2\text{I}^2 = 654$.

Proto-iodure de mercure.

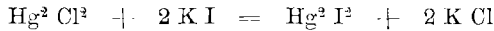
Hydrargyrum iodatum flavum, hydrargyrum sub-iodatum, proto-ioduretum hydrargyri.

Préparation. — On triture, dans un mortier en verre ou en porcelaine, 8 p. de mercure avec un peu d'alcool et l'on ajoute, par petites portions, 5 p. d'iode. Lorsque le mercure est complètement éteint et que le produit a pris une couleur jaune verdâtre, uniforme, on le lave à l'alcool, puis on le dessèche, à la température de 30°, à l'abri de la lumière :



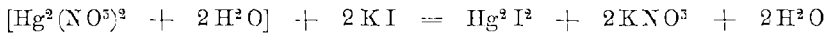
L'alcool favorise la combinaison en dissolvant l'iode; il diminue aussi la chaleur dégagée par le mélange; celle-ci serait assez considérable pour produire la volatilisation d'une partie de l'iode. Lorsque l'on commence à triturer, le produit se colore en rouge brunâtre par suite de la formation d'iodure mercurique; plus tard, celui-ci se transforme en iodure mercureux et la coloration passe au jaune verdâtre.

On obtient aussi l'iodure mercureux en triturant 9 p. d'iodure mercurique avec 4 p. de mercure et un peu d'alcool; ou bien en mélangeant intimement 17 p. d'iodure potassique et 24 p. de calomel et en arrosant d'un peu d'eau :



On lave à l'eau d'abord, puis à l'alcool.

Enfin, on l'obtient encore en ajoutant, en un mince filet, une solution de 5 p. d'iodure potassique dans 50 p. d'alcool, à une autre solution obtenue au moyen de 8 p. de nitrate mercureux et de 80 p. d'eau. On filtre, on lave le précipité à l'alcool, etc. :



Toutefois, les procédés de préparation par voie humide fournissent un produit moins pur que les procédés par voie sèche, l'iodure potassique ayant une grande tendance à transformer l'iodure mercureux en iodure mercurique et en mercure. Lorsque l'on emploie le nitrate mercureux à la précipitation, l'iodure renferme en outre du nitrate basique. Généralement, le produit précipité contient des quantités plus ou moins considérables d'iodure mercurioso-mercurique. Il ne doit pas être employé en pharmacie.

Propriétés. — L'iodure mercureux est une poudre jaune verdâtre, inodore et insipide, d'une pes. spéc. de 7,6—7,7. Il est, pour ainsi dire, insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther; sous l'influence de la lumière, il se décompose en iodure mercurique et en mercure; aussi doit-il être conservé dans des flacons noircis. La solution d'iodure potassique produit une décomposition analogue. L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique sont sans action sur l'iodure mercureux. L'acide nitrique concentré et chaud forme de l'iodure et du nitrate mercurique. Lorsqu'on chauffe l'iodure mercureux à 70° environ, il devient rouge; à une température supérieure, il prend une coloration violette foncée. A 290°, il fond en un liquide noirâtre et peut se sublimer en cristaux jaunes, sans se décomposer; lorsqu'on le chauffe très fortement, il se décompose en mercure et en iodure mercurioso-mercurique : $\text{Hg}^1 \text{I}^1$, qui se sublime en paillettes jaunes. Les hydrates et les carbonates alcalins en séparent de l'oxyde mercureux noir. Traité par l'ammoniaque, à froid, il se transforme en une poudre noire, qui renferme du mercure et des combinaisons azotées. Lorsqu'on le chauffe avec l'ammoniaque, il se décompose en mercure et en iodure mercurique qui entre en solution; lorsque la liqueur se refroidit, elle abandonne un précipité blanc de la formule : $\text{Hg I}^2 + \text{H}^3 \text{N}$.

Essai. — L'iodure mercureux ~~dégage de l'iode~~ lorsqu'on le chauffe avec l'acide sulfurique concentré et le peroxyde de manganèse. Il doit se volatiliser sans laisser de résidu — absence de substances fixes —.

On agite une partie du produit avec de l'alcool froid et l'on filtre à travers un double filtre; le liquide filtré doit être incolore, il doit à peine noircir par le sulfide hydrique et à peine se troubler par la solution de nitrate d'argent — absence d'iodure mercurique. — On doit accepter un produit qui donne un léger trouble, l'iodure mercureux le mieux lavé renfermant des traces d'iodure mercurique après quelques semaines de conservation.

L'iodure mercureux doit être conservé dans des vases noircis, à l'abri de la lumière.

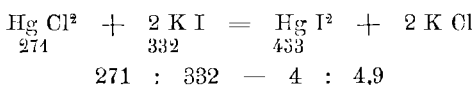
Usages. — A l'intérieur, comme antisyphilitique, à la dose de 0,01—0,02—0,05 g.; à l'extérieur en pommades. Dose maxima (pharm. belge de 1854) : 0,05 g. En un jour, 0,1 g. La pharm. germ. autorise 0,05 g. en une fois et 0,2 g. en un jour.

Iodure mercurique, $\text{HgI}^2 = 454$.

Deuto-iodure de mercure, bi-iodure de mercure.

Hydrargyrum bi-iodatum rubrum, hydrargyrum iodatum rubrum, deuto-ioduretum hydrargyri.

Préparation. — On dissout 4 p. de chlorure mercurique dans 80 p. d'eau froide et 5 p. d'iodure potassique dans 20 p. d'eau, également froide, et l'on mélange les deux solutions, en agitant vigoureusement. On rassemble sur un filtre le précipité rouge qui s'est formé, on le lave au moyen de petites quantités d'eau froide, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne plus qu'un très léger trouble par la solution de nitrate d'argent, puis on le dessèche à la température ordinaire et à l'abri de la lumière :



Pour 4 p. de chlorure mercurique, on emploie 5 p. d'iodure potassique, c'est-à-dire un très léger excès, justifié par le fait que l'iodure renferme toujours un peu d'humidité. Toutefois, il faut éviter un excès sensible de l'un ou de l'autre sel, tous deux dissolvant l'iodure mercurique formé.

On prépare encore l'iodure mercurique en triturant 20 p. de mercure avec 25,4 p. d'iode et un peu d'alcool, jusqu'à ce que la masse ait pris une couleur rouge uniforme; le produit ainsi préparé renfermant toujours de plus ou moins grandes quantités d'iodure mercurieux, il est nécessaire de le reprendre par l'alcool bouillant, qui ne dissout pas ce dernier sel.

Enfin, on peut agiter fortement une solution de 25,4 p. d'iode dans 100 p. d'alcool, avec 20 p. de mercure métallique. Lorsque le mercure est entièrement disparu, on recueille la poudre rouge qui s'est formée et on la dessèche à la température ordinaire.

Propriétés. — L'iodure mercurique officinal est une poudre finement cristalline, pesante, d'un rouge vif, inodore, insipide, presque insoluble dans l'eau, soluble dans 130 p. d'alcool froid, dans 15 p. d'alcool bouillant, dans l'éther, dans le chloroforme, dans les acides; soluble également dans beaucoup de sels ammoniques, dans les solutions de différents chlorures et iodures, dans la glycérine, dans les huiles grasses, etc. Précipité par refroidissement de sa solution dans l'alcool absolu, dans l'acide acétique ou dans la solution chaude d'iodure potassique, il se présente sous forme de quadrocraédres rouges, dont la pes. spéc. est de 6,2. L'iodure mercurique est dimorphe; il peut encore cristalliser en prismes rhombiques jaunes; on obtient souvent des cristaux rhombiques jaunes en même temps que les octaédres rouges, lorsqu'on fait cristalliser l'iodure mercurique des dissolvants que nous avons énumérés ci-dessus, ainsi que lorsqu'on précipite sa solution alcoolique par l'eau, ou bien encore lorsqu'on le

chauffé à la température de 150°. A 250° environ, il fond en un liquide brun, qui se prend par refroidissement en une masse cristalline jaune; à une température supérieure, l'iodure mercurique se sublime en prismes rhombiques jaunes, sans se décomposer. Ceux-ci, de même que la masse obtenue par la fusion, se transforment lentement en octaèdres rouges; cette transformation s'accomplit rapidement lorsqu'on agite la masse, ou lorsqu'on la touche ou qu'on la racle avec un corps dur.

L'iodure mercurique se combine aisément aux autres iodures, pour former des sels doubles. Lorsqu'on le dissout dans une solution aqueuse bouillante d'iodure potassique et qu'on laisse refroidir la liqueur, il se précipite d'abord de l'iodure mercurique, rouge, ensuite des cristaux prismatiques, jaunes, d'iodure mercurico-potassique : $\text{HgI}^2 + \text{KI} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; ce dernier sel est décomposé par l'eau avec précipitation d'iodure mercurique. On emploie, comme réactif des alcaloïdes, une solution d'iodure mercurico-potassique dans l'iodure potassique.

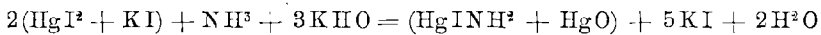
Lorsqu'on ajoute à une solution bouillante de chlorure mercurique de l'iodure mercurique, autant qu'il peut s'en dissoudre, et qu'on laisse refroidir la solution, il se précipite un chloro-iodure mercurique de la formule : $\text{HgI}^2 + 2\text{HgCl}^2$. Lorsqu'on le traite par une solution de potasse diluée et froide, l'iodure mercurique abandonne de l'iodure mercurico-potassique soluble, en précipitant de l'oxydo-iodure mercurique : $\text{HgI}^2 + 3\text{HgO}$. Au contact de l'ammoniaque concentrée, l'iodure mercurique devient blanc, par suite de sa transformation en un composé de la formule : $\text{HgI}^2 + \text{NH}^3$; ce composé se dissout partiellement, à la longue, en laissant une poudre rouge brun d'oxy-iodo-amidure mercurique : $\text{NH}^2\text{HgI} + \text{HgO}$. C'est ce dernier composé que l'on obtient lorsqu'on traite le réactif de Nessler par l'ammoniaque.

Essai. — Chauffé dans un tube à réaction, l'iodure mercurique jaunit puis entre en fusion, enfin se volatilise sans laisser de résidu; un résidu pourrait se composer de chlorure potassique, d'oxyde ferrique, de minium, etc. L'iodure mercurique doit se dissoudre entièrement dans 20 p. d'alcool bouillant, en donnant une solution limpide, incolore et neutre aux papiers réactifs — absence d'iodure mercurieux, d'oxyde et d'arséniate mercurique, etc. — Il doit se dissoudre, en totalité, dans une solution d'iodure potassique.

On agite fortement l'iodure mercurique avec de l'eau distillée et l'on filtre. Le liquide filtré ne doit donner qu'une très légère opalisation par le nitrate d'argent en solution, et qu'une légère coloration par le sulfide hydrique, produites l'une et l'autre par des traces d'iodure mercurique entrées en solution — absence de chlorure ou d'iodure potassique, de chlorure ou de chloro-iodure mercurique, de métaux — . Une partie du liquide filtré, acidulée par l'acide acétique et traitée par la solution de ferrocyanure potassique, ne doit donner qu'une coloration jaune et non pas un trouble ou un précipité, dans les 2 minutes qui suivent l'institution de l'expérience — absence de cuivre, de plomb, de zinc, etc. —

Usages. — Dans les maladies scrofuleuses et syphilitiques; à l'intérieur, à la dose de 0,005—0,01—0,02 g., en pilules. Dose maxima (pharm. belge, 1854) : 0,02 g.; en un jour, 0,04 g. La pharmacopée germanique autorise l'emploi de 0,03 g. en une fois et de 0,1 g. en un jour.

Réactif de Nessler. On fait une solution de 2 g. d'iode potassique dans 5 g. d'eau distillée, puis on y ajoute de l'iode mercurique, autant qu'il s'en dissout, et enfin 20 g. d'eau et 30 c.c. de solution d'hydrate potassique (13,4 g. de potasse caustique fondue et 26,6 g. d'eau). On laisse déposer, puis on filtre la liqueur à travers le verre filé et on la conserve à l'abri de la lumière, dans des flacons à fermeture hermétique. En présence de l'ammoniaque, ce réactif donne un précipité dont la couleur varie du jaune au brun rouge, suivant les quantités d'ammoniaque en présence :



Réactif de Sachsse. Il est analogue au précédent et se prépare au moyen de 1,8 g. d'iode mercurique, 2,5 g. d'iode potassique, 8 g. d'hydrate potassique et d'eau, en quantité suffisante pour obtenir 100 g. Ce réactif précipite du mercure métallique en présence des plus petites quantités de glucose, de sucre de lait ou de sucre de fruit. Il n'est nullement modifié par le saccharose.

Outre les iodures dont nous venons de parler, il existe encore un iodure mercurioso-mercurique : Hg^4I^6 et un périodure mercurique : HgI^6 .

L'iodeur mercurioso-mercurique : $\text{Hg}^4\text{I}^6 = (\text{Hg}^2\text{I}^2 + 2\text{HgI}^2)$ est une poudre jaune, devenant rouge par la chaleur, que l'on obtient en chauffant brusquement l'iodeur mercurique, ou en précipitant une solution de nitrate mercurieux par l'iodeur potassique et en filtrant, lorsque le précipité est devenu d'un jaune pur.

Le périodure : HgI^6 , est une poudre brune, cristalline, très instable, que l'on obtient en traitant une solution alcoolique de triiodure potassique : KI^3 , chauffée à 50°, par une solution froide de chlorure mercurique et par de l'eau.

Sel de Boutigny. On connaît, sous ce nom, un produit que l'on obtient par trituration d'un mélange de 0,65 g. de calomel et de 0,35 g. d'iode, ou bien encore, en mélangeant simplement 0,626 g. d'iodeur mercurique et 0,374 g. de chlorure mercurique; c'est un mélange et non pas une combinaison. Il a été ordonné autrefois à l'intérieur et à l'extérieur.

Oxyde mercurieux, *Hydrargyrum oxydulatum nigrum* : Hg^2O . L'oxyde mercurieux forme une poudre d'un noir brunâtre, inodore, insipide, entièrement insoluble dans l'eau, qui se décompose sous l'influence de la lumière, des acides dilués et de différentes solutions salines, en donnant de l'oxyde mercurique et du mercure. Il n'est pas employé comme tel, mais il forme le constituant le plus important de la préparation suivante :

Eau phagédénique noire, *Aqua mercurialis nigra, aqua nigra*. L'eau phagédénique noire (φαρμάκιον, ulcère) se préparait par trituration de 1 g. de calomel avec 60 g. d'eau de chaux récente; il se forme un précipité noir d'oxyde mercurieux que l'on délivrait en même temps que le liquide surnageant :



Pour obtenir la réaction indiquée par la formule, il serait nécessaire d'employer environ 120 g. d'eau de chaux pour 1 g. de chlorure mercurieux. L'eau phagédénique, préparée de la façon indiquée ci-dessus, était donc un mélange d'oxyde et de chlorure mercurieux, en suspension dans de l'eau tenant en solution du chlorure calcique. L'eau phagédénique noire n'est plus employée.

Oxyde mercurique, Hg O = 216.

Oxyde rouge de mercure, précipité rouge.

Hydrargyrum oxydatum, hydrargyrum oxydatum rubrum.

Historique. — Geber (viii^e siècle) prépara l'oxyde mercurique en chauffant le mercure métallique au contact de l'air; le produit obtenu de cette façon reçut plus tard le nom de *mercurius præcipitatus per se*. Au xiii^e siècle, Raymond Lull le prépara en chauffant le nitrate de mercure.

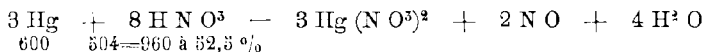
On peut obtenir l'oxyde mercurique par voie sèche et par voie humide.

Oxyde mercurique préparé par voie sèche.

Oxyde rouge de mercure, mercure précipité rouge.

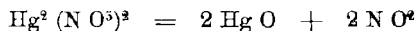
Hydrargyrum oxydatum via sicca paratum, hydrargyrum oxydatum rubrum, mercurius præcipitatus ruber.

Préparation. — On chauffe au bain-marie, 1 p. de mercure avec 1 p. d'acide nitrique à 1,33 pes. spéc. (52,5 %), jusqu'à ce que le métal soit entièrement dissous; on obtient une solution de nitrates mercurique et mercurieux que l'on évapore à siccité. On pulvérise la masse, et on l'introduit dans une capsule de porcelaine à fond plat, on l'étend en une couche mince, et on la chauffe au bain de sable. On recouvre la première capsule d'une seconde un peu plus large, de façon que, entre cette dernière et le produit, il reste un espace de 1 centimètre environ. On chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses et que le fond de la capsule, qui sert de couvercle, se recouvre d'un enduit grisâtre de mercure métallique; le produit possède alors une couleur violette foncée; il devient rouge par le refroidissement. On le pulvérise, et pour le débarrasser d'un peu de nitrate mercurique basique qu'il pourrait encore renfermer, on le place en digestion pendant quelque temps avec de l'eau distillée à laquelle on a ajouté un peu d'hydrate potassique ou sodique; on agite à plusieurs reprises, on décante le liquide, on jette l'oxyde mercurique sur un filtre et on le lave à l'eau distillée. On le dessèche à une température modérée, à l'abri de la lumière :



La quantité d'acide nitrique que nous avons employée, n'étant pas suffisante pour transformer tout le mercure en nitrate mercurique, il se forme du nitrate mercurieux; l'un et l'autre de ces composés, lorsqu'on les chauffe, se transforment en sels basiques, puis en oxyde mercurique.

Dans l'industrie, on prépare l'oxyde mercurique d'une façon un peu différente; on dissout 1 p. de mercure dans 2 p. d'acide nitrique à 30 % et l'on évapore la solution à siccité. La masse saline obtenue comme résidu est alors triturée avec 1 nouvelle partie de mercure et quelques gouttes d'eau (pour éviter le pondroïement), jusqu'à ce que le métal soit parfaitement éteint; on obtient ainsi une masse grise, pulvérulente, de nitrate mercurieux basique, que l'on chauffe dans une capsule à fond plat, de la façon indiquée ci-dessus; par l'action de la chaleur, elle se transforme en oxyde mercurique, en dégageant de l'anhydride hyponitrique :



Propriétés. — L'oxyde mercurique ainsi obtenu forme une poudre cristalline rouge jaunâtre; l'industrie le fournit parfois en masses cristallines, brillantes, de même couleur. Sa pes. spéc. est de 11,1; il est inodore; il possède une saveur métallique nauséuse; il est très vénéneux. Il ne se dissout guère dans l'eau, mais il lui communique pourtant une réaction alcaline; il est insoluble dans l'alcool. Les acides nitrique, chlorhydrique et sulfurique le transforment en sels mercuriques correspondants. Lorsqu'on le chauffe modérément, l'oxyde mercurique fonce en couleur, il devient pourpre, puis violet de plus en plus foncé, enfin presque noir; il reprend sa couleur primitive par le refroidissement. Au delà de 400°, il se décompose en mercure et en oxygène, pour s'oxyder de nouveau partiellement lorsque la température diminue. Lorsqu'on l'expose longtemps aux rayons solaires, il subit une décomposition analogue. Différentes substances organiques : graisses, gommes, sucre de lait, sucre de raisin, etc., le décomposent lentement à la température ordinaire, plus rapidement, lorsque la température s'élève. Il abandonne aisément son oxygène aux substances facilement oxydables. Lorsqu'on le chauffe après l'avoir mélangé avec du carbone ou du soufre, il détonne; son mélange avec le phosphore détonne par un simple choc.

Il peut déplacer différentes bases, même des bases alcalines, de leurs combinaisons salines. Ainsi, il décompose à froid, déjà, mais surtout à chaud, les solutions concentrées des chlorures alcalins, en déplaçant les hydrates; le chlorure mercurique formé s'unit partiellement à l'excès d'oxyde pour former un oxychlorure, et la liqueur devient fortement alcaline. Il est sans action sur les chlorures alcalino-terreux, mais il décompose la plupart des autres chlorures métalliques. Il se comporte de la même façon en présence des bromures et des iodures.

Essai. — Une petite quantité du produit chauffée dans un tube à réaction, doit se volatiliser complètement — absence de substances fixes — et sans dégager de vapeurs nitreuses, que l'on peut reconnaître au moyen d'un papier bleu de tournesol sensible, mouillé et introduit dans la partie supérieure du tube — absence de nitrate. On peut aussi déceler le nitrate en traitant dans un tube à réaction, 0,5 g. d'oxyde mercurique par 2 c.c. d'acide sulfurique concentré, 2 c.c. d'eau et un fragment de chlorure sodique. On bouche mollement le tube au moyen d'un cornet de papier à filtrer dont la pointe a été mouillée de solution iodurée d'empois d'amidon et l'on chauffe très modérément. Lorsque l'oxyde renferme du nitrate, la pointe du cornet bleuit rapidement.

On ajoute 0,6 g. du produit à un mélange de 30 gouttes d'acide chlorhydrique et de 60 à 70 gouttes d'eau, on agite fortement; on doit obtenir une solution limpide. Un trouble blanc serait l'indice d'oxyde mercurieux (transformé en chlorure mercurieux); un précipité qui ne se dissout pas, même lorsqu'on chauffe la solution, pourrait renfermer du mercure, du cinabre ou d'autres composés insolubles dans l'acide chlorhydrique. On jette le tout sur un filtre, on lave, puis on ajoute un peu d'ammoniaque; on voit apparaître des points noirs dans le résidu, lorsqu'il se compose de chlorure mercurieux.

La solution de l'oxyde mercurique dans l'acide chlorhydrique étendu, ne doit pas donner de précipité blanc, lorsqu'on l'additionne de quelques gouttes d'acide sulfurique dilué — absence de litharge, de minium —. La solution chlorhydrique est traitée par le sulfide hydrique, qui en précipite le mercure, et filtrée; le liquide filtré renfermerait le fer (à l'état ferreux), si le produit en contenait. On le reconnaîtrait par le ferrocyanure potassique ou par le sulfocyanate potassique, après avoir transformé, pour ce dernier essai, le sel ferreux en sel ferrique.

La solution nitrique diluée de l'oxyde mercurique ne doit pas précipiter par la solution de nitrate argentique — absence de chlorure sodique ou d'oxychlorure —. Cet essai est surtout applicable à l'oxyde jaune.

Pour reconnaître un mélange avec de l'oxyde jaune précipité, on agite fortement, pendant 5 minutes, 0,5 g. d'oxyde avec 5 c.c. de solution d'acide oxalique (1 : 10); l'oxyde par voie sèche conserve sa couleur; cette couleur pâliera d'autant plus que le produit renfermera plus d'oxyde précipité; ce dernier donne avec la solution d'acide oxalique, de l'oxalate mercurique blanc qui se mélange à l'oxyde rouge en modifiant sa couleur.

Usages. — On emploie très rarement l'oxyde mercurique à l'intérieur. Dose maxima (pharm. german.) 0,03 g. en une fois; en un jour, 0,1 g. On en fait des pommades. Il est moins actif que l'oxyde précipité.

Oxyde mercurique préparé par voie humide.

Oxyde mercurique jaune.

Hydrargyrum oxydatum via humida paratum, hydrargyrum oxydatum flavum.

Préparation. — On fait une solution de 10 p. de chlorure mercurique dans 100 p. d'eau, et on la verse, sous agitation continue, dans 30 p. de solution de soude caustique à 1.33 pes. spéc., étendues de 100 p. d'eau; on s'assure que la température du mélange ne dépasse pas 30°. On laisse déposer le précipité jaune qui s'est formé et on le lave plusieurs fois par décantation, on le jette ensuite sur un filtre et l'on continue à le laver jusqu'à ce que le liquide filtré, acidulé par l'acide nitrique, ne précipite plus par la solution de nitrate argentique; on dessèche ensuite le produit à l'abri de la lumière, à une température qui ne doit pas dépasser 30° :



Il est indispensable de verser la solution de chlorure mercurique dans la solution d'hydrate sodique en excès; si l'on opérât inversement, il se formerait de l'oxychlorure mercurique, difficilement soluble, qui altérerait l'oxyde; même en opérant comme nous l'avons indiqué, la formation d'oxychlorure n'est pas absolument évitée; aussi, est-il bon d'agiter pendant quelque temps le précipité avec la solution de soude en excès avant de le laver.

L'excès de soude enlève, à l'état d'arséniate sodique, l'arséniate mercurique que renferme presque toujours le chlorure mercurique employé à la préparation.

Propriétés. L'oxyde mercurique préparé par voie humide constitue une poudre amorphe, jaune, possédant en général les propriétés de l'oxyde rouge. Il s'en distingue par un degré de ténuité plus prononcé, ainsi que par une plus grande facilité de décomposition; ses propriétés thérapeutiques sont aussi plus actives et l'on ne peut le substituer à l'oxyde rouge.

L'oxyde jaune se décompose plus rapidement à la lumière que l'oxyde rouge; la solution froide d'acide oxalique le transforme aisément en oxalate mercurique blanc, tandis que l'oxyde rouge, agité avec la solution oxalique, ne subit pas de modification sensible. Chauffé à l'ébullition avec une solution de chlorure mercurique, l'oxyde jaune se transforme en oxychlorure brun noir; l'oxyde rouge ne subit cette modification qu'après une ébullition prolongée. Le chlore gazeux attaque beaucoup plus fortement l'oxyde jaune que l'oxyde rouge.

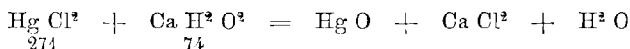
La solution aqueuse, chaude, d'acide iodique transforme l'oxyde jaune en iodate mercurique blanc; l'oxyde rouge n'est pas modifié par cet acide. Lorsqu'on chauffe légèrement l'oxyde jaune avec de l'ammoniaque exempte de carbonate, il se transforme rapidement en hydrate dimercuri-ammonique : $\text{NHg}^2\text{OH} + 2\text{H}^2\text{O}$, hydrate ammonique dont 4 atomes d'hydrogène ont été remplacés par 2 atomes du mercure biatomique; chauffé au delà de 100° , ce composé se transforme en oxyde dimercuri-ammonique : $\left. \begin{array}{l} \text{NHg}^2 \\ \text{NHg}^2 \end{array} \right\} \text{O}$, brun foncé, explosible, et que l'on peut considérer comme de l'oxyde ammonique : $\left. \begin{array}{l} \text{NH}^4 \\ \text{NH}^4 \end{array} \right\} \text{O}$, dans lequel les 4 atomes d'hydrogène de chacun des 2 groupes : NH^4 , sont remplacés par 2 atomes de mercure biatomique. Placé dans les mêmes conditions, l'oxyde rouge n'est que très lentement attaqué.

Essai. — Il a lieu comme pour l'oxyde rouge. On ne rencontrera guère de nitrate dans l'oxyde mercurique précipité; par contre, on ne doit pas omettre d'y rechercher le chlorure. Une très légère opalescence, qui se produit lorsqu'on traite la solution nitrique diluée de l'oxyde par le nitrate d'argent, ne doit pas faire rejeter le produit.

Lorsqu'on l'agite avec la solution d'acide oxalique, l'oxyde mercurique jaune se transforme en oxalate blanc.

Usages. — L'oxyde mercurique précipité est employé aux mêmes usages que l'oxyde préparé par voie sèche. Dose maxima : 0,03 g.; en un jour, 0,1 g. (pharm. germ.). La pharmacopée germanique possède les 2 oxydes; la pharmacopée autrichienne ne possède que l'oxyde jaune.

Eau phagédénique jaune, *Aqua phagedanica lutea*, *Aqua mercurialis lutea*. On triture 1 p. de chlorure mercurique avec 2 p. d'eau distillée, puis on y ajoute 248 p. d'eau de chaux :



La formule fournit la proportion suivante :

$$271 : 74 = 1 : 0,273$$

Comme 700—800 p. de bonne eau de chaux renferment 1 p. d'hydrate, 0,273 p. du même hydrate sont contenus dans environ 200 p. d'eau de chaux. L'eau phagédénique jaune, préparée de la façon décrite ci-dessus, est donc une

solution de chlorure calcique, avec un léger excès d'hydrate, tenant en suspension de l'oxyde mercurique jaune; comme elle se décompose facilement, on doit la conserver dans un lieu obscur, ou mieux, la préparer au fur et à mesure du besoin.

Lorsqu'on ajoute, goutte à goutte, de l'eau de chaux à une solution saturée et en excès de chlorure mercurique, il se produit d'abord un trouble brun d'oxychlorure qui se dissout par agitation dans l'excès de chlorure mercurique; par une nouvelle addition d'eau de chaux, on obtient de l'oxychlorure brun rouge, puis enfin de l'oxyde jaune. La préparation de l'eau phagédénique donne lieu à des réactions analogues.

L'eau phagédénique est employée à l'extérieur, en injection.

Sulfures de mercure.

Le mercure ne forme avec le soufre qu'une seule combinaison : le sulfure mercurique : HgS . On ne connaît pas le sulfure mercurieux : Hg^2S .

Le sulfure mercurique : HgS , se présente sous deux modifications, l'une, amorphe, noire; l'autre, cristalline, rouge.

Sulfure mercurique rouge, HgS .

Cinabre. Vermillon.

Hydrargyrum sulfuratum rubrum, cinnabaris.

Le nom de cinabre qui, suivant Pline, est d'origine indienne, s'appliquait chez les anciens, aussi bien au minium, au sang-dragon et à différentes matières rouges, qu'au cinabre proprement dit. Geber (viii^e siècle) paraît l'avoir obtenu par voie sèche; ce fut Schulz (1687) qui le prépara pour la première fois par voie humide. Sa constitution fut déterminée par Proust et Seguin. En 1833, Fuchs reconnut que la composition du sulfure rouge et celle du sulfure noir étaient identiques.

Préparation. — 1° Par voie sèche. Elle a lieu surtout à Idria, en Hollande et en Chine. Ce dernier pays fournit un vermillon magnifique dont le procédé de préparation n'est pas connu.

À Idria, on fait un mélange de mercure et de soufre, à peu près dans les rapports atomiques nécessaires pour obtenir le sulfure mercurique ($\text{Hg} = 200, \text{S} = 32$); on emploie cependant un petit excès de soufre qui se volatilise ultérieurement. On introduit le mélange dans de petits tonneaux munis d'aspérités à l'intérieur, que l'on met en mouvement au moyen d'une roue de moulin. Lorsque le produit est transformé en une masse noire, pulvérulente, on l'introduit dans un vase de fonte recouvert d'un chapiteau et on le chauffe, à une température modérée, jusqu'à ce que l'humidité et le soufre en excès soient volatilisés. Dans cette opération, le soufre et le mercure se combinent en formant du sulfure mercurique; on remplace alors le chapiteau de fer par un chapiteau de grès, auquel fait suite une allonge, puis on augmente le feu, de façon à sublimer le sulfure; il se dépose à l'intérieur du chapiteau. Lorsque la sublimation est terminée, on brise le chapiteau et l'on recueille le gâteau cristallin, rouge foncé, qui constitue le cinabre en masse. Pour obtenir le vermillon, on pulvérise finement le cinabre, puis on le fait bouillir avec une solution diluée d'hydrate potassique; on le lave et on le dessèche à une température qui ne doit pas dépasser 90°.

Le procédé hollandais de préparation est le même, à cette différence près que les appareils sont en grès au lieu d'être en fonte.

2° Par voie humide. On triture 20 p. de mercure métallique et 8 p. de fleur de soufre, jusqu'à extinction parfaite du mercure. La masse se compose alors de sulfure mercurique noir et de soufre en excès; on la fait digérer à la température de 45° avec une solution de 5 p. d'hydrate potassique dans 30 p. d'eau; on prolonge la digestion pendant 10—12 heures, c'est-à-dire jusqu'à ce que la masse soit devenue d'un rouge vif; on a soin de remplacer l'eau au fur et à mesure qu'elle s'évapore. On verse ensuite le tout dans l'eau froide, on lave soigneusement la poudre rouge obtenue et on la dessèche à une température modérée. Par l'action de la potasse sur le soufre en excès, il se forme du polysulfure et de l'hyposulfite potassiques; en présence de l'hydrate potassique, le polysulfure possède la propriété de transformer le sulfure noir amorphe en sulfure rouge cristallin.

Propriétés. — Le cinabre naturel se présente en cristaux hexagonaux ou en masses cristallines, granuleuses, rouges; le cinabre artificiel forme d'ordinaire des masses fibro-cristallines. Par pulvérisation, l'un et l'autre donnent une poudre d'un rouge écarlate magnifique, inodore et insipide; le produit, préparé par voie humide, possède une couleur plus vive que celui qui est obtenu par voie sèche. La pes. spéc. du cinabre est de 8,0 environ. Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool; il est attaqué par l'acide chlorhydrique, qui, suivant sa concentration et la durée de son action, le transforme plus ou moins complètement en chlorure mercurique, en chlorure mercuroux, en sulfide hydrique et en soufre. L'acide concentré l'attaque à la température ordinaire; l'acide dilué l'attaque à peine, même à chaud. Les acides iodhydrique et bromhydrique possèdent une action analogue à celle de l'acide chlorhydrique.

L'acide nitrique, même concentré et chaud, ne l'attaque pas, à moins qu'on ne le chauffe en tube fermé avec le cinabre. L'eau régale le dissout facilement; l'acide sulfurique concentré et bouillant le transforme en sulfate mercurique, en précipitant du soufre et en dégageant de l'anhydride sulfureux. Les solutions diluées des alcalis sont sans action; mais les sulfures potassique et sodique, en présence des hydrates, le dissolvent et la solution ainsi obtenue dépose des sels doubles cristallisés ($\text{HgS} + \text{K}^2\text{S} + 5\text{H}^2\text{O}$), qui se décomposent au contact de l'eau, en précipitant du sulfure mercurique noir. Le sulfhydrate ammoniac et l'ammoniaque ont peu d'action sur le cinabre; la solution ammoniacale de nitrate argentique le colore immédiatement en noir, en formant du sulfure d'argent. Différents métaux finement pulvérisés et bouillis avec de l'eau et du cinabre lui enlèvent du soufre. Le cuivre l'attaque à la température ordinaire.

Lorsqu'on chauffe le cinabre, il fonce en couleur, au point de devenir à peu près noir; il reprend sa couleur primitive quand on le laisse refroidir lentement; lorsqu'on le refroidit brusquement, il reste noir; lorsqu'on l'expose aux rayons solaires, il se transforme égale-

ment en sulfure noir. Cette transformation s'opère beaucoup plus rapidement lorsque le sulfure rouge, exposé à la lumière, est arrosé d'une solution étendue de potasse, de soude ou d'ammoniaque.

Essai. — Le cinabre doit être complètement volatil; un résidu pourrait être constitué par des oxydes ferrique, plombique, des chromates et d'autres substances fixes.

On chauffe une partie du produit, au bain-marie, avec de l'acide nitrique pur à 30 %, on ajoute de l'eau, puis on filtre; le liquide filtré doit être incolore — absence de chromate — et ne doit précipiter ni par le sulfide hydrique, ni, après neutralisation, par le sulfhydrate ammoniac — absence de plomb et d'autres métaux —. La présence du minium serait décelée par la coloration brune que prendrait le cinabre, lorsqu'on le traite par l'acide nitrique (formation d'oxyde puce de plomb).

Une partie de la solution nitrique, évaporée à siccité, ne doit pas laisser de résidu.

On fait digérer le cinabre avec de la solution d'hydrate potassique, étendue de son volume d'eau; il ne doit pas subir de modification apparente. La liqueur filtrée, additionnée d'un excès d'acide chlorhydrique, ne doit pas dégager de sulfide hydrique — absence de soufre —, ni donner de précipité jaune — absence de sulfure d'arsenic —, ou orangé — absence de sulfure d'antimoine —.

Une partie de la solution alcaline, traitée par quelques gouttes de solution d'acétate de plomb, ne doit donner qu'un précipité blanc (hydrate plombique), soluble dans la potasse; un précipité noir décelerait un excès de soufre, transformé par la potasse en sulfure alcalin. Un précipité jaune pourrait être indice de chromate.

Usages. — On emploie rarement le cinabre à l'intérieur. On le prescrit parfois en fumigations, dans les maladies de la peau d'origine syphilitique. Il est très employé dans l'industrie comme matière colorante.

Sulfure mercurique noir, HgS.

Ethiops minéral.

Hydrargyrum sulfuratum nigrum, æthiops mercurialis, æthiops mineralis.

Préparation. — On obtient le sulfure mercurique noir : 1° en triturant du mercure métallique avec un excès de soufre, jusqu'à ce que le produit, traité par l'acide nitrique dilué, ne lui cède plus de mercure; on agite alors la masse noire obtenue avec du sulfure de carbone, qui lui enlève son excès de soufre, puis on la dessèche; 2° en fondant du soufre et du mercure en proportions atomiques; et enfin 3°, en précipitant un sel mercurique par le sulfide hydrique ou le sulfhydrate ammoniac en excès.

Le produit officinal est obtenu par trituration de quantités égales de soufre et de mercure. Sa constitution ne répond pas à une formule déterminée; c'est du sulfure mercurique renfermant un grand excès de soufre.

Propriétés. — Le sulfure mercurique noir est une poudre amorphe, inodore et insipide, d'une pes. spéc. de 7,6 environ. Il possède en général les propriétés du sulfure rouge. Par la sublimation, ou par l'action des polysulfures alcalins en présence des bases, il se trans-

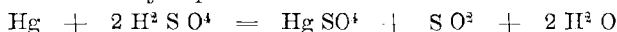
forme en sulfure rouge. Il s'unit au chlorure mercurique pour former un chlorosulfure : $2 \text{Hg S} + \text{Hg Cl}^2$; c'est ce dernier composé qui se précipite lorsque l'on traite une solution de chlorure mercurique par du sulfide hydrique en quantité insuffisante pour précipiter tout le mercure à l'état de sulfure.

Usages. — Le sulfure mercurique est, comme le cinabre, un médicament inutile. On le donne à la dose de 0,5 — 1 — 2 g., 2 — 4 fois par jour, comme vermifuge et contre la scrofule. Il faut éviter de l'associer aux iodures.

Sulfate mercurique, Hg SO^4 .

Hydrargyrum sulfuricum oxydatum.

On obtient ce composé en chauffant 4 p. de mercure avec 5 p. d'acide sulfurique anglais, jusqu'à ce qu'une prise d'essai du produit ne donne plus de précipité blanc par l'acide chlorhydrique dilué :



Le sulfate mercurique se présente sous forme d'une masse cristalline blanche ou sous forme de cristaux brillants; il se décompose au rouge en donnant du sulfate mercureux, de l'anhydride sulfureux et de l'oxygène. Quand on l'additionne d'un peu d'eau, il forme des cristaux blancs, de la formule : $\text{Hg SO}^4 + \text{H}^2 \text{O}$. Lorsqu'on le traite par beaucoup d'eau, il donne du sulfate basique.

Le sulfate mercurique mélangé de bisulfate potassique, sert à la préparation de batteries électriques.

Sulfate mercurique basique, turbith minéral, *Hydrargyrum sulfuricum basicum, turpethum minerale*. C'est une poudre jaune, amorphe, insoluble dans l'eau, qui se volatilise par la chaleur en se décomposant; sa constitution répond à la formule : $\text{Hg SO}^4 + 2 \text{Hg O}$.

On l'obtient en pulvérisant le sulfate mercurique et en le projetant, par petites portions, dans 20 p. d'eau bouillante; il se forme un précipité jaune que l'on recueille, qu'on lave à l'eau tiède et que l'on dessèche à une température modérée.

Il a été prescrit autrefois comme purgatif, émétique, altérant et antisyphtique, à la dose de 0,01 — 0,02 — 0,03 g., 2 — 3 fois par jour. Dose maxima : 0,05 g.; en un jour, 0,2 g. Purgatif pour les chiens.

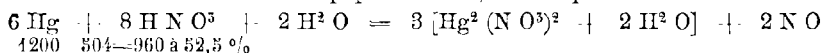
Nitrate mercureux, $\text{Hg}^2 (\text{N O}^3)^2 + 2 \text{H}^2 \text{O}$.

Hydrargyrum nitricum oxydulatum.

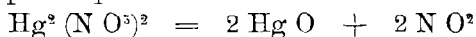
Il fut préparé par Basilius Valentinus (xv^e siècle) qui lui donna le nom de *vitriolum mercurii*.

Préparation. — On introduit dans une capsule en porcelaine, 2 p. de mercure métallique (un excès) et 1 $\frac{1}{2}$ p. d'acide nitrique à 52,5 %, que l'on étend d'une égale quantité d'eau; on laisse en contact pendant quelques jours à la température ordinaire; on rassemble alors les cristaux qui se sont formés, on les égoutte dans un entonnoir de verre dont la douille est imparfaitement bouchée

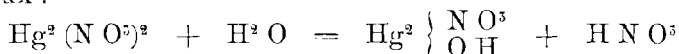
par du verre filé, afin de les séparer des eaux-mères et de l'excès de mercure qu'ils pourraient avoir entraîné mécaniquement. On recueille le mercure en excès, on le lave soigneusement à l'eau distillée, on le sèche et on l'emploie comme mercure pur. On broie les cristaux obtenus, on les traite par leur volume d'eau bouillante, on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique, puis on filtre et l'on fait cristalliser dans un endroit frais. Les cristaux recueillis doivent être desséchés entre des feuilles de papier à filtrer, à la température ordinaire :



Propriétés. — Le nitrate mercureux cristallise en tables ou en prismes monocliniques incolores. Il renferme 2 mol. d'eau de cristallisation qu'il perd à l'air sec ou en présence de l'acide sulfurique concentré; il fond à 70°, en se décomposant partiellement; à une température plus élevée, il donne de l'oxyde mercurique et de l'anhydride hyponitrique :



Il se dissout dans son poids d'eau chaude en donnant une solution à saveur caustique, métallique et à réaction acide; sa solution dans l'eau est favorisée par l'addition de quelques gouttes d'acide nitrique. Lorsqu'on le traite par beaucoup d'eau, le nitrate mercureux se décompose en précipitant du nitrate mercureux basique ou turbith nitreux :



L'acide nitrique, mis en liberté, retient en solution une partie du sel. La solution nitrique de nitrate mercureux colore la peau et toutes les substances albuminoïdes en rouge. Une solution semblable constitue le réactif de Millon (1 p. de mercure, 1 p. d'acide nitrique fumant, froid; après solution, on ajoute 2 p. d'eau).

Outre le turbith nitreux, on connaît encore différents nitrates mercureux basiques; l'un de ces sels a pour formule : $\text{Hg}^2 (\text{N O}^3)^2 + \text{Hg}^2 \left\{ \begin{array}{l} \text{N O}^3 \\ \text{O H} \end{array} \right.$; un autre possède la constitution suivante : $\text{Hg}^2 (\text{N O}^3)^2 + 4 \text{ Hg}^2 \left\{ \begin{array}{l} \text{N O}^3 \\ \text{O H} \end{array} \right.$.

Essai. — Les cristaux doivent être entièrement incolores; un contenu en nitrate basique colorerait le produit en jaune.

Le nitrate mercureux doit se volatiliser sans laisser de résidu.

On triture parties égales du produit et de chlorure sodique pur, avec une petite quantité d'eau; on filtre à travers un double filtre et l'on additionne le liquide filtré d'ammoniaque; un précipité blanc indiquerait une altération du produit par le nitrate mercurique. Si le nitrate est entièrement à l'état mercureux, il sera complètement précipité sous forme de calomel; s'il renferme du nitrate mercurique, celui-ci passera dans le liquide filtré à l'état de chlorure mercurique qui forme avec l'ammoniaque du chloramidure mercurique, insoluble.

Usages. — Ils sont analogues à ceux des autres mercuriaux. Dose maxima : 0,015 g.; en un jour, 0,06 g.

Solution de nitrate mercureux. Liqueur de Belloste, *Hydrargyrum nitricum oxydulatum solutum*. C'est une solution à 10 % de nitrate mercureux que l'on obtient en triturant 10 p. de nitrate mercureux avec 1 1/2 p. d'acide nitrique, puis en ajoutant de l'eau en quantité suffisante pour parfaire 100 p. La liqueur possède une pes. spéc. de 1,10, à 15°. Comme la solution de nitrate mercureux s'oxyde rapidement, il faut la préparer au fur et à mesure du besoin.

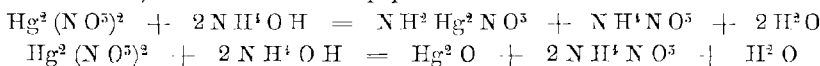
Nitroamidure mercureux, $\text{NH}^2\text{Hg}^2\text{NO}^3$.

Nitrate mercureux ammoniacal. Mercure soluble de Hahnemann.

Hydrargyrum oxydulatum nitrico-ammoniatum, hydrargyrum oxydulatum Hahnemann.

Le produit connu sous ce nom se compose essentiellement de nitroamidure mercureux; il renferme, en plus, un peu de mercure métallique, d'oxyde mercureux et d'autres combinaisons mercurielles. Le nitroamidure mercureux peut être considéré comme du nitrate ammonique : NH^1NO^3 , dans lequel deux atomes d'hydrogène sont remplacés par deux atomes de mercurosum.

On prépare le mercure soluble de Hahnemann en précipitant par de l'ammoniaque très diluée, une solution aqueuse très étendue de nitrate mercureux, obtenue à la faveur de quelques gouttes d'acide nitrique; on a soin de ne pas ajouter la solution d'ammoniaque jusqu'à neutralisation; au contraire, le mélange doit conserver une réaction légèrement acide. On sépare, aussi rapidement que possible, le précipité de la liqueur surnageante, on le lave sur le filtre, au moyen d'eau distillée, et on le sèche à la température ordinaire, à l'abri de la lumière, entre des feuilles de papier à filtrer :



Lorsqu'on laisse le précipité en contact avec la liqueur surnageante, le nitrate ammonique que cette dernière renferme, transforme l'oxyde mercureux en oxyde mercurique et en mercure; il transforme enfin le nitroamidure mercureux en nitroamidure mercurique et en mercure :



Ces décompositions sont favorisées par un excès d'ammoniaque; c'est pourquoi il est important de laisser à la solution une légère réaction acide. L'alcool, au contraire, retarde la transformation du nitroamidure mercureux en nitroamidure mercurique; aussi Duflos conseille-t-il d'employer la solution alcoolique d'ammoniaque (*liquor ammonii caustici Dzondii*) au lieu de l'ammoniaque aqueuse; il dilue l'ammoniaque alcoolique au moyen d'alcool à 90 %, de façon à obtenir une solution au centième, puis l'ajoute à une solution aqueuse, à 10 %, de nitrate mercureux.

Propriétés. — Le mercure soluble de Hahnemann est une poudre lourde, noire, inodore, insipide, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, mais qui se dissout dans un excès d'acide acétique dilué et chaud, à l'exception d'un faible résidu composé de mercure métallique. C'est à cette solubilité dans l'acide acétique qu'il doit son nom de mercure soluble. La solution acétique dépose par refroidissement des cristaux blancs d'acétate mercurique et de nitroamidure mercurique. L'acide

chlorhydrique concentré le transforme en chlorure mercurieux; ce dernier renferme du mercure et, par suite, est de couleur grisâtre. L'acide nitrique dilué et tiède forme du nitrate basique, blanc, soluble dans un excès d'acide nitrique; les bases en dégagent de l'ammoniaque. L'ammoniaque chauffée transforme le mercure de Hahnemann en mercure, en oxyde mercurique et en nitroamidure mercurique qui entre en solution. Les sels ammoniques, en solution chauffée, exercent une action analogue sur le nitroamidure mercurieux.

Lorsqu'on l'expose à la lumière, le mercure de Hahnemann se transforme peu à peu en mercure et en nitrate mercurique basique. Aussi doit-on le conserver dans des flacons noircis.

Essai. Le nitroamidure mercurieux doit être entièrement volatil. Il doit être noir; s'il était grisâtre, il pourrait renfermer du nitroamidure mercurique. Enfin, il doit se dissoudre complètement dans l'acide nitrique — absence de sulfure mercurique —.

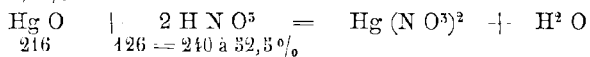
Usages. — Comme antisypilitique. Il est peu usité. Dose maxima: en une fois, 0,25 g.; en un jour, 1 g.

Nitrate mercurique, $\text{Hg}(\text{NO}^3)^2$.

Hydrargyrum nitricum oxydatum.

Il est très difficile d'obtenir le nitrate mercurique neutre à l'état cristallin. On le prépare en dissolvant 1 p. d'oxyde mercurique dans un peu plus de 1 p. d'acide nitrique à 52,5 %, ou bien en chauffant 1 p. de mercure métallique avec 1,7 p. du même acide nitrique, jusqu'à ce que la liqueur ne donne plus de précipité blanc par le chlorure sodique. La solution obtenue par l'un des deux procédés décrits ci-dessus est placée à cristalliser sur de l'acide sulfurique concentré; elle dépose des cristaux blancs, déliquescents, qui ont pour formule: $\text{Hg}(\text{NO}^3)^2 - \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$. Ce sel possède une très grande tendance à former des nitrates basiques. Il n'est employé qu'en solution.

Solution de nitrate mercurique, *Hydrargyrum nitricum oxydatum solutum*. On l'obtient en dissolvant 1 p. d'oxyde mercurique dans 1,2 p. d'acide nitrique à 52,5 % :



Les quantités sont employées sensiblement dans le rapport moléculaire; aussi la solution est-elle très peu acide. Au contraire, la liqueur préparée par la pharmacopée belge de 1854, au moyen de 1 p. de mercure et de 2 p. d'acide nitrique à 52,5 %, renferme un très fort excès de cet acide et constitue un caustique très douloureux.

Pommade de nitrate mercurique. *Pommade citrine*, *Unguentum hydrargyri nitrici*, *unguentum citrinum*. On dissout 1 p. de mercure dans 1,7 p. d'acide nitrique à 52,5 % (pes. spéc. 1,33), puis on fait bouillir la solution pendant 5 minutes environ; on la retire du feu, on la laisse refroidir jusqu'à 30°, puis on la verse dans un mélange d'axonge et d'huile d'olive, que l'on a liquéfié par la chaleur et que l'on a ensuite laissé à demi refroidir; on coule la pommade en plaques que l'on divise, après refroidissement. La masse obtenue possède une consistance ferme, beaucoup plus solide que celle des corps gras employés. La

solidification est produite ici, comme dans l'expérience de l'élaïdine, par la transformation de l'oléate liquide de glycérine (trioléine) en glycéride de l'acide élaïdique (triélaïdine), polymère solide de la trioléine.

Le nitrate mercurique est partiellement réduit à l'état de sous-nitrate ou turbith nitreux. A la longue, la réduction devient encore plus complète et la pommade citrine peut prendre une coloration grise, du mercure étant mis en liberté; en même temps, les corps gras s'oxydent et le produit dégage une forte odeur de rancidité.

Le phosphate mercurieux, *Hydrargyrum phosphoricum oxydulatum* : $\text{Hg}^6(\text{PO}^4)^2$, est une poudre blanche, amorphe, que l'on obtient en précipitant une solution aqueuse de nitrate mercurieux par du phosphate sodique bibasique, en excès. Il n'est plus employé.

Le phosphate mercurique, *Hydrargyrum phosphoricum oxydatum* : $\text{Hg}^3(\text{PO}^4)^2$, est une poudre blanche, que l'on prépare en précipitant une solution aqueuse de nitrate mercurique par du phosphate sodique bibasique. Le chlorure mercurique n'est pas précipité par ce dernier sel.

Groupe des métaux nobles.

Ce groupe renferme principalement l'or, l'argent et le platine; on y joint parfois aussi le mercure. En outre, il contient un certain nombre de métaux rares, tels que l'iridium, l'osmium, le palladium, le rhodium et le ruthenium.

Ces métaux se distinguent en général par une pes. spéc. considérable; ils possèdent peu d'affinité pour l'oxygène et, en vertu de cette propriété, ils ne s'oxydent pas au contact de l'air; même lorsqu'on les chauffe, ils présentent une résistance remarquable à l'oxydation.

Argent, Ag = 108.

Argentum.

Historique. — L'argent est un des métaux les plus anciennement connus; il paraît avoir été employé en médecine par les anciens Indous et, plus tard, par les Arabes. Les alchimistes lui donnèrent le nom de lune ou de Diane.

État naturel. — L'argent est assez répandu dans la nature, soit à l'état natif, soit en combinaison avec le soufre, soit allié à d'autres métaux. On le rencontre à l'état natif à Freiberg, en Norwège, au Mexique, en Californie, au Chili, au Pérou.

Les minéraux les plus importants qui en contiennent, sont: l'argyrose : Ag^2S ; la pyrargyrite ou argyritrose : $3\text{Ag}^2\text{S} + \text{Sb}^2\text{S}^3$; la proustite : $3\text{Ag}^2\text{S} + \text{As}^2\text{S}^3$; la miargyrite : $\text{Ag}^2\text{S} + \text{Sb}^2\text{S}^3$; la stéphanite : $5\text{Ag}^2\text{S} + \text{Sb}^2\text{S}^3$; la polybasite : $9\text{Ag}^2\text{S} + \text{Sb}^2\text{S}^3$; le kérargyre : AgCl ; le bromure et l'iodure d'argent sont beaucoup

plus rares. Les galènes et les chalkopyrites renferment de petites quantités d'argent.

Production. — On obtient l'argent : 1° par coupellation, 2° par amalgamation, enfin 3° par le procédé dit hydrométallurgique,

1° *Coupellation.* On ne soumet à cette opération qu'un plomb suffisamment enrichi en argent. Nous avons dit ailleurs que la blende ou sulfure de plomb renfermait souvent de plus ou moins grandes quantités d'argent; ce dernier se retrouve à l'état d'alliage dans le plomb réduit, mais ordinairement en proportion trop peu considérable pour qu'on puisse le retirer directement par la coupellation. Le procédé Pattinson (pattinsonage) permet d'obtenir un alliage susceptible d'être coupellé; ce procédé consiste à fondre l'alliage de plomb et d'argent, puis à le laisser refroidir lentement: les premières portions qui se solidifient sont constituées par du plomb cristallisé, presque privé d'argent. On répète plusieurs fois cette opération, puis on soumet le mélange enrichi à la coupellation. On le fond dans un four à moufle, dont la sole est construite en matériaux poreux. Au contact de l'air insufflé, le plomb fondu s'oxyde et se transforme en litharge; celle-ci est entraînée par une ouverture latérale. Vers la fin de l'opération, l'argent fondu occupe le fond du creuset; il est encore recouvert d'une mince couche d'oxyde qui finit par se déchirer en découvrant la surface brillante de l'argent. L'opération est terminée lorsque se produit ce phénomène, auquel on a donné le nom d'éclair.

Aujourd'hui, on retire d'ordinaire l'argent du plomb en ajoutant à l'alliage fondu des deux métaux, $\frac{1}{20}$ de zinc, également fondu; on agite, puis on laisse reposer; le zinc enlève l'argent au plomb et se rassemble à la surface de ce dernier métal, avec lequel il ne contracte pas d'alliage.

2° *Amalgamation.* Ce procédé n'est plus guère employé qu'en Amérique. Les minerais argentifères américains renferment l'argent partiellement à l'état natif, partiellement à l'état de chlorure ou à celui de sulfure; ces minerais sont mélangés intimement avec de l'eau, du chlorure sodique, de la chalkopyrite grillée et du mercure; l'opération dure 1—2 mois, et pendant cet espace de temps, on remue la masse en y promenant des mulets. On recueille l'amalgame formé et l'on isole l'argent par la distillation. La chalkopyrite grillée se compose, pour la plus grande partie, de sulfates cuivrique et ferrique, qui réagissent sur le chlorure sodique et donnent du chlorure cuivrique: CuCl et du chlorure ferrique: Fe^2Cl^6 . Ces chlorures transforment le sulfure d'argent du minerai en chlorure; ce dernier reste presque entièrement dissous dans l'excès de chlorure sodique et, en réagissant sur le mercure, donne du chlorure mercurieux et de l'argent réduit:



3° *Méthode hydrométallurgique.* Le sulfure d'argent contenu dans le minerai est transformé par le grillage en sulfate et celui-ci, en chlorure d'argent, par un nouveau grillage avec du chlorure sodique. Le chlorure d'argent est extrait au moyen d'une solution bouillante de chlorure sodique ou d'hyposulfite sodique et précipité de ces solutions, à l'état métallique, par le cuivre.

Il existe encore d'autres procédés hydrométallurgiques pour retirer l'argent; ils sont surtout mis en pratique en Allemagne, dans le Harz.

L'argent obtenu par ces différentes méthodes renferme plusieurs % de métaux étrangers; on le purifie en le soumettant à la coupellation, après y avoir ajouté un peu de plomb; les métaux étrangers, autres que les métaux nobles, sont oxydés, dissous dans l'oxyde de plomb qui se forme en même temps et absorbés par la coupelle poreuse. Cet argent raffiné renferme parfois 99,9 % d'argent pur et seulement 0,1 % de métaux étrangers.

Préparation de l'argent pur. On prépare d'ordinaire l'argent pur, dans les laboratoires, au moyen des monnaies d'argent cuprifères, de la façon sui-

vante : on dissout l'argent impur dans l'acide nitrique à 30 %; on obtient de cette façon une solution de nitrate d'argent et de nitrate de cuivre; l'or et le platine ne sont pas attaqués, l'antimoine et l'étain sont transformés en oxydes insolubles. On dilue la solution, on la filtre et on l'évapore à siccité, afin de chasser l'acide nitrique en excès. On reprend le résidu par 10—15 p. d'eau et l'on plonge dans la solution une lame de cuivre découpée; l'argent est précipité sous forme d'une poudre grise; le cuivre, le plomb, le bismuth, etc., restent en solution. On décante, ou lave l'argent métallique au moyen d'eau distillée, on le fait digérer dans de l'acide chlorhydrique dilué, on le lave de nouveau à l'eau, puis à l'ammoniaque, puis enfin encore à l'eau distillée et on le dessèche.

On peut encore préparer l'argent pur en traitant la solution nitrique des nitrates d'argent et de cuivre, obtenue de la façon indiquée ci-dessus, par de l'acide chlorhydrique jusqu'à cessation de précipité. On sépare le chlorure d'argent de la liqueur qui renferme le cuivre en solution, on le lave soigneusement, d'abord à l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, ensuite au moyen d'eau distillée, puis on l'introduit dans un vase renfermant de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique et une lame de fer ou de zinc. L'hydrogène naissant réduit le chlorure en précipitant de l'argent métallique. Quand la réduction est opérée, on retire la lame de fer, on décante la liqueur de l'argent réduit et on arrose ce dernier d'acide chlorhydrique étendu; on le laisse en contact pendant 12 heures dans un endroit tiède, afin de dissoudre l'oxyde de fer qui pourrait s'être mêlé à l'argent, on décante et on lave à l'eau pure.

Sothien fait dissoudre la monnaie dans la moindre quantité possible d'acide nitrique concentré ou même d'acide fumant; on dilue légèrement, on précipite par l'acide chlorhydrique en léger excès et l'on agite pour favoriser l'agglomération du précipité de chlorure d'argent. On laisse déposer, on décante, puis on verse le chlorure, sans le laver, dans de l'ammoniaque concentrée; on favorise au besoin la solution du chlorure d'argent par l'application d'une légère chaleur; on filtre dans un vase cylindrique dans lequel se trouve une languette de cuivre qui dépasse le niveau du liquide. La réduction de l'argent s'opère rapidement, surtout lorsque la solution est concentrée; elle est entièrement terminée lorsque la solution cuivrique est devenue limpide et que la lamelle de cuivre, débarrassée des particules d'argent réduit, est redevenue brillante; on décante, on lave soigneusement l'argent à l'eau distillée et on le dessèche; ou bien, s'il doit servir à la préparation du nitrate, on le dissout dans l'acide nitrique, etc.

Au lieu d'une lame de cuivre, on peut employer une lame de zinc; mais ce dernier métal retient toujours un peu d'argent.

Il existe d'autres procédés de réduction du chlorure d'argent :

1^o On peut faire bouillir 1 p. de chlorure fraîchement précipité (comme il est dit plus haut) avec 5 p. d'une solution (1 : 3) de carbonate sodique cristallisé; on ajoute 1 p. de sucre glucose. L'argent réduit se sépare sous forme d'une poudre fine d'un gris-noirâtre; on le purifie par des lavages à l'eau bouillante.

2^o On dissout le chlorure d'argent pur dans une solution d'hyposulfite sodique et l'on précipite l'argent de cette solution par le zinc ou par le cuivre métallique.

3^o On peut encore réduire le chlorure d'argent par voie sèche, en en mélangeant 5 p. avec 2 p. de carbonate et 1 p. de nitrate potassique et en projetant ce mélange, par petites portions, dans un creuset chauffé au rouge; on maintient la masse en fusion pendant quelque temps, en l'agitant au moyen d'une tige en terre cuite; l'argent métallique se rassemble au fond du creuset. On verso ensuite le tout dans de l'eau qui dissout le chlorure potassique et les autres sels solubles, en abandonnant l'argent métallique.

Propriétés. — L'argent est un métal blanc, brillant, susceptible d'acquérir un haut degré de poli. Précipité d'une solution saline, il constitue une poudre grisâtre, parfois cristalline. Il est plus dur que

l'or; il est très ductile et très malléable; 0,05 g. d'argent peuvent fournir un fil de 100 mètres de longueur. Il peut se laminer en feuilles très minces et sous cette forme, il possède une couleur violet pâle à la lumière transmise. La pes. spéc. de l'argent est de 10,4—10,5; il fond au delà de 1000°; à une température très élevée, il peut même distiller en petites quantités, en donnant des vapeurs violettes ou bleu verdâtre.

A l'état fondu, il absorbe l'oxygène sans cependant contracter avec lui de combinaison chimique; une partie de l'oxygène absorbé est restituée au moment du refroidissement avec projection du métal (rochage); l'autre partie de l'oxygène reste englobée dans la masse refroidie.

L'argent est inaltérable à l'air et à l'humidité, même lorsqu'on le chauffe; l'ozone seul le recouvre d'une couche d'oxyde; l'air qui renferme du sulfide hydrique le noircit en formant du sulfure. L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique dilué ne l'attaquent guère, même à l'ébullition, à moins qu'il ne soit très divisé; l'acide chlorhydrique l'attaque alors très légèrement; l'acide iodhydrique attaque l'argent, même à froid. L'acide sulfurique concentré et bouillant forme du sulfate d'argent en dégageant de l'anhydride sulfureux; l'acide nitrique le dissout facilement à froid en dégageant des vapeurs nitreuses et en formant du nitrate argentique.

Lorsqu'on recouvre l'argent ou un ustensile du même métal d'une solution aqueuse (1:10) d'acide chromique, il se forme immédiatement, à l'endroit touché, un enduit rouge de chromate d'argent; les autres métaux blancs ne présentent pas cette particularité; lorsqu'on met l'argent en contact avec une solution (1 : 10) de nitrate d'argent, l'endroit touché ne doit pas subir de modification. Les autres métaux blancs, analogues à l'argent, se recouvrent d'un enduit gris ou brun.

Le chlore, le brome, l'iode transforment l'argent en chlorure, bromure et iodure. La potasse, la soude et le nitrate potassique fondus sont sans action sur lui.

Dans ses combinaisons, l'argent joue le rôle d'un métal monoatomique.

Essai. — L'argent doit se dissoudre complètement dans l'acide nitrique en donnant une solution limpide et incolore; l'antimoine et l'étain sont oxydés et restent à l'état insoluble, ainsi que le chlorure d'argent; ce dernier se dissout dans l'ammoniaque, d'où l'acide sulfurique le reprécipite. Si la solution nitrique est bleuâtre, elle renferme du cuivre; si elle est jaunâtre, sa coloration est probablement due à du fer. On dilue la solution et l'on en précipite l'argent par l'acide chlorhydrique, puis on filtre. Le liquide filtré, neutralisé exactement par le carbonate sodique, est divisé en différentes portions: l'une de celles-ci ne doit pas se colorer en rouge brun par le ferrocyanure potassique — absence de cuivre —; une autre portion ne doit pas donner de précipité blanc par le sulfate sodique — absence de plomb —.

La solution nitrique de l'argent est traitée par l'ammoniaque en excès; un trouble blanc serait indice de plomb ou de bismuth.

La solution nitrique, dont on a précipité l'argent par l'acide chlorhydrique ou par l'acide sulfhydrique, ne doit pas être modifiée par le sulfhydrate ammonique — absence de zinc —.

Usages. — On emploie l'argent en feuilles pour argenter les pilules. Il sert à fabriquer des appareils de laboratoire qui résistent mieux aux alcalis que ceux en platine, et à préparer le nitrate argentique.

Détermination qualitative des combinaisons argentiques. — Les sels d'argent sont colorés ou incolores; les sels solubles dans l'eau possèdent une réaction neutre; les sels insolubles dans l'eau sont en général solubles dans l'acide nitrique; il faut en excepter cependant le chlorure, le bromure et l'iodure; ces derniers se dissolvent aisément dans la solution d'hyposulfite sodique et dans celle de cyanure potassique.

Mélangés de carbonate sodique anhydre et fondus sur le charbon, à la flamme du chalumeau, les sels d'argent ne donnent pas d'aurole, mais ils fournissent un globe métallique, blanc, brillant, d'argent réduit, qui se colore en rouge par la solution chaude d'acide chromique.

Les hydrates potassique et sodique donnent dans les solutions argentiques un précipité brun d'oxyde : Ag^2O , qui devient presque noir lorsque l'on chauffe le mélange. L'ammoniaque ne produit pas de précipité dans les solutions acides; mais dans les solutions neutres, quelques gouttes de ce réactif précipitent de l'oxyde brun, soluble dans un excès du précipitant.

Les carbonates potassique et sodique produisent un précipité jaune de carbonate d'argent : Ag^2CO_3 .

Le sulfide hydrique et le sulfhydrate ammonique précipitent du sulfure d'argent, noir : Ag_2S , insoluble dans les acides dilués et dans les sulfures alcalins, soluble dans l'acide nitrique bouillant.

L'acide chlorhydrique produit dans les solutions argentiques, même très diluées, un précipité blanc de chlorure d'argent : AgCl . Le précipité formé dans les solutions concentrées est d'apparence caséuse et se colore à la lumière en violet, puis en noir. Le chlorure d'argent est insoluble dans les acides dilués; il est soluble dans l'ammoniaque, le cyanure potassique, l'hyposulfite sodique, et dans la solution de sesquicarbonate ammonique.

L'acide bromhydrique et les bromures solubles précipitent du bromure d'argent, qui diffère du chlorure en ce qu'il est légèrement jaunâtre, qu'il se dissout moins facilement dans l'ammoniaque, et qu'il est insoluble dans la solution de sesquicarbonate ammonique.

L'acide iodhydrique et les iodures solubles précipitent de l'iodure jaune, moins altérable à la lumière que les sels précédents et qui est insoluble dans l'ammoniaque; ce dissolvant lui enlève cependant sa coloration jaune.

Les solutions argentiques neutres sont précipitées en jaune par le phosphate sodique, en blanc par l'oxalate potassique, en rouge pourpre par le chromate potassique, en rouge brun par les arséniate alcalins, en jaune par les arsénites. Tous ces précipités sont solubles dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque.

Le cuivre, le zinc, le cadmium, le fer, le manganèse, le plomb, le mercure, l'étain, l'antimoine, l'arsenic, le bismuth, précipitent l'argent à l'état métallique. Il en est de même de la solution de sulfate ferreux et des acides sulfureux et phosphoreux. Certaines substances organiques appartenant surtout à la classe des aldéhydes le précipitent sous forme d'enduit miroitant. De ce nombre sont : l'aldéhyde acétique, le chloral, l'acide salicyléux, l'aldéhyde cinnamique, l'aldéhyde benzylrique, etc.; ensuite les acides formique, tartrique, saccharique, le glucose, le sucre de lait, etc.

Détermination quantitative. 1^o Par pesée. — On chauffe la solution argentique diluée, on la traite par l'acide nitrique, jusqu'à forte réaction acide, puis on y ajoute de l'acide chlorhydrique, aussi longtemps que cet acide produit

un précipité. On laisse déposer, puis on jette le chlorure d'argent sur un filtre dont on connaît le résidu en cendres; on lave le précipité, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne précipite plus par le nitrate argentique, puis on dessèche le filtre et son contenu, on sépare le chlorure d'argent aussi complètement que possible, on l'introduit dans un creuset en porcelaine taré, on y ajoute les cendres du filtre, 2 ou 3 gouttes d'acide chlorhydrique, puis un peu d'acide nitrique, de façon à transformer en chlorure le peu d'argent qui pourrait avoir été réduit par la lumière.

On chauffe, modérément d'abord, pour chasser l'excès d'acide, puis jusqu'à fusion tranquille; on laisse refroidir dans l'exsiccateur et l'on pèse; la quantité d'argent est donnée par la proportion :

$$\begin{array}{l} \text{Ag Cl} : \text{Ag} = \text{la quantité obtenue de Ag Cl} : x \\ 143,5 : 108 \end{array}$$

Les alliages d'argent doivent être dissous dans l'acide nitrique avant d'être transformés en chlorure; le bromure et l'iodure d'argent, insolubles dans l'acide nitrique, peuvent être pesés comme tels ou bien transformés en chlorure par un courant de chlore sec.

Dans l'oxyde, dans le carbonate d'argent, et dans la plupart des sels argentiques à acides organiques, on dose l'argent à l'état de métal après une calcination convenable.

2^o Analyse volumétrique. On peut doser volumétriquement l'argent par le procédé de Gay-Lussac, c'est-à-dire en le précipitant par une solution de chlorure sodique, dont on a déterminé le titre par rapport à une solution de nitrate d'argent dont le titre est connu. Toutefois, la méthode récemment indiquée par Volhard, se distingue par sa simplicité et sa précision.

Cette méthode est basée sur le fait que le sulfocyanate ammonique, ajouté à une solution argentique renfermant un peu de sel ferrique, ne provoque l'apparition de la coloration rouge qui caractérise les sels ferriques, que lorsque tout l'argent a été précipité à l'état de sulfocyanate argentique.

On dissout environ 7,5—8 g. de rhodanure ammonique dans une quantité d'eau suffisante pour obtenir 1 litre de liqueur, puis on détermine le titre de cette liqueur par rapport à une solution d'argent d'un titre connu. A cet effet, on pèse exactement 10 g. d'argent, chimiquement pur; on les dissout dans 100—200 c.c. d'acide nitrique pur à 1,2 pes. spéc. (32,5 % HNO_3), et l'on fait bouillir la solution pendant longtemps afin d'éliminer complètement l'acide nitreux; on étend ensuite d'eau distillée de façon à obtenir 1 litre de liqueur. On prélève 50 c.c. (renfermant 0,5 g. d'argent) de liqueur argentique, on les dilue d'environ 150 c.c. d'eau et l'on ajoute 5 c.c. d'une solution saturée à froid, de sulfate ferrico-ammonique, puis on fait arriver d'une burette graduée, la solution de rhodanure ammonique. Il se forme d'abord un précipité blanc qui reste en suspension dans le liquide, en lui donnant une apparence laiteuse; plus tard, les gouttes de sulfocyanate donnent un trouble rouge qui disparaît par une légère agitation. Lorsque l'on approche du moment où l'argent sera entièrement précipité, le liquide commence à s'éclaircir, en déposant des flocons de sulfocyanate argentique; il devient entièrement limpide, et prend une légère teinte brunâtre ou rougeâtre, aussitôt que tout l'argent est précipité et qu'il y a dans la liqueur un très léger excès de sulfocyanate. On étend alors la solution de rhodanure ammonique, de façon qu'elle précipite, volume à volume, la solution argentique; 1 c.c. de solution de rhodanure correspond alors à 1 c.c. de solution argentique ou à 0,010 g. d'argent.

Pour procéder au titrage, on dissout une quantité déterminée de la substance argentifère, 1 g. par exemple, dans l'acide nitrique, on chauffe pour chasser l'acide nitreux et l'on continue à opérer comme on l'a fait pour déterminer le titre de la solution de rhodanure. Chaque c.c. employé de solution de sulfocyanate correspond à 0,010 g. d'argent.

Ce dosage doit s'accomplir à froid, l'acide nitrique chaud décomposant le rhodanure; il ne peut se faire qu'en l'absence d'acide nitreux; enfin, la solution de sulfate ferrico-ammonique doit être employée en excès.

L'acide nitrique est sans influence sur le dosage, mais le mercure doit être éliminé par la calcination. Le cuivre n'a pas non plus d'influence sur le titrage, à condition qu'il ne soit pas contenu pour plus de 70 % dans le produit à analyser. Le palladium est indiqué comme argent par ce titrage.

Chlorure d'argent, *Argentum chloratum*: AgCl. Il existe à l'état naturel dans le Harz et dans l'Amérique; il constitue le kërargyre.

On le prépare en précipitant une solution de nitrate d'argent par l'acide chlorhydrique, on lave le précipité et on le dessèche, à l'abri de la lumière.

Le chlorure d'argent est une poudre amorphe, blanche, mais qui, par suite de l'action de la lumière, que l'on ne peut entièrement éviter, prend une coloration violacée brunâtre. Sa pes. spéc. est de 5,5. Le chlorure d'argent est un peu soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et dans les solutions concentrées des chlorures alcalins. Quand on évapore sa solution dans l'ammoniaque, il cristallise en octaèdres brillants. L'hyposulfite sodique le dissout en le transformant en hyposulfite sodico-argentique. Le cyanure potassique le transforme en cyanure d'argent, soluble dans un excès de cyanure potassique, à l'état de cyanure double: $\text{AgCN} + \text{KCN}$. Par digestion avec le bromure et l'iode potassique, il est transformé en bromure et iode d'argent.

L'acide sulfurique concentré ne l'attaque que lorsqu'il est bouillant; il en est de même de l'acide nitrique. Ces acides le transforment en sels correspondants. La plupart des métaux réduisent le chlorure d'argent, surtout en présence d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique dilué. Le chlorure d'argent noircit à la lumière, en dégageant du chlore.

On emploie le chlorure d'argent comme antihelminthique, hydragogue, antispasmodique, antisiphilitique; suivant Rademacher, il posséderait une action salutaire dans les fièvres cérébrales. Dose: 0,02—0,05—0,1 g.; au plus, 0,2 g., de 2—5 fois par jour; à l'extérieur, en pommade.

Iodure d'argent, *Argentum iodatum*: AgI. Pour le préparer, on fait une solution de 10 p. de nitrate argentique dans 100 p. d'eau distillée et on la verse, sous agitation continue, dans une autre solution, préparée au moyen de 10 p. d'iode potassique, sec, et de 100 p. d'eau distillée; on ajoute ensuite 10 p. d'ammoniaque liquide. On laisse déposer pendant quelques heures, on rassemble le précipité, on le lave à l'eau distillée et on le sèche au bain-marie.

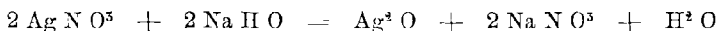
L'iode d'argent forme une poudre blanc jaunâtre, amorphe, lourde, inodore et insipide, insoluble dans l'eau, l'alcool, les acides dilués, très peu soluble dans l'ammoniaque (1 : 2500 d'ammoniaque à 0,89). Ce dernier réactif lui enlève cependant sa coloration jaune. L'iode d'argent est facilement soluble dans la solution de cyanure potassique et dans celle d'hyposulfite sodique. Il fond au rouge sombre en donnant une liqueur jaune, qui devient brune à une température plus élevée, et qui se prend par refroidissement en une masse cornée, jaune. Pes. spéc. 5,5 à 5,7. L'iode d'argent, pur, est peu altérable à la lumière; cependant, lorsqu'il est en présence d'un excès de nitrate d'argent, il se colore graduellement en gris.

Essai. — Agité fortement avec la solution de carbonate ammonique, il fournit un liquide qui, lorsqu'on le filtre et qu'on le sursature par l'acide nitrique, ne doit montrer qu'une très faible opalisation — absence de chlorure —.

On emploie l'iode d'argent comme antisiphilitique et antinévralgique, à la dose de : 0,004—0,008—0,01 g., 3—4 fois par jour. Dose maxima : 0,05 g. Il est très employé en photographie.

Oxyde argentique, *Argentum oxydatum*: Ag²O. C'est une poudre amorphe, d'un brun foncé, que l'on obtient en précipitant une solution de 10 p. de nitrate

d'argent dans 100 p. d'eau, par une solution diluée et en excès d'hydrate potassique ou sodique :



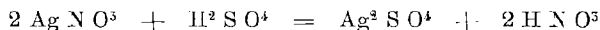
On lave le précipité jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne plus la réaction de l'acide nitrique, puis on le dessèche à l'obscurité, à la température ordinaire.

L'oxyde d'argent est très légèrement soluble dans l'eau, à laquelle il communique une réaction alcaline; il se dissout dans les acides sulfurique et nitrique; quand on le chauffe, il se décompose en argent et en oxygène; il cède facilement cet oxygène aux corps oxydables : ainsi, il forme avec le phosphore amorphe un mélange spontanément inflammable. Lorsqu'on évapore sa solution dans l'ammoniaque concentrée, il dépose des cristaux noirs d'oxyde d'argent ammoniacal; ces cristaux font explosion par le choc ou par l'agitation (argent fulminant de Bertholet).

L'oxyde argentique est employé par certains médecins, notamment par les médecins anglais, en pilules (avec de l'argile comme excipient). On le donne à la dose maxima de 0,05 g.; en un jour : 0,25 g.

Sulfate argentique, *Argentum sulfuricum* : Ag_2SO_4 . Le sulfate argentique forme une poudre blanche, composée de petits cristaux rhombiques brillants. Il se dissout difficilement dans l'eau froide, un peu plus facilement dans l'eau chaude, il est très soluble dans l'eau acidulée d'acide sulfurique; avec l'acide sulfurique concentré, il donne un sulfate acide : AgHSO_4 . Il se dissout également bien dans l'ammoniaque et par évaporation de la solution ammoniacale, on obtient des cristaux quadratiques ayant pour formule : $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 4\text{NH}_3$.

On obtient le sulfate argentique : 1° en traitant une solution de 10 p. de nitrate argentique dans 200 p. d'alcool, par un mélange de 3,5 p. d'acide sulfurique concentré et 15 p. d'alcool.



2° En traitant une solution de 10 p. de nitrate argentique dans 50 p. d'eau, par une solution de 11 p. de sulfate sodique cristallisé, dans 50 p. d'eau; on abandonne au repos pendant quelques heures, ensuite on filtre et on lave sur le filtre avec 50 p. d'eau, d'abord, puis au moyen d'alcool dilué. On étend sur des assiettes et l'on sèche, à l'abri de la lumière, à une température très modérée.

Usages. — Le sulfate argentique est employé comme réactif.

Nitrate argentique, $\text{AgNO}_3 = 108$.

Argentum nitricum.

Historique. — Le nitrate d'argent semble avoir été connu des anciens Egyptiens; du moins, on a constaté la présence de l'argent dans les caractères tracés sur les linceuls des momies et ces caractères sont entourés d'une auréole jaunâtre, analogue à celle que laissent sur le linge les encres au nitrate d'argent. Le chimiste arabe Geber (viii^e siècle) connut le nitrate d'argent cristallisé; le nitrate fondu a été mentionné pour la première fois à la fin du xvi^e siècle, par Angelus Sila, de Vicence.

Nitrate d'argent cristallisé.

Argentum nitricum crystallisatum.

Préparation. — On prépare le nitrate argentique en dissolvant l'argent pur dans de l'acide nitrique exempt d'acide chlorhydrique. On évapore la solution à siccité et l'on chauffe le résidu jusqu'à ce qu'il soit entré en fusion ignée. Cette opération a pour but de chasser entièrement l'excès d'acide nitrique qui donnerait aux cristaux une réaction acide. On abandonne au refroidissement la masse fondue, on la reprend par $\frac{2}{3}$ p. d'eau distillée et l'on fait cristalliser à la température de 30°—40°. Il est de la plus grande importance d'éviter pendant les manipulations le contact de la lumière et celui des matières organiques de l'air.

Propriétés. — Le nitrate d'argent cristallisé forme des cristaux tabulaires, incolores, transparents, appartenant au système rhombique; sa pes. spéc. est de 4,35. Il entre en fusion à la température de 200° environ; il se décompose au rouge, en argent métallique, anhydride hyponitrique, azote et oxygène. Le nitrate d'argent se dissout très facilement dans l'eau en donnant une liqueur neutre au papier réactif.

100 p. d'eau à 0° dissolvent environ 122 p. de nitrate d'argent; à 19,5°, 227,3 p.; à 110°, 1111 p.

Il est également soluble dans 10 p. d'alcool et dans l'éther; il est très peu soluble dans l'acide nitrique concentré. Au contact des matières organiques contenues dans l'air, le nitrate d'argent se décompose en précipitant de l'argent; cette réduction s'opère rapidement, surtout au contact de la lumière. Cette propriété est utilisée dans les encres à marquer le linge. On enlève les caractères et les taches d'argent réduit, au moyen d'une solution concentrée de cyanure potassique, ou bien en les imprégnant de teinture d'iode d'abord, et en les lavant ensuite avec une solution d'hyposulfite sodique.

Le nitrate d'argent coagule les substances albuminoïdes en contractant avec elles des combinaisons insolubles. Des ingestions fréquentes de nitrate d'argent finissent par colorer la peau, aux endroits du corps exposés à la lumière. La solution de nitrate d'argent est décomposée par les hydrures de phosphore, d'antimoine et d'arsenic, ainsi que par des hydrocarbures et même par un courant prolongé d'hydrogène. Il peut former des sels doubles cristallisés avec les sels halogènes du même métal.

Essai. — Le nitrate d'argent forme des cristaux secs, transparents. On le soumet aux mêmes essais que le produit suivant.

Nitrate d'argent fondu.

Pierre infernale.

Argentum nitricum fusum, lapis infernalis.

Préparation. — On obtient le nitrate d'argent fondu en faisant éprouver la fusion ignée au nitrate cristallisé, puis en le coulant dans une lingotière en fer ou en serpentine.

On peut opérer la fusion dans un vase en porcelaine, en chauffant avec précaution pour ne pas dépasser la température de 200°, qui suffit à liquéfier le nitrate. La flamme d'une lampe à alcool peut être ici employée, bien qu'elle allonge un peu l'opération. Il se manifeste d'abord un léger bouillonnement, produit par le dégagement d'un peu de vapeur d'eau et d'acide nitrique que contient presque toujours le nitrate d'argent cristallisé. Aussitôt que la masse qu'elle est en fusion tranquille et qu'elle a pris l'aspect d'un liquide oléagineux, on la verse dans la lingotière; celle-ci a été préalablement frottée de talc et chauffée à la température de 40°—50°. Lorsqu'on omet cette précaution, le premier produit versé se refroidit en chemin et intercepte le passage au reste de la masse fondue. Après refroidissement, on enlève les crayons et on les introduit immédiatement dans des flacons noirs, parfaitement secs.

Propriétés. — Le nitrate d'argent fondu se présente sous forme de cylindres de la grosseur d'un crayon, possédant sur la cassure une texture rayonnée, avec un point central visible, mais non pas creux.

Il possède les propriétés organoleptiques et chimiques du nitrate cristallisé.

Essai. — Le nitrate d'argent fondu doit être entièrement blanc. Un produit gris ou gris noir doit être rejeté. Il doit se dissoudre dans $\frac{1}{2}$ p. d'eau environ et dans 10—11 p. d'alcool. Sa solution aqueuse donne un précipité blanc, caséux, abondant, lorsqu'on la traite par l'acide chlorhydrique; ce précipité se dissout dans l'ammoniaque.

On traite 0,2 g. du produit par 4 gouttes d'eau, en chauffant légèrement, puis on ajoute 8—10 c.c. d'alcool absolu; un précipité cristallin qui ne disparaît pas après agitation, serait indice de nitrate potassique; une opalisation ou un trouble blanc indiquerait le chlorure d'argent.

La solution aqueuse de nitrate argentique doit être incolore, limpide et posséder une réaction neutre. Une réaction acide proviendrait d'un excès d'acide nitrique; une réaction alcaline indiquerait l'oxyde d'argent. Elle ne doit pas donner de précipité lorsqu'on l'a additionné de 4 vol. d'acide sulfurique dilué — absence de plomb —.

Le nitrate argentique doit se dissoudre dans 5 p. d'ammoniaque en donnant une liqueur limpide, incolore; une solution bleue indiquerait le cuivre; un trouble blanc, le bismuth ou le plomb.

On dissout 0,2 g. du produit dans 10 c.c. d'eau distillée, puis on ajoute 10—15 gouttes d'acide chlorhydrique (un excès), et l'on agite fortement; on laisse déposer un moment, puis on filtre.

Une partie de la solution, évaporée à siccité, ne doit pas laisser de résidu — absence de nitrate potassique, etc. —. Une autre partie de la même solution ne doit pas être modifiée par le sulfhydrate ammoniac — absence de métaux —.

Pour reconnaître une altération par le nitrite argentique, on traite la solution diluée (1 : 50) du nitrate argentique par un léger excès d'acide chlorhydrique; on filtre rapidement et l'on ajoute au liquide filtré de l'iodure potassique amidonné. En présence de nitrite, on obtient une coloration bleue. Bien que la solution renferme en même temps de l'acide chlorhydrique et de l'acide nitrique, ces deux acides sont dans un état de dilution telle qu'ils ne réagissent pas immédiatement sur l'iodure potassique; au contraire, la plus petite quantité d'acide nitreux provoque l'apparition de la coloration bleue.

Usages. — On emploie le nitrate argentique dans différentes maladies nerveuses, dans les maladies du tube digestif. La pharm. germ. autorise la dose maxima de : 0,03 g. en une fois et en un jour, 0,2 g.

Nitrate d'argent mitigé, *Argentum nitricum fusum mitigatum*, *Argentum nitricum cum Nitro nitrico*. La texture du nitrate d'argent fondu étant très cristalline, les crayons qu'il fournit constituent un cautère très cassant. Pour remédier à cet inconvénient, on fond un mélange de nitrate d'argent et de nitrate potassique et on le coule dans une lingotière, comme il est dit ci-dessus. Les crayons ainsi obtenus sont peu fragiles; ils sont lisses, à peine cristallins sur la cassure.

La pharm. germ. mélange les 2 sels dans la proportion de 1 p. de nitrate argentique pour 2 p. de nitrate potassique. Le codex français possède différentes formules de crayons de nitrate d'argent mitigé, dans lesquelles ce dernier sel entre pour $\frac{1}{4}$, pour $\frac{1}{5}$, pour $\frac{1}{2}$ ou pour $\frac{9}{10}$.

Il suffit, pour faire disparaître la texture cristalline et la fragilité de la pierre infernale, de fondre le nitrate d'argent avec 2 % de chlorure d'argent, ou bien avec 2 % de nitrate potassique contenant un peu de chlorure.

Essai. — Il est indispensable de constater le contenu de la pierre infernale mitigée en nitrate d'argent: on peut doser l'argent soit à l'état de chlorure, soit volumétriquement, par les procédés que nous avons décrits ci-dessus.

Or, Au = 196,7.

Aurum.

Historique. — L'or était parfaitement connu des anciens; il était considéré par eux comme le plus parfait, le roi des métaux. Pline et Vitruve ont décrit ses propriétés physiques et ont mentionné la dorure par amalgamation. Geber le considérait comme un spécifique de nature à entretenir une jeunesse perpétuelle. De là, les efforts que tentèrent les alchimistes pour préparer un or potable, *aurum potabile*. Basilius Valentinus connaissait la solubilité de l'or dans l'eau régale. Paracelse et Lecoq (1540) introduisirent dans la pratique médicale un mélange de chlorure d'or et de chlorure mercurique.

État naturel. — L'or se rencontre presque toujours à l'état natif, en cristaux du système régulier, en dendrites, en paillettes ou en grains plus ou moins volumineux (pépites). Il est toujours allié à d'autres métaux, surtout à l'argent, au mercure, au titane, au tellure, au platine, au palladium, etc. Il se rencontre parfois dans les roches quartzieuses mêmes, dans lesquelles il a été primitivement déposé; souvent aussi, il se trouve dans les alluvions anciennes provenant de la destruction de filons ou de roches quartzieuses aurifères. En Europe, l'Oural fournit assez d'or; l'Espagne, l'Italie, la Hongrie en ont donné de petites quantités. C'est la Californie, l'Australie et l'Amérique méridionale qui fournissent la plus grande partie de l'or du commerce.

Extraction. — La grande densité de l'or natif permet souvent d'enrichir le minéral par de simples lévignations. Les méthodes d'extraction les plus employées consistent à faire arriver la plus grande quantité possible d'alluvions aurifères en contact avec du mercure: l'or s'amalgame; on le sépare ultérieurement du mercure. L'amalgamation s'opère dans de longs canaux en plomb (sluice) de 30 centimètres de largeur, de 100 à 1000 mètres de longueur; ces

canaux sont inclinés, et leur fond raboteux est garni d'aspérités et de cavités dans lesquelles on dépose du mercure. Les terres aurifères sont entraînées dans le canal par un courant d'eau; l'or gagne le fond du canal et est retenu par les aspérités ou par le mercure.

Dans l'exploitation en filons, on broie la roche aurifère, on l'enrichit par lévigation et l'on soumet le minerai enrichi à l'amalgamation.

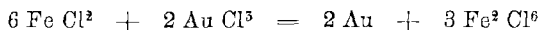
Dans l'un et l'autre cas, on fait traverser à l'amalgame une peau de chamois pour le débarrasser du sable et des autres corps étrangers qu'il renferme, puis on le chauffe dans des cornues de fer. Le mercure passe à la distillation et l'on obtient l'or comme résidu, dans la cornue.

Certaines pyrites, telles que celles de Reichenstein (Silésie) renferment, à la tonne, jusque 25 g. d'or qu'on ne peut extraire par amalgamation, ni avant ni après le grillage. On le retire par le procédé de Plattner, en traitant le minéral grillé et pulvérisé par une solution concentrée de chlore. On sépare l'or, en le précipitant par le chlorure ferreux.

L'or, obtenu de l'une ou de l'autre façon, doit être affiné, c'est-à-dire purifié, débarrassé de l'argent, du cuivre et des autres métaux qu'il renferme. Autrefois, on affinait l'or au moyen de l'acide nitrique. L'opération se pratiquait dans des vases en grès ou en platine; l'acide nitrique enlevait l'argent et le cuivre à l'état de nitrates, en abandonnant l'or. L'argent était ensuite réduit de la solution nitrique, par des lames de cuivre. Le prix élevé de l'acide nitrique a fait remplacer ce procédé par le suivant :

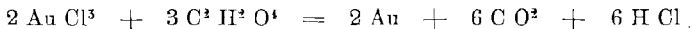
On traite le mélange d'or, d'argent et de cuivre par l'acide sulfurique à 1,840 pes. spéc. L'argent et le cuivre sont séparés à l'état de sulfates; on réduit l'argent à l'état métallique, au moyen de lames de cuivre. Pour être soumis à cet affinage, l'alliage doit renfermer de 0,800—0,950 d'argent et de 0,050—0,200 de cuivre et d'or. S'il renferme trop de cuivre, on le grille et on le traite par l'acide sulfurique étendu, qui ne dissout que l'oxyde de cuivre; s'il est trop riche en or, on ajoute au besoin de l'argent pour diminuer son titre.

Purification. Pour préparer l'or au moyen des monnaies qui renferment du cuivre, on dissout 1 p. d'or dans 4 p. d'eau régale, on évapore la solution à consistance sirupeuse, pour en chasser l'excès d'acide, on la reprend par 20 p. d'eau, on la filtre, au besoin, pour en séparer un peu de chlorure d'argent qui s'est précipité (l'or renferme presque toujours de petites quantités d'argent), puis on la traite par une solution chlorhydrique de chlorure ferreux, employée en excès :



L'or se sépare sous forme de poudre brune; le cuivre reste dans la solution. On chauffe, on décante, on lave l'or réduit au moyen de l'acide chlorhydrique dilué, puis au moyen d'eau distillée et on le dessèche.

Lorsque la monnaie ne renferme pas de plomb, on peut aussi réduire l'or, de la solution dans l'eau régale, par l'acide oxalique ou par le sulfate ferreux :



Pour agglomérer l'or pulvérulent ainsi préparé, on le fond dans un creuset non vernissé avec 5 % de borax anhydre et $\frac{1}{2}$ % de nitrate potassique.

Propriétés. — L'or possède une couleur jaune caractéristique; il est très brillant; il peut cristalliser en octaèdres réguliers et en d'autres formes dérivées du cube; on peut l'obtenir à l'état cristallisé en chauffant pendant 8 jours à 80°, un amalgame de 1 p. d'or et de 20 p. de mercure; on enlève ensuite le mercure par l'acide nitrique concentré; l'or reste en cristaux. L'or est plus mou que l'argent, il est peu élastique, peu tenace; c'est le plus malléable et le plus ductile de

tous les métaux. On peut le réduire en feuilles de $\frac{1}{1,2000}$ de millimètre d'épaisseur et 0,05 g. d'or peuvent fournir un fil de 162 mètres de longueur. Réduit en feuilles minces, il laisse passer une lumière verte et paraît plus rouge à la lumière réfléchie. L'or entre en fusion vers 1200° en formant un liquide vert bleu; il peut se volatiliser à une température très élevée. Sa densité est de 19,258 à l'état fondu.

L'or résiste à l'action de l'eau, de l'air, de l'oxygène, dans toutes les conditions, ainsi qu'à celle de tous les acides, à l'exception de l'acide sélénique qui l'attaque en se transformant en acide sélénieux. Il est dissous par l'eau régale, par le chlore, par le brome et par l'iode, en présence des rayons solaires. Les bases alcalines en fusion et le nitre fondu l'oxydent au contact de l'air. L'hydrogène sulfuré ne l'attaque pas, mais les polysulfures alcalins le transforment en sulfure.

L'or forme trois séries de combinaisons: dans les unes, il est monoatomique; dans d'autres, triatomique; enfin dans les troisièmes, il est biatomique (Schottlaender):

Chlorure aureux . . .	Au Cl	Chlorure aurique . . .	Au Cl ³
Oxyde aureux . . .	Au ² O	Oxyde aurique . . .	Au ² O ³
Sulfure d'or . . .	Au S		
Sulfate d'or . . .	Au SO ⁴	(Schottlaender).	

Si l'on excepte les sels formés avec les corps halogènes, l'or ne donne naissance qu'à des sels mal définis et très instables: indépendamment du chlorure aurique, on ne connaît bien que des sulfites et des hyposulfites aureux doubles. Les sulfates et les nitrates sont très instables.

Détermination qualitative. Toutes les combinaisons de l'or, fondues avec du carbonate sodique, donnent de l'or métallique que l'on peut dissoudre dans l'eau régale. On peut employer la solution à faire les essais suivants:

La solution aqueuse du chlorure aurique, traitée par le sulfide hydrique, donne à froid un précipité brun noir de sulfure d'or, insoluble dans l'acide nitrique et dans le sulfure ammoniac incolore, soluble dans l'eau régale, dans le cyanure potassique et dans le sulfure ammoniac jaune. A chaud, le sulfide hydrique réduit l'or à l'état métallique.

Le sulfhydrate ammoniac donne un précipité brun noir de sulfure d'or, soluble dans le sulfhydrate ammoniac polysulfuré.

Les alcalis caustiques produisent un précipité jaune rougeâtre, soluble dans un excès du précipitant. A froid, les carbonates alcalins ne donnent pas de réaction; à chaud, ils précipitent, comme les hydrates alcalins, de l'hydrate aurique jaune rougeâtre. L'ammoniac et le carbonate ammoniac donnent un précipité d'or fulminant (oxyde d'or ammoniacal).

La plupart des métaux lourds, le platine, l'argent, le mercure, etc., précipitent l'or de ses solutions sous forme de poudre brune ou sous forme d'enduit brillant; les réducteurs (sels ferreux, arsénites, sulfites, phosphites, chlorures cuivreux et antimonieux, hydrures de phosphore, d'arsenic et d'antimoine et même l'hydrogène) exercent une action semblable. L'acide oxalique colore en bleu la solution de chlorure aurique diluée, chauffée graduellement; cette solution dépose un précipité brun rouge d'or métallique.

La solution de chlorure aurique très diluée, traitée par une solution diluée de chlorure stanneux renfermant un peu de chlorure stannique, se colore en rouge

pourpre; dans les solutions concentrées, il se forme un précipité rouge pourpre ou brun, d'or réduit renfermant de l'oxyde stannique (pourpre de Cassius).

Le cyanure potassique forme un précipité jaune, cristallin, qui se dissout dans un excès du précipitant, à l'état de cyanure double.

L'iodure potassique forme d'abord de l'iodure aureux en mettant de l'iode en liberté; une plus grande quantité d'iodure potassique forme de l'iodure aurique : AuI^3 , qui est soluble dans un excès du précipitant.

Pour distinguer les bijoux en or des objets en imitation, on fait tomber une goutte de solution diluée de chlorure cuivrique ou de nitrate argentique sur l'objet suspect : l'or ne subit pas de modification; les objets en or faux sont colorés en noir par le chlorure cuivrique, en gris par le nitrate d'argent.

En prenant la densité d'un objet massif, on peut décider s'il est fait en or ou en métal doré.

Détermination quantitative. On dose toujours l'or à l'état de métal, après l'avoir précipité par un sel ferreux ou par l'acide oxalique.

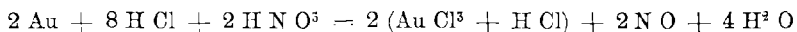
Usages. — L'or n'est employé en pharmacie que sous forme d'or laminé. Il sert à envelopper certaines pilules.

Chlorure aurique, *Aurum chloratum* : AuCl^3 . Lorsqu'on dissout l'or dans l'eau régale, il se forme du trichlorure d'or, mais lorsqu'on évapore la solution, on n'obtient pas le sel pur, on obtient un sel acide : $\text{AuCl}^3 \cdot \text{HCl} + 5\text{H}^2\text{O}$, qui, lorsqu'on le chauffe, se transforme en un mélange de chlorures aureux et aurique en dégagant du chlore et de l'acide chlorhydrique. On obtient le chlorure pur en chauffant à 300° de l'or en feuille dans un courant de chlore ou bien en faisant réagir le chlore sur l'or, à la température ordinaire. Dans ce cas, il se forme du dichlorure : AuCl^2 , que l'eau bouillante transforme en trichlorure en précipitant du métal; on filtre et l'on évapore; il se forme des cristaux orangé foncé de trichlorure hydraté : $\text{AuCl}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$.

Le codex français prépare le chlorure d'or en évaporant, au bain de sable, une dissolution d'or dans l'eau régale. On retire la capsule du feu, dès que des traces de chlore commencent à se dégager; le sel se prend par refroidissement en une masse cristalline. Le chlorure aurique ainsi préparé renferme le chlorure aureux en plus ou moins grande quantité.

La pharmacopée belge de 1854 possède un produit très semblable au précédent. Elle possède aussi un chlorure d'or liquide, qui est une solution au dixième du chlorure dans l'eau distillée.

Chlorhydrate de chlorure d'or, *Aurum chloratum chlorhydricum* : $\text{AuCl}^3 \cdot \text{HCl} + 5\text{H}^2\text{O}$. Ce composé est celui que l'on trouve généralement dans le commerce sous le nom de chlorure d'or. On l'obtient en évaporant la solution de l'or dans l'eau régale et en l'abandonnant à la cristallisation, sous cloche avec des fragments de chaux vive. Le produit obtenu forme une masse cristalline, jaune rougeâtre, très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Lorsqu'on amène la solution dans l'eau régale, à une concentration telle qu'une goutte de liquide déposé sur un corps froid se prenne en une masse cristalline jaune, on obtient un sel à 5 mol. d'eau; lorsqu'on évapore plus fortement de façon qu'une goutte donne une masse cristalline brun rouge, on obtient un produit à 1 mol. d'eau :



La solution de chlorure d'or possède une saveur âcre, amère; elle colore la peau en rouge pourpre. Elle est vénéneuse.

On emploie le chlorure d'or comme réactif des alcaloïdes et pour déceler les matières organiques dans l'eau. On l'emploie aussi en photographie et dans la dorure. On dose son contenu en or par le procédé indiqué à l'article suivant.

Chlorure d'or et de sodium, $\text{AuCl}_3 + \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$.*Auro-natrium chloratum, auri-natrium chloratum.*

Propriétés. — Le chlorure d'or et de sodium forme des prismes rhomboïdaux, jaune orangé, solubles dans l'eau et dans l'alcool, inaltérables à l'air; il possède une saveur métallique nauséuse; il n'abandonne pas aisément son eau de cristallisation, même lorsqu'on le chauffe.

Préparation. — On dissout 10 p. d'or dans l'eau régale, et l'on évapore la solution à consistance sirupeuse, puis on ajoute 3 p. de chlorure sodique, dissoutes dans 10 p. d'eau; on évapore le liquide à pellicule et on l'abandonne à la cristallisation sur de la chaux vive. On recueille les cristaux, on les égoutte et on les sèche.

Le codex français possède le chlorure d'or et de sodium préparé de cette manière; seulement, au lieu de faire cristalliser le sel, il évapore la solution à siccité. Ce produit a la même composition que le chlorure cristallisé. La pharmacopée germanique désigne sous le nom de chlorure d'or et de sodium, un mélange de ce dernier sel avec un grand excès de chlorure sodique. Pour 10 p. d'or, transformées en chlorure, la pharmacopée germanique ajoute 15,38 p. de chlorure sodique. On évapore la solution de chlorure aurique jusqu'à ce qu'une goutte que l'on en prélève se solidifie par refroidissement, puis on ajoute le chlorure sodique, on trituré le mélange et on le dessèche entièrement.

Essai. — Le produit ne doit pas renfermer d'acide chlorhydrique en excès, ce que l'on reconnaît en approchant un agitateur trempé dans l'ammoniaque. Il ne doit pas se former de vapeurs blanches.

Il est indispensable de déterminer la quantité d'or contenue dans le produit, soit en pesant 0,5 g., en en précipitant l'or par le chlorure ferreux, en lavant, en séchant et en pesant l'or réduit, soit en calcinant cette même quantité dans un creuset en porcelaine; on lave le résidu de la calcination pour enlever le chlorure sodique, on dessèche l'or réduit et on le pèse. Le produit français doit donner par la calcination 49,497 % d'or; celui de la pharmacopée germanique ne doit pas donner moins de 30 %.

Usages. — Le chlorure d'or et de sodium est employé dans les maladies syphilitiques en remplacement du chlorure mercurique. La pharmacopée germanique fixe la dose maxima de son chlorure mitigé à 0,05 g. en une fois et à 0,2 g. par jour.

Platine, Pt = 197,4.

Le platine a été distingué, comme métal spécial, par Watson (1750); il a été introduit dans l'industrie chimique par Hare et surtout par Sainte-Claire Deville et Debray. Il se présente, dans la nature, à l'état natif, associé à d'autres substances, pour la plupart isomorphes; il forme ainsi plusieurs variétés, telles que le platine ferrifère, le platine polyxène, qui renferme du palladium, du rhodium, du ruthénium, de l'osmium, etc., etc.

Production. — De même que pour l'or, on sépare le platine des matières terreuses, par la lévigation; on le fait ensuite digérer avec de l'eau régale diluée froide, qui dissout l'or, le fer, le cuivre, etc., sans attaquer le platine. On le traite

alors par de l'eau régale concentrée et l'on chauffe; le platine se dissout avec de petites quantités de palladium, d'iridium, de rhodium et de ruthénium. On chauffe la solution à 125°; à cette température, les chlorures palladique et iridique sont réduits à l'état de chlorures palladeux et irideux; on dissout la masse dans l'eau acidulée d'acide chlorhydrique et l'on ajoute du chlorure ammonique: il se précipite du chlorure double de platine et d'ammonium. Le palladium, l'iridium, le rhodium, le ruthénium, restent en solution, les deux premiers à l'état de chlorures au minimum, les derniers à l'état de chlorures au maximum.

On calcine le sel précipité. On obtient de cette façon le platine sous forme d'une poudre spongieuse, gris noir: l'éponge ou la mousse de platine. On agglomère le métal en le fondant, dans un creuset de chaux, à la flamme du gaz oxyhydrique.

Propriétés. — Le platine est blanc, légèrement grisâtre; sa couleur est intermédiaire entre celle de l'argent et celle de l'étain. Il est très tenace; après l'or et l'argent, c'est le plus ductile des métaux; sa ténacité augmente encore lorsqu'il contient de l'iridium; c'est, avec ce dernier, le plus lourd des métaux connus. Fondu, il possède une densité de 21,15 environ, qui, par le martelage, s'élève jusqu'à 21,7. Dans les fourneaux ordinaires, on peut le ramollir et le souder; mais on ne peut le fondre qu'au chalumeau à oxygène, dans un creuset de chaux. Le platine fondu présente, comme l'argent, le phénomène du rochage.

Le platine ne s'oxyde ni dans l'air, ni dans l'oxygène, quelle que soit la température à laquelle on le chauffe; le soufre, le charbon, le chlore, n'agissent sur lui que dans des circonstances particulières; le phosphore, l'arsenic et le silicium l'attaquent aisément.

Le platine possède la propriété de condenser les gaz, lorsqu'on le chauffe modérément (à 50°) et même à la température ordinaire; le fil ou les lames minces de platine possèdent déjà cette propriété, qui est développée d'une façon remarquable dans le platine finement divisé. L'oxygène est par lui ozonisé; il transforme l'ammoniaque en nitrite ammonique; chauffé au rouge, il provoque l'oxydation des gaz facilement inflammables (mélange d'air et d'hydrogène, éthylène, etc.) avec une telle vivacité que la chaleur d'oxydation est suffisante pour maintenir le métal au rouge. Ainsi, lorsqu'on chauffe un creuset de platine au rouge, au-dessus d'un brûleur de Bunsen, et que l'on interrompt, pour un instant, l'arrivée du gaz, en comprimant rapidement le tube en caoutchouc qui l'amène au brûleur, de façon à éteindre la flamme, le courant de gaz ne tarde pas à porter de nouveau le creuset au rouge, et la chaleur devient suffisante pour que le gaz s'enflamme.

Les acides chlorhydrique, nitrique, sulfurique et fluorhydrique n'attaquent pas le platine; l'eau régale le dissout complètement. Lorsqu'il renferme des métaux étrangers, notamment de l'argent, il se dissout dans l'acide nitrique. Le platine est attaqué par les sulfures alcalins en fusion, ainsi que par les hydrates alcalins, le cyanure potassique et même le nitrate potassique.

Le platine forme 2 espèces de combinaisons : des sels platineux et des sels platiniques; dans les premiers, il est biatomique; dans les seconds, il est tétratomique.

Détermination qualitative.—Toutes les combinaisons du platine se transforment au chalumeau, sur le charbon, en une masse spongieuse grise de platine réduit, insoluble dans les acides, soluble dans l'eau régale. La solution chlorhydrique acide ainsi obtenue, présente les caractères suivants :

Le sulfide hydrique produit d'abord une coloration brune, ensuite un précipité brun noir de sulfure platineux : PtS^2 . Ce précipité se produit immédiatement lorsqu'on chauffe la solution. Le sulfure ammonique donne le même précipité, qui est soluble dans un excès de sulfure ammonique jaune, moins soluble dans le sulfure incolore et insoluble dans l'acide chlorhydrique.

L'hydrate potassique forme un précipité jaune de chlorure platinico-potassique, qui est soluble dans un excès du précipitant, lorsque l'on chauffe.

L'ammoniaque forme un précipité jaune de chlorure platinico-ammonique, soluble dans un excès du précipitant.

L'hydrate et le carbonate sodique ne forment pas de précipité à froid. Lorsqu'on chauffe, il se précipite de l'oxyde platinico-sodique jaune brun.

Les chlorures potassique et ammonique donnent les mêmes précipités que les hydrates correspondants. Le chlorure sodique est sans action.

L'iode potassique donne une coloration brun rouge foncé; graduellement, il se forme un précipité brun, mélange d'iode platinique et de chlorure platinico-potassique.

Les sels ferreux ne précipitent pas la solution acide de chlorure platinique, à moins qu'on ne chauffe pendant longtemps.

La plupart des métaux : zinc, fer, etc., précipitent le platine à l'état métallique.

Détermination quantitative. — On dose le platine à l'état de métal, en le transformant en chlorure platinico-ammonique, que l'on calcine. On peut aussi le transformer en sulfure; par la calcination, le sulfure donne un résidu de platine.

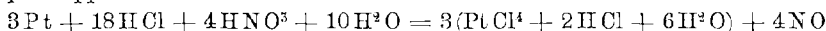
Usages.—Le platine, à l'état de chlorure, est employé comme réactif. Le métal sert à la fabrication de creusets, de cornues, de lames, de fils, très résistants à l'action des acides, et, à ce titre, très employés en chimie analytique.

On doit éviter d'employer les ustensiles en platine dans les opérations qui dégagent du chlore, du brome, de l'iode, ainsi que pour fondre des métaux (ou des oxydes réductibles, des oxydes métalliques de plomb, d'argent, etc.), du chlorure, du bromure, de l'iode d'argent ou d'autres sels halogénés facilement décomposables (chlorure ferrique), des sulfures alcalins ou des sulfates réductibles en présence du charbon, du cyanure potassique, des nitrates alcalins et alcalino-terreux. On ne doit pas non plus calciner dans des creusets en platine des oxydes alcalino-terreux; on ne doit pas y chauffer de l'acide phosphorique ni des phosphates, en présence du charbon ou d'autres réducteurs. Enfin, lorsqu'on chauffe un ustensile de platine au bain de sable, il absorbe du silicium et devient cassant; lorsqu'on le chauffe dans une flamme fuligineuse, éclairante, il absorbe du carbone, perd son poli et se recouvre de souffres.

Chlorure platinique, *Platinum chloratum*: $\text{PtCl}^4 + 5\text{H}^2\text{O}$. Le chlorure platinique s'obtient difficilement par la réaction du nitrate argentique sur le chlorhydrate de chlorure platinique. Il forme des cristaux monocliniques rouges qui ne sont pas déliquescents. Lorsqu'on évapore une solution de platine dans l'eau régale, on n'obtient pas le chlorure platinique, mais une combinaison de ce sel avec l'acide chlorhydrique, combinaison dont on ne peut chasser l'acide sans la décomposer. Le produit nommé improprement en analyse chlorure de platine, est le composé suivant.

Chlorhydrate de chlorure platinique, $\text{Pt Cl}^4 + 2\text{HCl} + 2\text{H}^2\text{O}$ *Platinum chloratum, platinum bichloratum.*

Préparation. — On chauffe au bain-marie pendant quelques heures 1 p. de platine pulvérisé et de l'acide nitrique (1—2 p.), afin d'enlever l'argent, le cuivre, le fer qu'il pourrait renfermer, puis on décante l'acide, on lave le métal à l'eau distillée et on le dissout dans 6 p. d'eau régale, en favorisant la solution par l'application d'une chaleur de 40° :



Pour chasser l'excès d'acide nitrique, on évapore plusieurs fois la liqueur, à consistance sirupeuse, en reprenant chaque fois le produit par un poids égal d'acide chlorhydrique; enfin on dissout le résidu dans 10—20 p. d'eau, on filtre et l'on conserve pour l'usage, lorsqu'on veut employer la liqueur comme réactif. On peut aussi introduire la solution concentrée sous une cloche, à côté d'acide sulfurique; elle ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline.

On peut préparer le chlorure platinique au moyen des résidus de laboratoire en les lavant soigneusement au moyen d'une solution de chlorure ammonique, en les desséchant, puis en les calcinant fortement dans un creuset couvert; le platine est réduit à l'état métallique; on reprend la masse par de l'acide chlorhydrique dilué, on l'abandonne à la digestion pendant quelques heures, puis on la lave à l'eau bouillante jusqu'à ce que l'eau de lavage ne précipite plus par la solution de nitrate argentique.

Propriétés. — Le chlorhydrate de chlorure platinique forme une masse cristalline d'un brun rouge, déliquescente à l'air, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Lorsqu'on le chauffe, il perd de l'eau d'abord, puis de l'acide chlorhydrique, du chlore; à la température de 230—240° il se transforme complètement en chlorure platineux : Pt Cl^2 .

Les agents réducteurs transforment les chlorures platiniques en chlorures platineux; l'alcool exerce une action analogue et donne naissance à une combinaison de chlorure platineux et d'éthylène : $\text{C}^2\text{H}^4. \text{Pt Cl}^2$. Lorsqu'on évapore la solution du chlorure platinique dans l'alcool absolu, on obtient une masse cristalline jaune, déliquescente, se décomposant à 50°, dont la composition répond à la formule : $(\text{C}^2\text{H}^3. \text{O H})^2 \text{Pt Cl}^4$. L'hydrogène réduit la solution du chlorure platinique en précipitant du platine métallique.

Essai. — Le chlorhydrate de chlorure platinique doit se dissoudre entièrement dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Avec 10 fois son poids d'eau, il donne une solution jaune rouge; une solution d'un brun rouge indiquerait la présence de chlorure d'iridium ou de chlorure platineux.

On traite une petite quantité de solution 1 : 10, par un égal volume d'acide sulfurique concentré et l'on ajoute de la solution de sulfate ferreux; il ne doit pas se former de coloration brune à la zone de contact des deux liquides.

Pour déterminer le contenu en platine, on calcine une partie du produit, exactement pesée. On doit obtenir un résidu de 37—38 % de métal.

Usages. — Le chlorhydrate de chlorure de platine est très usité en chimie analytique sous le nom impropre de chlorure platinique.

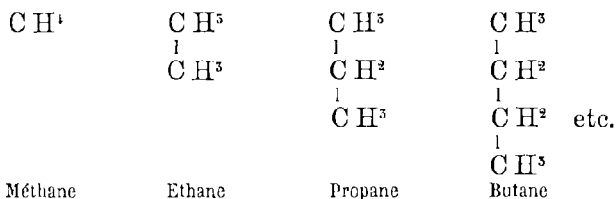
CHIMIE ORGANIQUE

SÉRIE GRASSE

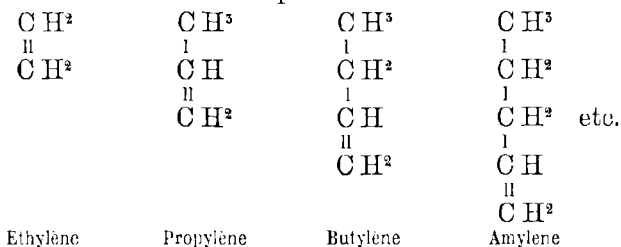
HYDROCARBURES

On désigne sous ce nom des produits organiques gazeux, liquides ou solides, formés par la combinaison du carbone avec l'hydrogène. On distingue plusieurs séries d'hydrocarbures :

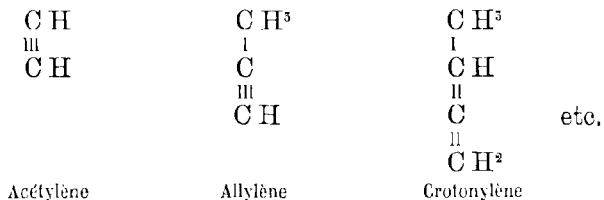
I. La série du gaz des marais, ou du méthane, nommée aussi série des éthanes, série des paraffines, ou série des hydrocarbures saturés, dans laquelle les atomes de carbone sont unis entre eux par une seule atomicité :



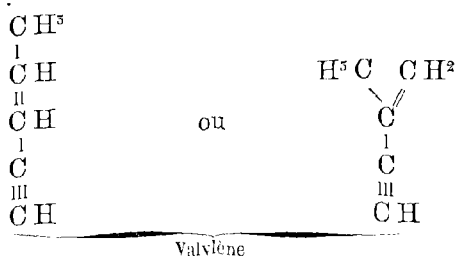
II. La série de l'éthylène, ou des oléfines, dans laquelle deux des atomes de carbone sont unis par deux atomicités :



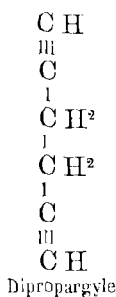
III. La série de l'acétylène, dans laquelle deux atomes de carbone sont unis par une triple atomicité, ou bien trois atomes de carbone par une double atomicité :



IV. La petite série de valylène : C^5H^8 , constituée par quelques hydrocarbures :

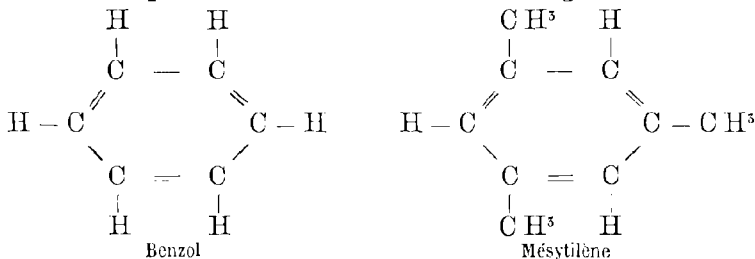


V. La petite série du dipropargyle : C^6H^8 , moins nombreuse encore que la précédente :



Dans les hydrocarbures de la série grasse, les atomes de carbone occupant les extrémités de la chaîne formée par la réunion de tous les atomes de cet élément, ne sont pas réunis entre eux; ils sont libres, de telle façon que, théoriquement du moins, on peut toujours ajouter de nouveaux atomes de carbone à la suite des premiers. Ces hydrocarbures constituent une chaîne ouverte.

Nous verrons plus tard que les hydrocarbures de la série aromatique possèdent une constitution entièrement différente. Dans ces hydrocarbures, les atomes de carbone constituent une chaîne fermée, dans laquelle il n'est plus possible d'introduire de carbone. L'addition de carbone au noyau primitif ne peut se faire que par la substitution de radicaux carbonés à un ou à plusieurs des atomes d'hydrogène réunis aux atomes de carbone du noyau. On obtient ainsi des chaînons latéraux ouverts, susceptibles de subir les mêmes modifications que les chaînes ouvertes de la série grasse :



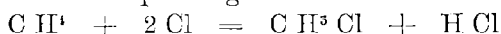
On donne le nom de série grasse ou de série des corps gras, aux hydrocarbures des cinq premières catégories et à leurs dérivés, parce que les graisses animales et végétales constituent une fraction notable de ces dérivés.

HYDROCARBURES $C^n H^{2n+2}$

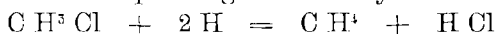
ÉTHANES OU PARAFFINES.

Dans les hydrocarbures de cette série, que l'on appelle aussi série du gaz des marais, n peut être remplacé par tous les chiffres compris entre 1 et 30 au moins. Les quatre termes inférieurs de la série sont gazeux, à la température ordinaire; les termes suivants (jusqu'à $C^{16} H^{34}$) sont liquides; enfin, les termes supérieurs sont des corps solides, cristallins, qui entrent en fusion lorsqu'on les chauffe et qui, à une température plus élevée, se volatilisent sans se décomposer. Comme les atomes de carbone ne sont unis, dans ces hydrocarbures, que par une seule atomicité, toutes les autres étant saturées par l'hydrogène, on leur donne aussi le nom d'hydrocarbures saturés.

Les corps halogènes enlèvent à ces hydrocarbures un certain nombre d'atomes d'hydrogène, en y substituant un nombre correspondant d'atomes du corps halogène :



L'hydrogène naissant peut régénérer les hydrocarbures primitifs :



L'hydrogène des hydrocarbures peut être aussi substitué par d'autres éléments ou par des groupements atomiques complexes, et les innombrables composés ainsi formés peuvent être considérés comme des dérivés des éthanes.

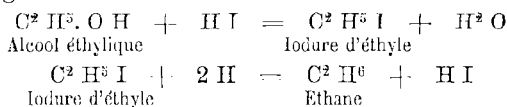
Lorsqu'on substitue 1 ou plusieurs atomes d'hydrogène des éthanes, la partie de l'hydrocarbure qui n'est pas affectée par la substitution, constitue un radical—radical alcoolique—, qui peut être mono- bi- ou polyatomique. Le nom des radicaux dérive du nom de l'hydrocarbure dont ils proviennent; la syllabe terminale modifiée indique l'atomicité de ce radical. Les radicaux monoatomiques se nomment alkyles; les biatomiques, alkylènes; les triatomiques, alkines :

Méthane. . $C H^4$ Méthyle. . $C H^3$ Méthylène. . $C H^2$ Méthine. . $C H$
 Ethane . . $C^2 H^6$ Ethyle. . . $C^2 H^5$ Ethylène. . . $C^2 H^4$ Ethine. . . $C^2 H^3$
 (Hydrocarbures) (Alkyles) (Alkylènes) (Alkines)

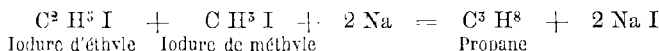
Les éthanes brûlent avec une flamme plus ou moins éclairante; ils sont généralement insolubles dans l'eau, mais ils se dissolvent dans l'alcool et surtout dans le benzol.

État naturel. — Les éthanes se rencontrent en grande abondance dans la nature; ils se produisent dans la décomposition des matières organiques, en l'absence du contact de l'air : ainsi, ils existent dans les gaz de la putréfaction, dans les produits de la distillation sèche des substances riches en carbone, telles que le bois, le lignite, le charbon; ils constituent l'huile minérale ou pétrole, qui, à l'état naturel, les renferme à peu près tous, depuis le gaz des marais, jusqu'aux termes de la série les plus riches en carbone. Les paraffines ne se rencontrent pas seulement dans le pétrole, elles existent encore en dépôts solides sous forme de cire minérale ou ozokérite. Quelques essences retirées du règne végétal renferment aussi des éthanes.

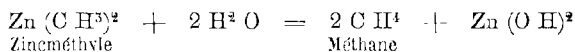
Préparation. — On obtient les éthanes : 1° En faisant réagir l'hydrogène à l'état naissant, sur leurs dérivés de substitution chlorés, bromés ou iodés, qui prennent facilement naissance lorsqu'on fait réagir l'alcool correspondant sur les acides halogénés :



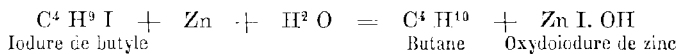
2° En faisant réagir le sodium ou d'autres métaux sur ces mêmes produits de substitution :



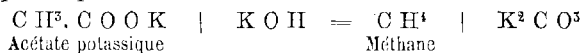
3° Par l'action de l'eau sur les combinaisons zinciques des radicaux alcooliques :



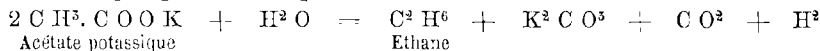
4° En chauffant les iodures alcooliques à 200°, en vase fermé, avec de l'eau et du zinc :



5° En soumettant à la distillation sèche un mélange de sel organique et d'hydrate potassique :



6° Enfin, en soumettant à l'électrolyse une solution aqueuse d'un sel alcalin à acide organique monobasique :



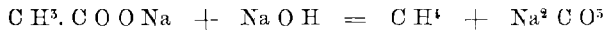
On désigne les éthanes sous le nom de normaux, lorsque leurs atomes de carbone sont disposés en une chaîne simple, c'est-à-dire lorsqu'ils ne sont unis, au plus, qu'à deux autres atomes du même élément.

Méthane, C H^4 .

Gaz des marais, hydrure de méthyle, grisou.

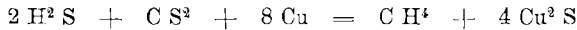
Il se dégage du sol en différents endroits (marais de l'Amérique du Nord, de l'Italie, de la Perse, etc.). Il existe dans différentes sources, ainsi que dans beaucoup de mines de houille; dans ces dernières, il est connu sous le nom de grisou; il y produit des explosions terribles, lorsqu'il est mélangé d'air et enflammé. Le méthane fait partie des produits de la distillation sèche des substances organiques — bois, charbon, tourbe —.

Préparation. — On prépare le méthane en chauffant dans une cornue en verre, difficilement fusible, un mélange de 1 p. d'acétate sodique anhydre et de 3 p. de chaux sodée :



On obtient le méthane tout à fait pur en traitant le zinc-méthyle par l'eau.

On le prépare synthétiquement en faisant passer sur du cuivre chauffé au rouge, un mélange de sulfide hydrique et de sulfide carbonique :



Propriétés. — Le méthane est un gaz incolore, inodore, presque insoluble dans l'eau, brûlant avec une flamme peu éclairante. Sa pes. spéc. est de 0,559 (air = 1); il fait explosion quand on le mélange avec l'air et que l'on enflamme le mélange. Le brome et le chlore se combinent au méthane, à la lumière diffuse, en formant des produits de substitution : $\text{C H}^3 \text{Cl}$, $\text{C H}^2 \text{Cl}^2$, C H Cl^3 , C Cl^4 .

Ethane, $\text{C}^2 \text{H}^6$ ou $\text{C H}^3 - \text{C H}^3$.

Hydrure d'éthyle ou diméthyle.

Il existe dans le gaz d'éclairage ainsi que dans les gaz qui s'échappent des sources à pétrole; il se trouve en solution dans le pétrole d'Amérique brut.

C'est un gaz incolore et inodore, à peine soluble dans l'eau, d'une pes. spéc. de 1,037, qui brûle avec une flamme bleuâtre, peu éclairante.

Propane, $\text{C}^3 \text{H}^8$ ou $\text{C H}^3 - \text{C H}^2 - \text{C H}^3$.

Hydrure de propyle. Méthyle-éthyle.

Il existe dans le pétrole d'Amérique brut; c'est un gaz incolore, soluble dans l'alcool, inflammable, que l'on peut liquéfier à -17° .

Il n'existe qu'un seul hydrocarbure pour représenter les trois premiers termes de la série des éthanes; mais les termes suivants existent sous forme de plusieurs isomères et le nombre de ces derniers s'accroît avec le nombre des atomes de carbone; ainsi, le butane possède en réalité les deux isomères que la théorie lui accorde : le butane normal : $\text{C H}^3 - \text{C H}^2 - \text{C H}^2 - \text{C H}^3$, qui peut

être liquéfié à -1° , et l'isobutane : $\begin{matrix} \text{C H}^3 \\ \text{C H}^3 \end{matrix} \rangle \text{CH-CH}^3$, gaz incolore, qui ne se liquéfie qu'à -17° . Le cinquième membre de la série : C^5H^{12} , est représenté par 3 isomères; le sixième : C^6H^{14} , par cinq; le septième : C^7H^{16} , par neuf, etc.

La plus grande partie des éthanes normaux supérieurs existent dans le pétrole américain. On y a rencontré les suivants :

Pentane,	C^5H^{12} ,	point d'ébullition :	37—39°.	Pes. spéc. :	0,628 à 16°
Hexane,	C^6H^{14} ,	»	70°	»	0,663 » 17°
Heptane,	C^7H^{16} ,	»	97,5—99°	»	0,691 » 18,5°
Octane,	C^8H^{18} ,	»	123—125°	»	0,706 » 15,6°
Nonane,	C^9H^{20} ,	»	136—138°	»	0,741 » 15°
Décane,	$\text{C}^{10}\text{H}^{22}$,	»	158—162°	»	0,757 » 15°
Undécane,	$\text{C}^{11}\text{H}^{24}$,	»	180—182°	»	0,765 » 16°
Dodécane,	$\text{C}^{12}\text{H}^{26}$,	»	196—200°	»	0,774 » 17°
Tridécane,	$\text{C}^{13}\text{H}^{28}$,	»	218—220°	»	0,792 » 20°
Tétradécane,	$\text{C}^{14}\text{H}^{30}$,	»	236—240°	»	0,809 » 20°
Pentadécane,	$\text{C}^{15}\text{H}^{32}$,	»	258—262°	»	0,825 » 19°
Hekdécane,	$\text{C}^{16}\text{H}^{34}$,	»	278—280°	»	?

Pétrole.

Huile minérale.

Petroleum.

Historique. — L'huile minérale, ainsi que le produit de sa résinification, le bitume, étaient déjà connus dans l'antiquité. Son usage général, comme matière première d'éclairage, est postérieur à 1850.

État naturel. — L'huile minérale s'échappe du sol dans différentes contrées. On en a rencontré de petites quantités dans presque tous les pays de l'Europe, notamment en Italie, à Amiano, près de Parme, où il sert depuis plus de 100 ans à l'éclairage. De plus grandes quantités de pétrole sont fournies par la Galicie et les provinces russes de la Mer Caspienne, par la Syrie, la Mésopotamie, l'Inde, la Birmanie; mais c'est surtout l'Amérique qui fournit le pétrole en grande abondance. Les États de New-York, la Pensylvanie, la Virginie, l'Ohio et le Kentucky sont d'une richesse incroyable en huile minérale. Le Canada, la Californie et, dans l'Amérique méridionale, le Pérou et la Bolivie en produisent également de grandes quantités.

Dans ces dernières années, l'exportation du pétrole russe a pris un développement considérable, au point de devenir menaçant pour la production américaine. En effet, tandis que, pendant les années 1872-73, l'importation, en Russie, du pétrole d'Amérique avait atteint 15 millions de gallons, elle s'est réduite, en 1884, à 100,000 gallons environ. L'Autriche et l'Allemagne ont aussi retiré de grandes quantités de pétrole de la Russie. Actuellement, les commerçants russes possèdent un service spécial pour le transport du pétrole dans les principaux ports de l'Europe.

Pétrole d'Amérique.

C'est un mélange d'hydrocarbures normaux de la série du méthane; ils y existent tous ou à peu près tous. En outre, on y a rencontré de petites quantités d'isopentane et d'hydrocarbures de la série aromatique : $C^n H^{2n}$, représentant des hydrocarbures perhydrogénés de la série : $C^n H^{2n-6}$, enfin du cumol : $C^9 H^8 . C^5 H^7$ (0,2 %, environ). Le pétrole américain ne semble pas renfermer d'hydrocarbures de la série de l'éthylène; certaines variétés paraissent complètement privées d'oxygène; la plupart, cependant, contiennent des traces de combinaisons oxygénées et parfois de combinaisons sulfurées.

Aux États-Unis, le pétrole est renfermé dans des cavités souterraines creusées dans un grès appartenant au terrain dévonien supérieur. Pour le retirer, on fore des trous plus ou moins profonds, par lesquels l'huile minérale s'écoule, soit spontanément, soit sous l'influence d'une pression considérable. D'autres fois, on la retire au moyen de pompes puissantes. Dans quelques endroits, on rencontre des sources superficielles de pétrole, qu'il suffit d'arrêter et de recueillir.

L'origine du pétrole est encore incertaine. On admet assez généralement qu'elle est due à une décomposition lente d'amas immenses d'organismes végétaux et animaux, ensevelis pendant les périodes géologiques. Toutefois on ne rencontre pas de traces de débris végétaux ou animaux dans les gisements de pétrole, ce qui est au moins extraordinaire. De plus, les produits de décomposition d'origine végétale renferment toujours du benzol et ce dernier existe avec ses homologues dans les produits de la distillation du charbon qui sert à préparer le gaz d'éclairage; il n'existe pas, au contraire, dans le pétrole. Mendéléeff admet que le pétrole résulte de l'action de l'eau, sur des métaux carburés, à l'intérieur de la terre; et en effet, certaines fontes carburées, lorsqu'on les traite par un acide, dégagent des gaz et des liquides d'odeur et d'apparence assez semblables à celles du pétrole; enfin, en 1876, Byasson a montré qu'il se formait du pétrole lorsqu'on faisait agir sur le fer un mélange d'anhydride carbonique et de sulfide hydrique.

Le pétrole brut est un liquide oléagineux de couleur brun foncé; à la lumière réfléchie il paraît verdâtre; sa consistance est celle de la mélasse claire; sa densité varie suivant son origine, mais elle est généralement comprise entre 0,78 et 0,92. Quelques puits de la Pensylvanie donnent un produit limpide, peu coloré, que l'on peut employer sans épuration; par contre, le pétrole du Canada est de couleur foncée; sa viscosité est plus grande que celle du pétrole de Pensylvanie et son odeur est désagréable.

Le pétrole brut doit être soumis à une purification, qui n'est rien autre qu'une distillation fractionnée. Les produits gazeux à la température ordinaire sont dirigés à travers les foyers et servent de combustible. Les produits liquides sont fractionnés de différentes façons, soit en Amérique, soit parfois aussi en Europe. On peut retirer du pétrole les produits suivants :

1. Rhigolène, cymogène	bouillant entre	18 et 37°
2. Canadole, sherwoodoil	» »	37 et 50°
3. Ether de pétrole	» »	50 et 60°
4. Benzine du pétrole, Gazoline; — Gazo- lène, Kérosolène	» »	60 et 80°
5. Ligroïne	» »	80 et 120°
6. Produit pouvant remplacer l'essence de téré- benthine pour le nettoyage.	» »	120 et 150°
7. Pétrole d'éclairage	» »	150 et 250°
8. Huile à graisser, — Huile de Moehring .	» »	250 et 300°
9. Paraffine et vaseline	»	au delà de 300°

Généralement, les raffineries à pétrole ne fractionnent pas en autant de parties. Certains usines allemandes fournissent au commerce les produits distillés suivants :

1. Ether de pétrole	bouillant entre	40 et 70°
2. Gazoline	» »	70 et 90°
3. Benzine	» »	80 et 110°
4. Ligroïne	» »	80 et 120°
5. Huile servant au nettoyage.	» »	120 et 170°

On fractionne aussi de la façon suivante :

1. Ether de pétrole (Kérosolène, Rhigolène) distillant à 45—60°. Pes. spéc. 0,650—0,660.

2. Ether de pétrole II. (Gazoline), distillant à 60—70°. Pes. spéc. 0,660—0,690.

3. Benzine de pétrole (Naphto) distillant à 80—110°. Pes. spéc. 0,690—0,700.

4. Ligroïne, distillant à 80—120°. Pes. spéc. 0,710—0,730.

5. Huile servant au dégraissage, distillée à la vapeur, sous pression. Pes. spéc. 0,730—0,750.

6. Le résidu se compose de pétrole d'une pes. spéc. de 0,800—0,810; en le distillant on obtient du pétrole raffiné.

Suivant Chandler, le pétrole d'Amérique soumis à la distillation, fournit les quantités suivantes de produits en % :

Ether de pétrole, Benzine, Gazoline	15,5 %
Huile lampante.	55,0 %
Huile de paraffine { Huile à graisser.	17,5 %
{ Paraffine	2,0 %
Coke, Gaz, Pertes	10,0 %

Essence de pétrole.

Ether de pétrole.

Æther petrolei.

On désigne sous ce nom les produits de la distillation du pétrole d'Amérique, qui passent entre 40° et 60°. Comme nous le voyons par l'inspection des tableaux donnés ci-dessus, les limites de température du fractionnement qui fournit l'essence de pétrole, varient d'après les différentes usines. L'essence de pétrole possède une pes. spéc. de 0,640—0,670; elle forme un liquide limpide, incolore, très mobile, léger, nullement fluorescent, dont l'odeur rappelle de loin celle du

pétrole d'éclairage, tout en étant moins désagréable. L'essence du pétrole ne se dissout pas dans l'eau, mais elle est soluble dans 2—3 p. d'alcool à 90 %, en toute proportion dans l'alcool absolu, l'éther, le chloroforme, le sulfide carbonique, le benzol, les huiles grasses, etc. Au contact de l'air, elle absorbe de l'oxygène; en même temps, sa pes. spéc. augmente, son point d'ébullition s'élève et la tache qu'il laisse sur le papier ne disparaît pas dans l'espace de $\frac{1}{2}$ —1 heure. Pour l'essence récente, cette tache disparaît en 1 minute.

L'essence de pétrole ne se mélange pas à l'acide sulfurique concentré avec lequel on l'agite et elle ne se colore point. Elle dissout facilement les graisses, les huiles, le caoutchouc, le bitume, la térébenthine, etc. Elle est excessivement inflammable, aussi ne doit-on jamais s'en approcher avec des flammes.

L'essence de pétrole se compose surtout de pentane : C^5H^{12} et d'hexane : C^6H^{14} .

Essai. — L'essence de pétrole doit posséder la pes. spéc. et le point d'ébullition exigés; la tache quelle forme sur le papier doit disparaître rapidement. Elle ne doit pas s'échauffer, ni se colorer lorsqu'on l'agite avec de l'acide sulfurique concentré — absence d'hydrocarbures étrangers et de combinaisons oxygénées —.

Usages. — On emploie surtout l'essence de pétrole comme dissolvant; parfois aussi pour produire l'anesthésie locale.

Benzine de pétrole.

Benzine, gazoline, gazolène, kérosoline, kérosolène.

Benzinum petrolei, benzinum.

Ce produit, qui ne doit pas être confondu avec le benzol : C^6H^6 , se compose des parties du pétrole qui distillent entre 60° et 80°; toutefois, le commerce fournit sous le même nom des produits qui distillent au-dessous et au-dessus de cette température.

La benzine de pétrole renferme principalement l'hexane et l'heptane; elle ressemble à l'essence de pétrole, avec laquelle elle se trouve souvent mélangée dans le commerce. Elle est incolore, mobile, très inflammable, possède une odeur particulière et une pes. spéc. de 0,68—0,70; elle est soluble dans 5—6 p. d'alcool et en toutes proportions dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone et les huiles grasses. Comme le produit précédent, elle s'oxyde à l'air.

Essai. — L'essai se fait comme pour l'essence de pétrole. Pour distinguer une altération ou une substitution par le benzol, qui porte aussi souvent le nom de benzine, on agite 2 p. de benzine de pétrole avec un mélange refroidi de 1 p. d'acide sulfurique concentré et de 4 p. d'acide nitrique fumant; le mélange ne doit pas se colorer, ni dégager l'odeur de l'essence d'amandes amères (production d'essence de mirbane ou d'autres composés nitrés du benzol et de ses homologues).

La ligroïne, passant entre 80° et 120°, et la partie qui passe entre 120° et 130°, sont employées dans les arts; cette dernière sert à la préparation du gaz de pétrole; on la brûle aussi dans les lampes dites à ligroïne.

La portion distillant entre 120° et 150° sert au nettoyage des machines et remplace l'essence de térébenthine pour dissoudre l'asphalte, le caoutchouc, pour diluer les couleurs à l'huile, etc.

Pétrole d'éclairage.

Pétrole raffiné, pétrole d'Amérique.

Il distille entre 150° et 250°. C'est un liquide mobile, incolore, qui possède une fluorescence bleue, une odeur désagréable; sa pes. spéc. varie entre 0,78 et 0,82; il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool à 90 %, soluble en toutes proportions dans l'éther, le chloroforme et le sulfure de carbone. Il dissout l'asphalte, l'élémi et la térébenthine.

Le pétrole renferme surtout les éthanes C^9H^{20} à $C^{15}H^{32}$, et un peu de combinaisons aromatiques (cumol).

Essai. — Le pétrole doit avoir la couleur, l'odeur et la pes. spéc. indiquées ci-dessus. Il doit distiller entre 150° et 250°. Les produits qui distillent au-dessous de 150° augmentent les dangers d'inflammabilité dans les lampes; des produits passant au-dessus de 250° ont de l'influence sur la qualité de la flamme.

On traite le pétrole par $\frac{1}{4}$ de volume d'ammoniaque alcoolique, puis par quelques gouttes de solution de nitrate argentique; la liqueur noircit lorsque le pétrole renferme des composés sulfurés, provenant de la distillation de la tourbe, des lignites ou des schistes bitumineux (photogène, etc.). On constate encore les derniers produits cités, en mêlant au pétrole un égal volume d'acide sulfurique concentré; le mélange de pétrole et d'acide sulfurique ne produit qu'une élévation de température de quelques degrés; en présence des altérations ci-dessus, la température du mélange s'élève de 20°, 30° et plus. Le pétrole prend généralement dans cet essai une couleur rougeâtre ou brunâtre.

Température d'inflammation. Sa détermination constitue l'essai le plus important; dans le bon pétrole, cette température varie entre 38° et 45° centig.; si elle est inférieure à 35°, le pétrole doit être rejeté, car les gaz volatils au-dessous de 35°, peuvent s'enflammer dans le réservoir de la lampe et produire des explosions.

Pour déterminer la température d'inflammation, on remplit complètement un vase de Berlin du pétrole à essayer et on le recouvre d'un couvercle métallique, percé d'un côté d'une ouverture ronde qui reçoit un thermomètre, et de l'autre côté, de 2 fentes parallèles rapprochées. On plonge profondément le vase de Berlin dans un bain-marie que l'on chauffe lentement et avec précaution. Lorsque le thermomètre marque 30°, on présente de temps en temps, devant les rainures, une allumette enflammée, ou bien une très petite flamme de gaz, obtenue au moyen d'un tube effilé; on lit immédiatement sur le thermomètre le degré indiqué au moment de l'inflammation.

Pour déterminer le point d'inflammation, on se sert aussi de l'appareil d'Abel, qui est admis officiellement en Allemagne et qui est également employé en Angleterre. Aucun des nombreux appareils inventés dans ce but ne donne de résultats entièrement satisfaisants.

On peut examiner sommairement l'inflammabilité du pétrole en plaçant dans une soucoupe une couche de pétrole, haute de 1 centimètre, dont la température a été portée à 17-18°, puis on y laisse tomber une allumette enflammée; lorsque le pétrole est de bonne qualité, l'allumette s'éteint sans mettre le feu au produit.

Les lois américaines interdisent l'introduction dans le commerce de tout pétrole qui s'enflammerait au-dessous de 37,9°. En France, la tolérance descend à 35°; à Berlin, par un commun accord entre les marchands, la limite a été fixée à 40°. A 45°, tout danger a disparu.

Usages. — Le pétrole brut est très usité, dans les districts à pétrole, contre toute espèce de maladies. Il paraît excellent contre les bronchites, les catarrhes des bronches, la toux, la phtisie. Dose : 0,1—0,2—0,3 g., 3—5 fois par jour. Associé aux sels de quinine et au chlorure ferrique, il paraît avoir produit de bons effets; on le donne aussi dans les maladies de la vessie et contre le tœnia, pendant 4 jours de suite, à la dose de 0,5—1 g., 4 fois par jour, dans de l'huile de ricin ou en une émulsion aromatisée par des épices. Les produits de la distillation du pétrole brut ont une vertu curative beaucoup amoindrie. On le prescrit également en médecine vétérinaire pour l'usage interne.

A l'extérieur, on l'emploie contre les rhumatismes, les maladies nerveuses, la gale, etc.

Paraffine.

Paraffinum.

On désigne sous le nom de paraffine (de *parum affinis*, ayant peu d'affinité, les paraffines résistant d'une façon remarquable aux agents énergiques, tels que les acides sulfurique, nitrique, chromique, les bases, etc.), un mélange, bouillant au delà de 300°, d'hydrocarbures de la série du méthane, renfermant, en plus ou moins grande quantité, des hydrocarbures de la série de l'éthylène.

Paraffine liquide, Huile de paraffine.

Paraffinum liquidum.

Les produits de la distillation du pétrole qui passent au delà de 300—320°, renferment l'huile de paraffine et la paraffine solide; on les purifie en les traitant successivement et à plusieurs reprises par l'acide sulfurique concentré, l'hydrate sodique et le charbon animal; on abandonne ensuite au refroidissement: la paraffine solide cristallise; on la sépare des parties liquides par la force centrifuge; ces dernières constituent l'huile de paraffine. Les lignites et les schistes, distillés à une température élevée, donnent surtout des paraffines solides, mais ils fournissent aussi de l'huile de paraffine.

L'huile de paraffine, adoptée par la pharmacopée germanique, est un liquide oléagineux, épais, incolore, limpide, qui entre en ébullition à 360°. Elle est soluble dans 300—400 p. d'alcool à 90°, et se mélange en toute proportion avec le sulfure de carbone, le chloroforme, l'éther, le benzol, etc.

Essai. — L'huile de paraffine, chauffée pendant plusieurs heures au bain-marie avec de l'acide sulfurique concentré (on agite souvent), ne doit pas se colorer, et l'acide lui-même ne doit pas noircir — combinaisons oxygénées étrangères, etc. —

Lorsqu'on la chauffe dans les mêmes conditions et pendant le même laps de temps avec un fragment de sodium métallique, elle ne doit pas lui enlever son éclat — absence de combinaisons sulfurées ou oxygénées —.

L'huile de paraffine sert à la préparation des pommades. Elle sert à constater la présence de l'eau dans l'alcool, l'éther et le chloroforme (Crismer).

Paraffine solide.

Paraffinum solidum.

La paraffine solide existe en solution dans les huiles minérales. On l'extrait, sous forme solide, en Galicie, en Transylvanie, en Moldavie et aux environs de la Mer Caspienne; elle porte alors le nom de cire minérale ou ozokérite. La plus grande partie de la paraffine du commerce est retirée des produits de la distillation sèche de certains lignites, de la tourbe, des schistes bitumineux, etc. La paraffine, retirée des produits de la distillation du pétrole brut, aux températures élevées, porte dans le commerce le nom de Belmontine; elle possède moins de consistance que la paraffine minérale ou que celle que l'on retire des lignites.

La composition des paraffines varie suivant la matière première d'où elles ont été retirées et suivant le mode de préparation; la paraffine, retirée du pétrole d'Amérique, ne renferme que des hydrocarbures de la série du méthane, probablement ceux qui sont compris entre $C^{20}H^{42}$ et $C^{27}H^{56}$. Celle que l'on retire de l'huile minérale indienne (Rangoon), qui en contient parfois 40 %, ainsi que les paraffines retirées de l'ozokérite et des produits de la distillation des lignites, de la tourbe, etc., renferment probablement, outre ces hydrocarbures, des hydrocarbures de la série C^nH^{2n} .

Pour retirer la paraffine du goudron de lignite, on sépare les produits de la distillation dont la pes. spéc. atteint 0,880—0,910 et on les place dans un endroit froid; la paraffine se sépare sous forme de cristaux. Les vases ont la forme d'entonnoirs très allongés et sont munis de robinets à leur partie inférieure. Après plusieurs semaines, on sépare la partie restée liquide de la paraffine brute. Exposé au froid de l'hiver, le liquide abandonne encore des cristaux d'hydrocarbures solides que l'on emploie à la préparation des bougies; quant aux portions restées liquides à la suite de cette seconde opération, on les emploie directement comme huiles à graisser, après en avoir retiré par la distillation une huile lampante de bonne qualité (huile solaire).

La paraffine brute, obtenue dans la première phase de la préparation, est traitée à plusieurs reprises par l'acide sulfurique concentré et chaud jusqu'à ce que cet acide ne se colore plus, puis par la chaux et par l'hydrate sodique, qui enlève un peu de phénol et de crésote; enfin, on la soumet à une nouvelle distillation, puis on abandonne pendant plusieurs semaines au refroidissement le liquide distillé. On sépare les cristaux de la partie restée liquide, par la force centrifuge ou par filtration sous forte pression; on soumet ensuite ces cristaux à la fusion et on les façonne en gâteaux; ce produit constitue encore une paraffine impure.

Pour obtenir la paraffine pure, on exprime fortement les gâteaux dans des presses hydrauliques, pour en éliminer toute l'huile de paraffine; on les traite à la température de 180°, par 10 % de leur poids d'acide sulfurique concentré, on les lave à l'eau bouillante après plusieurs heures de contact, on les façonne de nouveau en gâteaux et on les soumet une seconde fois à la pression hydraulique. On évite cette dernière purification, en fondant les gâteaux avec de la benzine ou du benzol. On expulse ces liquides, du gâteau refroidi, au moyen de la presse. On emploie aussi à la purification le sulfure de carbone.

Les produits accessoires liquides sont de différente nature et servent à l'éclairage; on distingue un produit possédant une pes. spéc. de 0,830—0,817, huile solaire (huile hélios); le photogène ou pétrole allemand: pes. spéc. 0,810—0,825; la benzine de lignites: pes. spéc. 0,770—0,810. Ces derniers produits sont voisins du pétrole d'Amérique mais ils possèdent une odeur plus désagréable et renferment généralement des combinaisons sulfurées et oxygénées qui noircissent la solution ammoniacale de nitrate d'argent.

En distillant l'ozokérite ou en la traitant par l'acide sulfurique fumant et le charbon animal, on obtient une paraffine, à laquelle le commerce a donné le nom de cérésine et dont les propriétés sont analogues à celles de la cire d'abeilles.

Propriétés. — La paraffine constitue une masse inodore, insipide, blanche, translucide, brillante, à reflets bleuâtres, sonore au choc, à toucher peu gras. Son point de fusion varie, suivant l'origine du produit, de 54° à 80°; sa pes. spéc. de 870 à 0,940. Les paraffines retirées du goudron de lignites et de l'ozokérite, possèdent une densité plus forte que celles qui proviennent du pétrole américain. La pharmacopée germanique exige que sa paraffine solide entre en fusion entre 74° et 80°.

La paraffine est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, facilement soluble dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, les huiles grasses et surtout dans les hydrocarbures liquides: essence de pétrole, benzines, etc. Elle cristallise de ses solutions saturées, en cristaux rhombiques foliacés; à l'état de fusion, elle se mélange en toute proportion avec la cire, le blanc de baleine, les graisses et les résines.

Les acides concentrés et les bases alcalines ne l'attaquent pas. Les acides sulfurique et nitrique concentrés et chauds l'attaquent à la longue; l'acide nitrique la transforme en acides gras; le chlore et le brome forment des composés de substitution. La paraffine entre en ébullition au delà de 300°. A la longue, lorsqu'on la chauffe à l'air, elle brunit en absorbant l'oxygène.

Essai. — L'essai de la paraffine solide s'accomplit comme celui de la paraffine liquide.

Usages. — Les paraffines consistantes servent à la préparation des bougies de paraffine; parfois aussi elles remplacent la cire d'abeilles (cérésine). Les sortes molles sont ajoutées à la cire, à la stéarine, et servent à imprégner le papier, le bois, les tissus; elles servent aussi au graissage des machines et à la parfumerie.

Sous le nom de suif minéral, le commerce fournit d'innombrables variétés de paraffines qui, toutes, servent comme lubrifiant au graissage des machines et des appareils.

Les journaux médicaux d'Angleterre ont mentionné différents empoisonnements produits par l'ingestion de la paraffine.

Vaseline.

Vasclina, vaselinum, paraffinum unguinosum, adeps petrolei.

La vaseline est une paraffine molle, que l'on retire des résidus de la distillation des pétroles d'éclairage; ces résidus sont de couleur foncée et de la consistance d'un onguent; on les traite par l'acide sulfurique concentré, on les lave ensuite au moyen d'une solution aqueuse de dichromate potassique; on recueille la partie limpide, qui s'assemble à la surface des vases, on la lave au moyen de vapeur d'eau, chauffée à 80°, puis on la traite par du charbon animal afin de la décolorer.

On traite encore les résidus par filtration à travers des filtres de charbon, analogues à ceux qui sont employés dans les fabriques de sucre. Après avoir traversé 12—15 filtres, ces résidus ont perdu leur couleur brune foncée et sont devenus d'un jaune pâle. Ils ne sont entièrement décolorés qu'après avoir traversé un nombre double de filtres. La liqueur ainsi clarifiée est traitée pendant quelques heures, par un courant de vapeur surchauffée à 250°; on filtre ensuite à travers du papier de soie. Rendement: 25—30 % de la matière brute primitive. L'inconvénient de cette préparation réside dans le fait que la puissance décolorante du charbon est rapidement épuisée; aussi le procédé exige-t-il des installations importantes, destinées à recueillir les produits retenus par le charbon et à régénérer ce dernier. C'est pour cette raison que l'on traite généralement les résidus, d'abord par l'acide sulfurique jusqu'à ce qu'ils aient acquis la couleur de la bière, et seulement alors, par le charbon animal.

Propriétés. -- La vaseline officinale est une masse jaunâtre ou blanche, inodore, incolore; elle possède la consistance du beurre, entre en fusion à la température de 30- 41° degrés, suivant son origine, en formant un liquide limpide, oléagineux, qui entre en ébullition à 190—200° et distille entre 250—300° en dégageant une odeur de pétrole. Elle est entièrement neutre et insaponifiable; elle possède une pes. spéc. de 0,855—0,875 à la température de 16—18°. Elle est insoluble dans l'eau et la glycérine, presque insoluble dans l'alcool à 90 %, chauffé. Elle est soluble dans 150 p. d'alcool absolu; plus ou moins soluble dans l'éther, le chloroforme; soluble surtout dans le sulfure de carbone, le benzol et les benzines, ainsi que dans les huiles grasses et les essences. En présence des acides et des alcalis, elle se comporte comme la paraffine.

La vaseline ne s'oxyde pas à l'air et par conséquent ne rancit pas; toutefois Frésenius, en chauffant pendant 15 heures la vaseline américaine dans de l'oxygène, lui a fait absorber des quantités notables de ce gaz.

La vaseline dissout le brome, l'iode, à la température ordinaire; le soufre, à 120—130° et de petites quantités de phosphore, lorsqu'on chauffe légèrement; elle dissout 1—2 % d'acide benzoïque et de phénol; toutefois, elle ne dissout pas la cantharidine, la cubébine, la coniine, l'atropine, la morphine, la nicotine et beaucoup d'autres alcaloïdes; par contre, elle dissout parfaitement les principes odorants; elle les enlève, par exemple, au benjoin, aux baumes de tolu et de Pérou, à la vanille, à la fève de tonka, aux bourgeons de pins et de peupliers, à la camomille, au laurier, etc.

La vaseline paraît contenir les éthanes compris entre $C^{12}H^{26}$ et $C^{20}H^{42}$; elle renfermerait toutefois un peu de combinaisons oxygénées.

L'ozokérine, préparée au moyen de l'ozokérite autrichienne, est très semblable à la vaseline, mais un peu plus consistante; sa pes. spéc. est de 0,894—0,898. Du reste, les rapports de solubilité, la pes. spéc. et le point de fusion varient suivant l'origine des vaselines. On en a rencontré qui n'entraient en fusion qu'à 46°.

Essai. — Fondue à une température modérée, la vaseline doit constituer un liquide limpide, incolore ou presque incolore. On ajoute à 2 c.c. d'acide sulfurique pur, concentré, environ 1 c.c. de vaseline, et l'on chauffe, au bain-marie, jusqu'à fusion de cette dernière, puis on agite doucement; ni l'acide, ni la couche de vaseline ne doivent se colorer en brun foncé; la couleur ne peut être que brunâtre pâle.

On ajoute à 2 c.c. de vaseline, 3 c.c. d'hydrate sodique en solution et 4 c.c. d'eau; on chauffe au bain-marie, jusqu'à fusion de la vaseline, puis on agite fortement de façon à ce que les 2 couches se confondent en un mélange trouble. On agite souvent pendant l'espace de 10 minutes, puis on laisse refroidir; on filtre à travers un entonnoir étroit, dont la douille est mollement obstruée par un tampon de papier à filtrer ou de verre filé; puis on sursature le liquide filtré par l'acide chlorhydrique; la liqueur ne doit pas se séparer en deux couches — acides gras, provenant d'un mélange de graisses —. La solution de soude doit être diluée; concentrée et chaude, elle dissoudrait un peu de vaseline, ce qui pourrait induire en erreur.

Les vaselines du commerce présentent le grave inconvénient de renfermer souvent de l'acide libre (acide sulfoné) provenant des traitements par l'acide sulfurique. Il est indispensable de s'assurer de l'absence d'acide, avant d'employer la vaseline. On fait digérer, pendant 3—5 heures, à la température de 30°, 5 g. de vaseline avec 10 g. d'ammoniaque liquide, puis on filtre à travers un filtre mouillé et l'on évapore le liquide filtré à siccité. Le résidu, repris par l'eau, ne doit pas donner les réactions des sulfates.

Usages. — La vaseline pure remplace l'axonge de porc et les corps gras de la même consistance, sur lesquels elle présente l'avantage de ne pas rancir et de ne pas attaquer les substances chimiques que l'on y incorpore. Elle paraît arrêter la chute des cheveux. On l'a aussi donnée à l'intérieur; toutefois, les expériences faites ne sont pas assez concluantes pour que l'on puisse en conseiller l'emploi.

Ozokérite, cire minérale. Ainsi que nous l'avons dit, on donne le nom d'ozokérite à une paraffine naturelle que l'on exploite aux pieds des Karpathes, en Transylvanie, en Galicie, en Moldavie et aux environs de la Mer Caspienne. C'est une masse ressemblant à la cire jaune de miel, ou verdâtre parfois aussi, très impure et colorée par des substances étrangères, plus ou moins solide, plus ou moins molle, suivant la quantité plus ou moins grande de pétrole qu'elle renferme. Par la distillation, elle fournit des benzines, du naphte, de l'huile à graisser et de la paraffine. On donne le nom de cérésine à une ozokérite purifiée par l'acide sulfurique et le charbon animal. Cette cérésine est blanche, mais elle arrive assez souvent dans le commerce, teinte en jaune par le curcuma.

L'ozokérite de la Mer Caspienne, que l'on rencontre en très grande quantité dans l'île de Tscheleken, fournit une paraffine d'une pes. spéc. de 0,9317, entrant en fusion à 79°. L'analyse qu'en ont faite Beilstein et Wiegand ne leur

a pas permis de décider si elle se composait d'hydrocarbures $C^n H^{2n+2}$, ou d'hydrocarbures $C^n H^{2n}$.

Pétroles du Caucase.

Pétrole de la Mer Caspienne ou de Bakou. D'après les recherches de Beilstein et de Kurbatow, ce pétrole présente une pesanteur spécifique élevée, lorsque l'on compare les produits fractionnés à ceux du pétrole américain, distillés aux températures correspondantes. Il se compose d'hydrocarbures plus pauvres en hydrogène que ceux du pétrole américain. Ces hydrocarbures, qui possèdent la formule générale : $C^n H^{2n}$, ne se composent pas d'homologues de l'éthylène : le brome ne réagit pas sur eux, ils sont identiques avec les produits d'addition hydrogénés des hydrocarbures aromatiques de la série du benzol ($C^n H^{2n-6}$).

Wreden a découvert un certain nombre de ces hydrocarbures, notamment :

		Pes. spéc.	Point d'ébullition.
Hexahydrobenzol	$C^6 H^{12}$	0,760	69°
Hexahydrotoluol	$C^7 H^{14}$	0,772	97°
Hexahydro-isoxytol	$C^8 H^{16}$	0,777	118°

Ces hydrocarbures sont assez insensibles aux réactifs, ou bien ils sont totalement décomposés par eux. Wreden n'a pu les transformer en hydrocarbures $C_n H^{2n}$; toutefois, il est parvenu à préparer le trinitro-isoxytol au moyen de l'hexahydroisoxytol. Les hydrocarbures du pétrole de la Mer Caspienne ont présenté les mêmes caractères et ont fourni également du trinitro-isoxytol. Chauffés avec l'acide sulfurique fumant, ils se sont décomposés sans former d'acide sulfoné. Enfin, par l'action de l'acide nitrique, Beilstein et Kurbatow ont obtenu un composé de la formule : $C^6 H^{11} NO^2$, correspondant à l'hexylène : $C^6 H^{12}$, de la série de l'éthylène.

Pétrole du centre du Caucase. Le pétrole du centre du Caucase (gouvernement de Tiflis), par sa composition, est intermédiaire entre le pétrole d'Amérique et celui de Bakou. Il est plus léger que ce dernier et renferme :

1° Du pentane normal, de l'isopentane, tenant en dissolution un peu d'hydrure de butyle : portion distillant entre 30 et 35°.

2° Hexane et carbures $C^n H^{2n}$: fraction distillant de 70—75°.

3° Enfin de 95—100°, heptane, benzol et toluol.

Par l'acide nitrique, ce pétrole fournit des cristaux de dinitrobutane : $C^4 H^8 (NO^2)^2$.

Pétroles de Hanovre et de Galicie. Ces pétroles se distinguent surtout par la présence d'hydrocarbures aromatiques. Le pétrole de Hanovre est constitué, pour la plus grande partie, par des hydrocarbures : $C^n H^{2n+2}$, de la série du méthane, et renferme, en outre, du toluol, du xylol, de l'hydroxylol, du pseudo-cumol, du mésitylène; il contient aussi des combinaisons sulfurées.

Pétroles du Rangoon. Les pétroles de l'Océan Indien se font remarquer par la présence d'une grande quantité de produits sulfurés qui leur communiquent une odeur désagréable.

Huile minérale italienne ou officinale.

Oleum petræ italicum, oleum petræ officinale.

On la retire surtout d'Amiamo, près de Parme, ainsi que d'Autriche et de Roumanie; on l'emploie à l'état naturel, c'est-à-dire sans la rectifier. On la distingue, suivant sa couleur, en huile minérale blanche, citrine, rouge, noire; l'huile noire n'est pas officinale.

Propriétés. — L'huile minérale est un liquide limpide, très mobile, volatil, jaunâtre pâle, jaunâtre ou rougeâtre, possédant une fluorescence bleue, qui s'enflamme facilement et brûle avec une flamme éclairante, fuligineuse. Sa pes. spéc. est de 0,750—0,850. Elle est soluble dans l'éther, l'alcool anhydre, le chloroforme, le sulfure de carbone. Elle s'épaissit à l'air. Lorsqu'on la mélange avec l'acide sulfurique concentré, elle ne s'échauffe pas et ne se colore pas; mais l'acide prend une coloration brune ou noire. Elle possède une réaction légèrement acide et se compose d'hydrocarbures de la série du gaz des marais et de celle de l'éthylène. On la rectifie parfois; elle est alors incolore.

Essai. — 10 gouttes d'huile minérale, ajoutées à 0,1 g. d'iode, ne doivent pas détonner — absence d'essence de térébenthine —. On place dans un tube à réaction parties égales d'acide sulfurique concentré et d'huile minérale et l'on agite pendant 4—5 minutes, en renversant et relevant le tube; le mélange ne doit pas s'échauffer et, lorsqu'on l'abandonne au repos, l'huile minérale doit se séparer rapidement de la couche d'acide, qui est colorée en brun ou en noir. On ajoute un égal volume d'eau, on agite et l'on abandonne au repos; la liqueur se sépare en 2 couches: l'inférieure, acide, est jaune brun, brune ou noirâtre; la supérieure montre la couleur naturelle de l'huile minérale employée à l'essai. En cas d'adultération, ou bien le mélange s'échauffe, ou bien les 2 couches se séparent très lentement après 5 minutes d'agitation, ou bien encore, lorsqu'on agite avec l'eau, l'huile, colorée en différentes teintes, s'assemble à la surface.

Usages. — On donnait autrefois l'huile minérale intérieurement, à la dose de 5—20 gouttes, comme antinévralgique et aussi comme vermifuge, etc.; à l'extérieur, contre les engelures, le rhumatisme, etc. En médecine vétérinaire, c'était un remède populaire contre la colique des chevaux. On la remplace ordinairement aujourd'hui par le pétrole d'éclairage.

Ichthyol.

Ichthyolum.

La substance connue sous ce nom (de ἰχθύς, poisson), que l'on emploie depuis un certain temps en dermatologie, est retirée des produits de la distillation d'un schiste bitumineux que l'on rencontre à Scëfeld, en Tyrol. La roche renferme de nombreuses empreintes de poissons et il est probable que le bitume qui s'y trouve doit son origine à des amas d'animaux marins, accumulés en cet endroit pendant les temps géologiques; cette supposition est rendue plus vraisemblable encore par le fait que les produits de la distillation renferment de petites quantités de bases pyridiques.

Soumise à la distillation, la roche bitumineuse fournit un goudron d'une odeur caractéristique, pénétrante, très désagréable, qui par le repos, se sépare en 2 couches, l'une inférieure, analogue à de la poix, et une couche supérieure, constituée par un liquide léger, mobile, de couleur foncée, que l'on soumet à la

rectification. Ce liquide possède une pes. spéc. de 0,865; il distille entre 100° et 255°. Les différentes fractions que l'on peut en obtenir possèdent, outre l'odeur particulière aux hydrocarbures du pétrole, une odeur rappelant celle des mercaptans. Les acides dilués enlèvent à ce produit la petite quantité de bases pyridiques qu'il renferme; il contient aussi des traces d'acides organiques, mais pas de phénols. Les vapeurs qui s'en dégagent communiquent à l'acide sulfurique concentré une coloration qui varie du violet au bleu; les vapeurs de l'acide nitrique fumant donnent à l'huile une coloration d'un beau rouge. L'analyse élémentaire a montré que cette huile renferme 78,25 % de carbone, 10,52 % d'hydrogène, 10,72 % de soufre et 1,10 % d'azote. Ni la potasse alcoolique, ni l'amalgame de sodium, ne parviennent à lui enlever le soufre qu'elle contient.

Pour préparer l'ichthyol, on traite cette huile par l'acide sulfurique concentré; il se produit une élévation considérable de température; en même temps, il se dégage de l'anhydride sulfureux. On neutralise ensuite par la soude. Au moment où la neutralisation est complète, le produit change de couleur et acquiert seulement alors l'odeur herbacée (rappelant celle des plantes antiscorbutiques) qui lui est particulière et qui diffère, jusqu'à un certain point, de l'odeur primitive du produit.

Propriétés. — L'ichthyol est une substance d'aspect goudronneux, de la consistance de la vaseline, qui possède une réaction faiblement alcaline, qui se dissout en partie dans l'eau, l'alcool et l'éther, et en totalité, dans un mélange d'éther et d'alcool. Avec l'eau, elle donne une émulsion laiteuse; elle se mélange en toutes proportions avec la vaseline et les huiles.

A la longue, l'ichthyol laisse suinter des gouttelettes renfermant du sulfate sodique. Il renferme encore un peu d'huile volatile, qui possède l'odeur de l'huile brute et que l'on peut enlever par la distillation. Desséché dans le vide sur l'acide sulfurique, l'ichthyol se convertit en une masse d'un brun noir, qui finit par perdre son odeur.

La solution trouble de l'ichthyol dans l'eau est précipitée par les sels alcalins et alcalino-terreux. Les acides forts en précipitent une matière résinoïde, qui est un acide organique sulfoné, soluble dans l'eau et qui, comme l'ichthyol lui-même, ne renferme pas d'azote.

L'analyse du sel sodique de cet acide, que l'on obtient en desséchant l'ichthyol sur l'acide sulfurique, répond à la formule brute : $C^{28}H^{56}S^5Na^2O^6$, indiquant un acide bibasique; toutefois, il est possible que l'ichthyol soit un mélange de plusieurs sels, dans lesquels les rapports de soufre (15,73 %), d'oxygène (15,73 %) et de sodium (7,54 %) sont en relation simple.

Lorsqu'on traite l'huile de schiste par l'acide sulfurique concentré, pour en préparer l'ichthyol, il entre dans le produit, à l'état de groupe sulfoné, une quantité de soufre égale à celle qui y existait auparavant; toutefois, le soufre propre de l'huile se trouve à un autre état que celui qui y est introduit par l'acide; il y existe, combiné directement au carbone, sous forme de mercaptan ou de sulfide organique.

Le soufre de l'acide sulfoné n'a pas d'action sur l'organisme; la valeur thérapeutique du produit doit être uniquement attribuée au soufre, uni au carbone. Par l'introduction du groupe sulfoné dans

l'huile sulfurée, cette dernière est transformée en une substance soluble dans l'eau, facilement résorbable. Cette propriété distingue l'ichthyol des autres médicaments organiques sulfurés, tels que l'huile de lin sulfurée, etc. (Baumann et Schotten).

Unna a proposé de conserver le nom d'ichthyol à l'huile naturelle brute retirée du schiste de Seefeld et de donner au produit artificiel, préparé par l'acide sulfurique, le nom de sulfo-ichthyolate sodique.

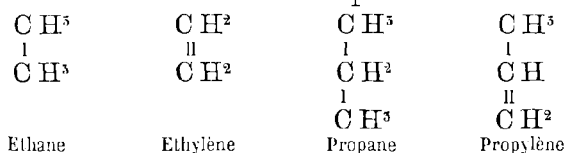
On a préparé des sulfo-ichthyolates potassique et ammonique, qui, comme le précédent, se dissolvent dans l'eau, l'alcool et l'éther; ils possèdent l'odeur caractéristique du sel sodique. On a remarqué qu'un mélange de vaseline et d'ichthyol (40 %) était entièrement inodore.

Usages. — L'ichthyol est employé à l'extérieur dans différentes maladies de la peau.

HYDROCARBURES $C^n H^{2n}$.

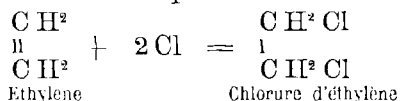
SÉRIE DE L'ÉTHYLÈNE. ALKYLÈNES OU OLÉFINES.

Ces hydrocarbures se distinguent de ceux de la série du méthane, en ce qu'ils renferment 2 atomes d'hydrogène en moins, et en ce que 2 de leurs atomes de carbone sont unis par une double atomicité :

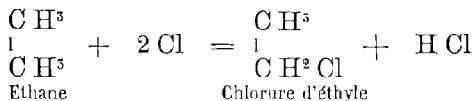


Ces hydrocarbures sont représentés par la formule générale $C^n H^{2n}$, n pouvant être remplacé par les nombres compris entre 1 et 30 au moins. Les premiers termes de la série sont gazeux à la température ordinaire, les termes suivants (depuis $C^9 H^{18}$ jusque $C^{16} H^{32}$) sont liquides; enfin, les termes supérieurs sont solides, cristallins, fusibles par la chaleur et généralement volatils sans décomposition.

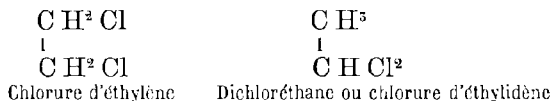
Lorsqu'on fait agir les corps halogènes, à la température ordinaire, sur ces hydrocarbures, 2 atomes des premiers s'ajoutent à l'hydrocarbure et la double atomicité qui unissait les 2 atomes de carbone, est réduite à une atomicité simple :



Dans les mêmes conditions, les éthanes forment, ainsi que nous l'avons vu, des produits de substitution :



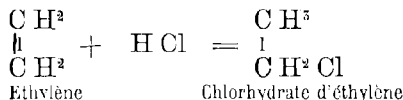
Ces produits d'addition des alkylènes sont identiques ou isomères des produits disubstitués fournis par les hydrocarbures de la série du méthane.



Ces deux composés sont isomères.

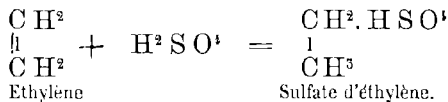
Comme les produits d'addition halogénés des alkylènes ne se mêlent pas à l'eau et, sous ce rapport, se comportent comme des huiles, on a donné au groupe le nom de série des oléfines.

Les acides halogénés, l'acide sulfureux et l'acide hypochloreux, jouissent comme les corps halogènes, de la propriété de former des produits d'addition en introduisant, dans l'hydrocarbure, de l'hydrogène en même temps que du chlore.



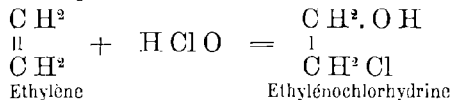
Les produits ainsi obtenus sont identiques avec les produits de substitution, monohalogénés, des éthanes.

Les produits d'addition formés par l'acide sulfurique sont identiques avec les produits de substitution des éthanes :



Le sulfate d'éthylène est identique avec l'acide éthylsulfurique obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool éthylique.

Les produits d'addition des alkylènes avec l'acide hypochloreux, sont nommés chlorhydrines.

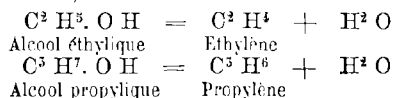


Les alkylènes se distinguent des éthanes par des affinités plus énergiques. Ensuite, au moment de leur formation, ou lorsqu'on les conserve pendant un certain temps, ils montrent une tendance prononcée à se polymériser. Ainsi, l'éthylène : $\text{C}^2 \text{H}^4$, se transforme aisément en diéthylène : $2(\text{C}^2 \text{H}^4)$, et ultérieurement en polyéthylènes : $n(\text{C}^2 \text{H}^4)$ — étherine, étherol —. L'amylène : $\text{C}^5 \text{H}^{10}$, donne un diamylène : $2(\text{C}^5 \text{H}^{10})$, et un triamylène : $3(\text{C}^5 \text{H}^{10})$.

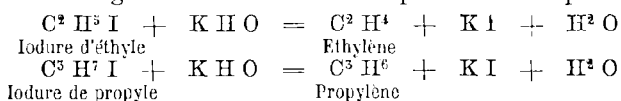
Les alkylènes se rencontrent à l'état naturel dans l'huile minérale de l'Italie, de la Galicie, de l'Asie Mineure, de la Perse et de l'Inde; ils existent également dans l'ozokérite, dans le Boghead-Coal et le Cannal Coal. Ils paraissent exister également dans le règne végétal; du moins, on a rencontré des hydrocarbures solides entrant en fusion à 60—71°, et possédant la formule $C^n H^{2n}$, dans les graines des *Heracleum giganteum* et *H. sphondylium*, du *Pastinaca sativa*, etc.

Les alkylènes existent, surtout les termes inférieurs de la série, dans les produits de la distillation sèche du bois, des graisses, des résines, de la houille (d'où ils passent dans le gaz d'éclairage).

On prépare artificiellement les alkylènes en chauffant les alcools monoatomiques de la série des éthanés avec des substances avides d'eau, telles que : acide sulfurique concentré, chlorure de zinc, etc.



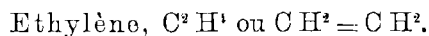
Ou bien en faisant réagir l'hydrate potassique en solution alcoolique, sur les combinaisons halogénées des radicaux alcooliques monoatomiques :



On a isolé les alkylènes suivants :

Ethylène	$C^2 H^4$	Nonylène (Pélargylène)	$C^9 H^{18}$
Propylène	$C^3 H^6$	Diamylène	$C^{10} H^{20}$
Butylène	$C^4 H^8$	Dihexylène	$C^{12} H^{24}$
Amylène	$C^5 H^{10}$	Triamylène	$C^{15} H^{30}$
Hexylène	$C^6 H^{12}$	Cétène	$C^{16} H^{32}$
Heptylène (Oenanthylène)	$C^7 H^{14}$	Cérotène	$C^{27} H^{54}$
Octylène (Caprylène)	$C^8 H^{16}$	Mélène	$C^{30} H^{60}$

Le terme inférieur de la série, le Méthylène : $C H^2$, n'est pas connu.



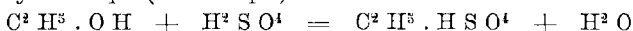
L'éthylène est un constituant important du gaz d'éclairage; il se produit en même temps que d'autres composés, dans la distillation sèche des formiates, des acétates, des butyrates, des graisses, des résines, du bois, du charbon minéral, etc.

On l'obtient en chauffant au bain de sable, dans un ballon spacieux, un mélange de 1 p. d'alcool éthylique et de 6 p. d'acide sulfurique anglais. On peut ajouter du sable quartzeux, de façon à obtenir une bouillie épaisse; on évite ainsi le boursouffement qui ne manque pas de se produire, lorsqu'on néglige cette addition. Au ballon, font suite 2 flacons laveurs remplis l'un et l'autre aux deux tiers d'une solution d'hydrate sodique, destinée à retenir l'anhydride carbonique et l'anhydride sulfureux, qui se produisent pendant la réaction, ainsi que les vapeurs d'alcool et d'éther.

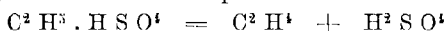
On chauffe le ballon jusqu'à ce que l'on obtienne un dégagement tranquille de gaz, puis on y fait arriver, au moyen d'un entonnoir à robinet, dont la douille traverse le bouchon, un mélange par parties égales, refroidi, d'alcool et d'acide

sulfurique anglais. Ce mélange doit être introduit goutte à goutte, de façon que le dégagement de gaz ne soit pas interrompu. Le gaz est conduit dans un gazomètre.

En réagissant sur l'alcool éthylique, l'acide sulfurique forme d'abord de l'acide éthylsulfurique (sulfovinique) :



Sous l'influence d'une température plus élevée, l'acide éthylsulfurique se décompose en éthylène et acide sulfurique :



L'acide sulfurique régénéré peut transformer une nouvelle quantité d'alcool en éthylène.

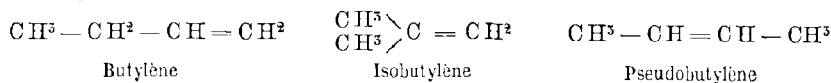
Propriétés. — L'éthylène est un gaz incolore, à odeur faiblement éthérée, brûlant à l'air avec une flamme brillante. Mélangé à 3 vol. d'oxygène et enflammé, il fait explosion. Sa pes. spéc. est de 0,978 (air = 1). On a pu, sous une pression de 42 atmosphères, le transformer en un liquide incolore. L'eau en absorbe $\frac{1}{6}$ vol.; l'alcool, 2 $\frac{1}{2}$ vol.; l'éther le dissout abondamment.

Il s'unit directement au chlore, au brome, à l'iode, en formant du chlorure, du bromure et de l'iodure d'éthylène : $C^2 H^4 Cl^2$, $C^2 H^4 Br^2$, $C^2 H^4 I^2$. Le chlorure d'éthylène est un liquide oléagineux. Avec les acides halogénés, l'éthylène forme du chlorure, du bromure, etc. d'éthyle : $C^2 H^5 Cl$, $C^2 H^5 Br$, etc.

L'acide sulfurique transforme l'éthylène en acide éthylsulfurique; l'acide hypochloreux, en chlorhydrine : $C^2 H^4 \left\{ \begin{array}{l} Cl \\ OH \end{array} \right.$

Dans la préparation de l'éthylène, il se forme, comme produits accessoires, des hydrocarbures polymères, les uns liquides — éthérol —, les autres solides — éthérine —.

Le propylène : $C^3 H^6$, le butylène : $C^4 H^8$, sont des hydrocarbures gazeux que l'on rencontre également dans le gaz d'éclairage. On connaît trois isomères du butylène :



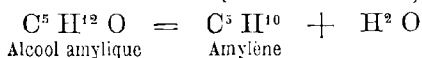
Amylène, $C^5 H^{10}$.

Pentylène, isoamylène, valérène.

Amylenum.

Il existe sous cinq formes isomériques.

L'isoamylène : $\begin{array}{c} C H^3 \\ C H^3 \end{array} > C H - C H = C H^2$ a été employé comme anesthésique. On l'obtient en faisant réagir le chlorure de zinc sur l'alcool amylique de fermentation (huile de fusel) :



C'est un liquide incolore, mobile, d'une odeur éthérée particulière, d'une saveur douceâtre, brûlant avec une flamme éclairante; il se polymérise aisément.

L'amyène normal a pour formule : $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH}^2$.

L'Hexylène : $\text{C}^6 \text{H}^{12}$, peut théoriquement exister en 13 isomères.

Gaz d'éclairage.

Le gaz d'éclairage est obtenu par la distillation sèche de différentes substances carbonées : charbon de terre, bois, résidus de pétrole, résines, graisses. Généralement, c'est le charbon minéral qui sert à sa préparation.

La composition du gaz d'éclairage varie considérablement avec la nature des matériaux employés à sa préparation; il renferme de nombreux hydrocarbures, dont la plupart brûlent avec une flamme éclairante. Au nombre de ceux-ci se trouvent l'éthylène : $\text{C}^2 \text{H}^4$; le propylène : $\text{C}^3 \text{H}^6$; le butylène : $\text{C}^4 \text{H}^8$; l'acétylène : $\text{C}^2 \text{H}^2$; l'octylène : $\text{C}^8 \text{H}^{16}$; le crotonylène : $\text{C}^4 \text{H}^6$; le benzol : $\text{C}^6 \text{H}^6$; le styrol : $\text{C}^8 \text{H}^8$, et la naphthaline : $\text{C}^{10} \text{H}^8$. L'éthylène, le propylène, le butylène et le benzol existent seuls en quantité notable. D'autres constituants de ce gaz brûlent avec une flamme peu lumineuse, ce sont : le gaz des marais : CH^4 , l'hydrogène et l'oxyde de carbone. Le gaz d'éclairage purifié renferme, en outre, de petites quantités d'azote, d'oxygène, de vapeur d'eau, d'anhydride carbonique, d'ammoniaque, de sulfide carbonique; incomplètement purifié, il renferme, en outre, du sulfide hydrique, de l'anhydride sulfureux, etc.

Gaz de houille. On savait depuis le xvii^e siècle que la distillation, en vase clos, du charbon de terre fournissait des gaz inflammables; toutefois, l'application de cette découverte est de beaucoup postérieure. En 1792, William Murdoch éclaira sa maison, à Redruth, en Cornouailles, au moyen du gaz de houille. En 1803 et 1805, deux usines anglaises s'éclairèrent du même gaz. Une partie des rues de Londres fut éclairée au gaz en 1813, et une partie de celles de Paris en 1815. Berlin et Hanovre furent éclairés de cette façon en 1826.

Préparation. — Le charbon de terre est soumis à la distillation sèche dans des cornues cylindriques en fonte ou en grès. Cette opération fournit, outre les produits gazeux qui constituent le gaz brut, un *distillatum* aqueux, qui renferme de l'ammoniaque, du carbonate et du sulfure ammonique, et un liquide épais, noir, à odeur désagréable, le goudron de houille. Il reste dans la cornue un charbon poreux, qui est le coke.

Les produits gazeux de la distillation sont conduits par des tubes ascendants dans des allonges renfermant une couche d'eau, à travers laquelle ils sont forcés de passer. Les gaz suréchauffés s'y débarrassent des sels ammoniacaux, qui se dissolvent et du goudron qui se dépose; les eaux de condensation et le goudron sont conduits dans des citernes. Le gaz est ensuite refroidi, puis introduit dans

un appareil laveur (scrubber), rempli de coke humide, qui le débarrasse du sulfide hydrique, du sulfure ammonique et du sulfide carbonique, ainsi que du goudron entraîné mécaniquement. Comme les produits sulfurés ne sont pas encore entièrement éliminés, on fait passer le gaz à travers un mélange de chaux délitée, de sulfate ferreux et de sciure de bois. Enfin, on le dirige dans les gazomètres.

Le gaz de bois ne renferme ni ammoniaque, ni produits sulfurés, mais il contient de notables quantités d'hydrocarbures homologues du gaz des marais.

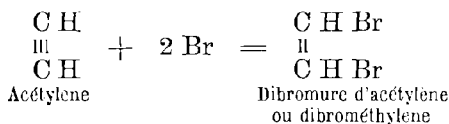
Les eaux de gaz renferment de l'ammoniaque libre, du carbonate ammonique et, en plus petites quantités, du sulfure, du cyanure, du rhodanure, de l'hypo-sulfite, du sulfate et du chlorure de la même base; elles fournissent la plus grande partie de l'ammoniaque du commerce.

Le goudron de houille renferme de nombreux hydrocarbures aromatiques, du phénol, de l'aniline, etc., ainsi que nous le dirons plus loin. Il forme une masse épaisse, brun noir ou noire, d'une odeur particulière, fortement empyreumatique, d'une réaction alcaline, d'une pes. spéc. d'environ 1,2. Il cède peu de principes à l'eau, mais il se dissout en grande partie dans l'alcool, l'éther, les benzines de pétrole, l'essence de térébenthine, etc.

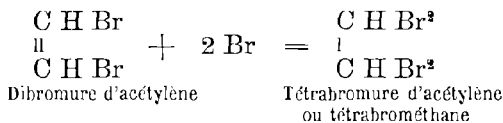
HYDROCARBURES $C^u H^{2u-2}$.

. SÉRIE DE L'ACÉTYLÈNE.

Les hydrocarbures qui composent cette série renferment 2 atomes de carbone, réunis par 3 atomicités (acétylène : $CH^3 \equiv CH^3$), ou 2 groupes de 2 atomes de carbone, réunis par une double atomicité (diallyle : $CH^2 = CH - CH^2 - CH^2 - CH = CH^2$). Comme les alkylènes, les acétylènes s'unissent directement par addition avec les corps halogènes et leurs acides hydrogénés. Ainsi, ils absorbent d'abord une molécule de brome, par exemple, en se transformant en composés semblables à ceux qui dérivent des éthylènes :

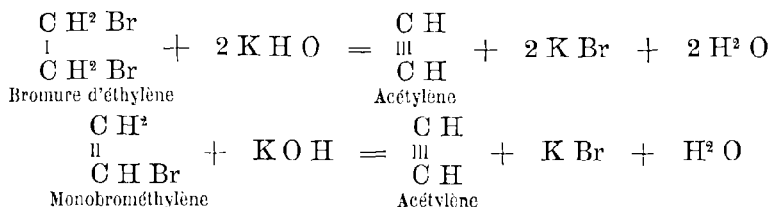


Ceux-ci peuvent s'adjoindre une nouvelle molécule de brome et les composés formés appartiennent alors au groupe des corps gras :



Quelques-uns des représentants du groupe : l'acétylène : $C^2 H^2$, l'allylène : $C^3 H^4$, et le crotonylène : $C^4 H^6$, se rencontrent dans le gaz d'éclairage et en général dans les produits de la distillation sèche des substances organiques riches en carbone.

On les prépare artificiellement en faisant réagir la potasse alcoolique sur les produits d'addition dibromés ou sur les produits de substitution monobromés des alkylènes :



Acétylène : C²H² ou C H ≡ C H. - - L'acétylène existe dans le gaz d'éclairage (0,06 %). Il se forme dans la combustion incomplète de beaucoup de substances organiques volatiles. C'est le seul hydrocarbure qui ait été obtenu par combinaison directe de ses éléments; Berthelot l'a préparé en faisant passer l'étincelle électrique dans une atmosphère d'hydrogène, à travers des électrodes en charbon. Il se produit encore quand on fait passer l'éthylène ou des vapeurs d'alcool ou d'éther à travers un tube chauffé au rouge, ou bien encore, par la combustion incomplète du gaz d'éclairage dans la lampe de Bunsen, etc.

L'acétylène est un gaz incolore, vénéneux, d'une odeur désagréable, que l'on perçoit aussitôt que la lampe de Bunsen s'allume par la partie inférieure. Pes. spéc. 0,91. Il se liquéfie à +1° et sous une pression de 48 atmosphères; il se dissout dans un égal volume d'eau à 18°; l'alcool absolu et l'acide acétique concentré en dissolvent 6 fois leur volume. La solution ammoniacale de chlorure cuivreux absorbe de grandes quantités d'acétylène, en formant un précipité rouge, très explosif : C²H².Cu²O, dont l'acide chlorhydrique sépare l'acétylène pur. Dans des conditions analogues, on peut obtenir un acétylure d'argent : C²H².Ag²O, au moyen d'une solution argentine ammoniacale.

Quand on chauffe l'acétylène dans une cornue jusqu'à ramollissement du verre, il se forme du benzol : C⁶H⁶; du styrol : C⁸H⁸; de la naphthaline : C¹⁰H⁸; du rétène : C¹⁸H¹⁸.

Au nombre des acétylènes connus se trouvent les suivants :

Allylène : C³H⁴ ou CH³ - C ≡ CH

Crotonylène (Diméthylacétylène?) C⁴H⁶ ou CH³ - C ≡ C. CH³

Valérylène : C⁵H⁸ ou (CH³)² - C - C = CH²

Diallyle : C⁶H¹⁰ ou CH² = CH - CH² - CH² - CH = CH²

Allylène : C³H⁴ ou CH³ - C ≡ CH. Il est gazeux comme le précédent, donne des précipités avec la solution ammoniacale de chlorure cuivreux et avec la solution argentine ammoniacale : C²H².Ag²O. On l'obtient en faisant réagir la potasse alcoolique sur le bromure de propylène, ou le sodium sur le chlorure d'acétone dichloré.

Crotonylène (Diméthylacétylène?) : C⁴H⁶ ou CH³ - C ≡ C - CH³. Il existe dans le gaz d'éclairage. C'est un liquide incolore qui entre en ébullition entre 20 et 25°.

Valérylène : C⁵H⁸ ou $\begin{array}{l} \text{C H}^3 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} = \text{C H}^2 \\ \diagup \\ \text{C H}^3 \end{array}$. Point d'ébullition : 45° environ.

Hexoylène : C⁶H¹⁰. Il a pour isomère le diallyle : C⁶H¹⁰ ou CH² = CH - CH² - CH² - CH = CH².

Conylène : C⁸H¹⁴. Il se retire de l'azoconydrine : C⁸H¹⁶N²O. Liquide bouillant à 126°.

Campholène : C⁹H¹⁶. Il se produit lorsqu'on chauffe à 200° du camphre avec de l'acide iodhydrique (point d'ébull. : 127°). Le campholène entre en ébullition à 135-140°.

Menthène : C¹⁰H¹⁸. C'est l'un des isomères de cette formule. On l'obtient en faisant réagir l'acide sulfurique ou le pentoxyde de phosphore : P²O⁵, sur le menthol : C¹⁰H²⁰O.

HYDROCARBURES $C^n H^{2n+1}$.

SÉRIE DU VALYLÈNE.

Valylène : $C^3 H^6$ ou $\begin{matrix} C H^3 \\ C H^2 // \end{matrix} C - C \equiv C H$. Liquide entrant en ébullition à 50° .

Hydrocarbure : $C^6 H^8$, isomère du diallylène, bouillant à $85,5^\circ$, rencontré par Dumas dans l'huile minérale italienne d'Amiano. Quelques hydrocarbures plus riches en carbone se rencontrent dans l'huile animale de Dippel.

HYDROCARBURES $C^n H^{2n-2}$.

SÉRIE DU DIPROPARGYLE.

Dipropargyle : $C^6 H^6$ ou $C H \equiv C - C H^2 - C H^2 - C \equiv C H$. On l'obtient en chauffant le tétrabromure de diallyle avec un grand excès de potasse. Liquide, incolore, mobile, d'une odeur pénétrante, bouillant à 85° . Il possède la même formule brute que le benzol, mais tandis que ce dernier, qui constitue une chaîne fermée, ne pourrait s'adjoindre au maximum que 6 atomes de corps halogènes, le dipropargyle, qui forme une chaîne ouverte, peut s'en adjoindre 8. On connaît en effet un octobromure de dipropargyle :

**DÉRIVÉS HALOGÉNÉS
DES HYDROCARBURES $C^n H^{2n+2}$.**

Monochlorméthane, Chlorure de méthyle : $C H^3 Cl$. C'est un gaz incolore d'une odeur éthérée, condensable à -22° , que l'on obtient en chauffant 1 p. d'alcool méthylique avec 2 p. de chlorure sodique et 3 p. d'acide sulfurique anglais; ou bien en faisant arriver de l'acide chlorhydrique sec dans une solution à peu près bouillante de 1 p. de chlorure de zinc et de 2 p. d'alcool méthylique.

On l'emploie à la préparation de la glace artificielle et pour obtenir certaines couleurs d'aniline.

Dichlorméthane, Dichlorure de méthylène, *Methylenum bichloratum*, *Methylenum chloratum* : $C H^2 Cl^2$. On le prépare en faisant réagir le chlore sur le diiodure de méthylène; le produit obtenu est agité avec une solution diluée de carbonate sodique, qui enlève l'iode mis en liberté, puis il est déshydraté par le chlorure calcique et rectifié. On recueille les portions qui passent entre $40-41^\circ$:



On l'obtient aussi en faisant réagir sur le chloroforme, l'hydrogène naissant, obtenu par le zinc et l'acide sulfurique. Le dichlorure de méthylène du commerce, préparé selon ce procédé, renferme, suivant Tromsdorff, une notable quantité de chloroforme.

Le dichlorure de méthylène est un liquide incolore, neutre, d'une odeur ressemblant à celle du chloroforme, qui brûle avec une flamme bordée de vert, et entre en ébullition à 40° ; pes. spéc. 1,351 à 15° . Il est presque insoluble dans l'eau, mais il se dissout bien dans l'alcool et l'éther. Il se décompose, comme le chloroforme, sous l'action de l'air et de la lumière; 1 % d'alcool favorise sa conservation.

Essai. — Le dichlorure de méthylène doit posséder la pes. spéc. et le point d'ébullition que nous avons indiqués ci-dessus. Il ne doit pas rougir le tournesol ni précipiter la solution de nitrate d'argent, ni décomposer la solution d'iodure potassique (voir chloroforme).

Le dichlorure de méthylène a été conseillé, en 1868, par Richardson, comme un anesthésique préférable au chloroforme; on l'emploie comme tel, ou mélangé d'éther. L'expérience n'a pas confirmé l'opinion de Richardson; on a même constaté plusieurs cas de mort, survenus par suite de l'anesthésie produite par ce composé.

Trichlorméthane. Chloroforme, CHCl_3 .

~~Trichlorure~~ Trichlorure de formyle.

Chloroformium.

Le chloroforme a été découvert, en 1831, en même temps par Liebig et Soubeiran; en 1834, Dumas détermina sa composition. Ce fut Simpson, d'Edimbourg, qui, en 1847, l'employa comme anesthésique.

Le chloroforme se produit lorsque le chlore réagit sur le méthane, le monochlorméthane, le dichlorméthane, l'alcool méthylique, et lorsqu'on soumet à la distillation un mélange de chlorure de chaux avec les alcools méthylique, éthylique, avec l'acétone, les acétates, l'essence de térébenthine et d'autres composés organiques. On l'obtient aussi en décomposant le chloral par les hydrates alcalins.

Le commerce fournit un chloroforme de l'alcool et un chloroforme du chloral. Ces deux produits sont identiques, à l'état de pureté.

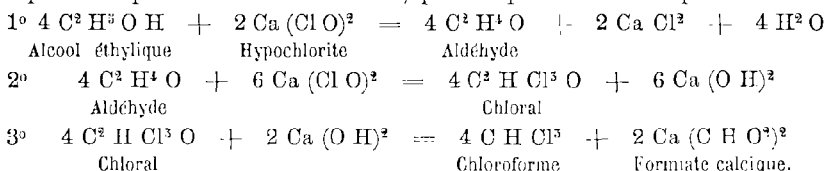
Préparation. — 1° Au moyen de l'alcool. On introduit dans une cornue ou dans un ballon pourvu d'un thermomètre, 100 g. de chlorure de chaux renfermant 25 % de chlore actif; on les mélange soigneusement avec 300 g. d'eau tiède, puis on ajoute 13 g. d'alcool à 0,830 pes. spéc., exempt de produits amyliques; on chauffe très modérément jusqu'à ce que le thermomètre marque 50° environ. Alors on diminue le feu peu à peu, enfin on le supprime entièrement et l'on abandonne l'appareil à lui-même. La température du contenu descend d'abord légèrement, mais, après 1/2 heure, elle commence à remonter. Aussitôt qu'elle atteint 55°, la distillation spontanée se manifeste. Lorsqu'elle se ralentit, on chauffe de nouveau l'appareil; on arrête l'opération lorsque l'on n'aperçoit plus de gouttes de chloroforme traverser la couche aqueuse qui occupe le récipient.

Le liquide distillé se sépare en deux couches, dont l'inférieure est constituée par du chloroforme impur (renfermant de l'eau, de l'alcool, du chlore, différents produits de substitution chlorés de l'alcool éthylique). On la sépare au moyen d'un entonnoir à robinet et on la purifie en la lavant plusieurs fois avec de l'eau, puis en l'agitant à différentes reprises avec de l'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce que cet acide reste incolore. Dans cette opération, les composés chlorés des éthanes sont décomposés par l'acide sulfurique, qui brunit ou noircit; le chloroforme n'est pas modifié par l'acide; on le sépare au moyen d'un entonnoir à décantation, puis on le lave à plusieurs reprises avec une solution diluée de carbonate sodique, pour le débarrasser de toute trace d'acide; enfin, on le déshydrate par le chlorure calcique fondu et on le rectifie.

Suivant Werner, le meilleur procédé de purification du chloroforme brut consiste à l'agiter, d'abord avec le 1/4 de son volume d'eau, à séparer l'eau, puis à le faire macérer, pendant 24 heures, avec du carbonate sodique entièrement déshydraté. On le rectifie ensuite, au bain-marie, en ne recueillant comme chloroforme pur que les produits qui passent entre 62° et 64°. Les portions qui

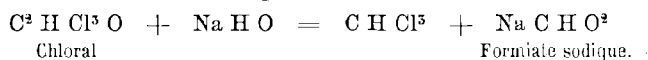
distillent au-dessus et au-dessous de cette température sont purifiés séparément et conservés pour l'usage externe ou pour servir à l'analyse.

Les phénomènes qui accompagnent la production du chloroforme peuvent être représentés par les formules suivantes, qui sont purement théoriques :



Ces réactions ne doivent être considérées que comme un *schemata*. Dans la pratique, on emploie toujours moins d'hypochlorite que n'en indiquent les formules ci-dessus; on n'obtient pas non plus la quantité de chloroforme qui y correspond. Il est certain qu'il se forme aux dépens de l'alcool des combinaisons chlorées qui s'échappent.

2^o Au moyen du chloral. — On traite le chloral purifié au moyen de l'acide sulfurique, par une solution à 15 % d'hydrate sodique; le chloral se décompose en chloroforme et en formiate sodique :



On purifie le chloroforme en l'agitant avec de l'acide sulfurique concentré et on le rectifie sur du chlorure calcique fondu.

Propriétés. — Le chloroforme pur constitue un liquide neutre, incolore, mobile, d'une odeur particulière éthérée, d'une saveur douceâtre, d'abord agréable, ensuite brûlante. Il entre en ébullition vers 62°; sa pes. spéc. est de 1,502 à la température de 15°. Lorsqu'il est pur, il se décompose très aisément à l'air et à la lumière en formant du chlore, de l'acide chlorhydrique, du chlorure de carbone : COCl^2 , du tétrachlorure de carbone, etc. Cette décomposition ne se produit pas lorsque le chloroforme est mélangé de 0,5 % d'alcool; aussi ne doit-on pas employer en médecine le chloroforme chimiquement pur, mais bien un chloroforme renfermant de 0,5—1 % d'alcool. Le chloroforme obtenu du chloral contient souvent de 1,5—2 % d'alcool. Ce chloroforme peut être exposé pendant plusieurs semaines à la lumière, sans subir de décomposition. Au contraire, un produit pur conservé pendant 15 jours, dans un endroit frais, entouré d'une enveloppe noircie, se montre déjà décomposé.

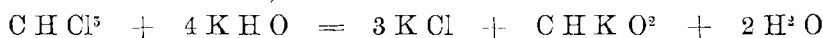
Le contenu du chloroforme en alcool influence sa pes. spéc. et son point d'ébullition d'une façon notable; ainsi, la pes. spéc. d'un chloroforme à 15,2°, est, suivant Biltz, de :

Pes. spéc.	Point d'ébullition.
1,4974 pour un contenu en alcool de $\frac{1}{4}$ % . .	61,3° — 61,9°
1,4936 " " $\frac{1}{2}$ " . .	61,07° — 61,8°
1,4851 " " 1 " . .	60,27° — 61,6°
1,4702 " " 2 " . .	59,00° — 61,2°

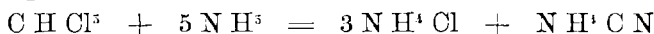
Le chloroforme s'enflamme difficilement; il est fort peu soluble

dans l'eau; cette dernière n'en dissout que $\frac{1}{200}$, en prenant une saveur douceâtre. Il se mêle en toute proportion à l'alcool, l'éther, le sulfide carbonique, les huiles grasses et les essences. A la température ordinaire, les acides sulfurique et nitrique concentrés ne l'attaquent pas. Sous l'influence de la chaleur, un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique anglais le transforme en nitro-chloroforme (chloropikrine) : CCl^3NO^2 , liquide oléagineux d'une pes. spéc. de 1,66, qui entre en ébullition à 112° . Le chlore, en contact avec le chloroforme, à la lumière solaire directe, le transforme en tétrachlorméthane (tétrachlorure de carbone) : CCl^4 .

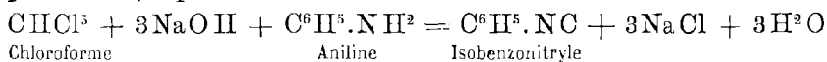
Le chloroforme dissout l'iode en se colorant en violet intense, et le brome en se colorant en brun jaune; il dissout aussi assez bien le soufre et le phosphore. L'hydrogène à l'état naissant transforme le chloroforme en dichlorméthane puis en monochlorméthane et finalement en méthane : CH^4 . Le potassium et le sodium, à la température ordinaire, sont sans action sur le chloroforme; mais la solution alcoolique d'hydrate potassique ou sodique le transforme, avec le concours de la chaleur, en chlorure et en formiate :



Chauffé avec la liqueur cuprico-alkaline de Fehling, le chloroforme réduit l'oxyde cuivreux, par suite de sa transformation en formiate. Chauffé à 180° , en tube fermé, avec de l'ammoniaque aqueuse ou alcoolique, le chloroforme est transformé en chlorure et en cyanure ammonique :



Lorsqu'on dissout une trace de chloroforme dans une solution alcoolique de soude et qu'on ajoute 1 goutte d'aniline ou d'une autre monamine primaire, puis que l'on chauffe modérément le mélange, il se forme un isonitryle, dont la présence est annoncée par une odeur pénétrante, repoussante :



Suivant Hoffmann, cette réaction permettrait de reconnaître 1 p. de chloroforme dans 5000—6000 p. d'alcool. On peut l'employer à distinguer le chloroforme de différents liquides analogues : chlorures d'éthylène, d'éthylidène, de méthylène. Le chloral, le bromoforme et l'iodoforme donnent également la réaction de l'isonitryle.

Lorsqu'on mélange le chloroforme avec un peu de thymol et d'hydrate potassique, la liqueur se colore en rouge violet; il est parfois nécessaire de chauffer (Vitali).

Le chloroforme doit être conservé à l'obscurité dans des flacons fermant hermétiquement.

Essai. — Le chloroforme doit donner la réaction de l'isonitryle dans les con-

ditions que nous avons indiquées ci-dessus. On imbibé de chloroforme un fragment de papier à filtrer replié plusieurs fois sur lui-même, et lorsque la plus grande partie du liquide s'est volatilisée, on respire le reste; le chloroforme pur possède jusqu'à la fin une odeur caractéristique, douceâtre, et laisse le papier sec et sans odeur. Le chloroforme impur dégage, dans ces conditions, une odeur ou bien irritante ou bien très désagréable, dont le papier reste imprégné. Un chloroforme semblable ne peut être employé comme anesthésique.

Le chloroforme doit se volatiliser entièrement dans un verre de montre, sans laisser de résidu solide ou oléagineux, d'une odeur désagréable; on arrose le verre de montre d'un peu d'acide sulfurique concentré et pur; il ne doit pas se produire de coloration jaune ou brune — absence de chlorures organiques étrangers —.

Le chloroforme doit avoir une pes. spéc. de 1,492—1,496, à la température de 15°. Une pes. spéc. moins considérable indique un contenu en alcool, supérieur à 0,5 %; une pes. spéc. trop élevée, une altération par le tétrachlorométhane. Le chloroforme doit entrer en ébullition entre 60° et 62°, à la pression normale de 760 mm.

On agite 2—3 c.c. de chloroforme avec 10—12 c.c. d'eau distillée et l'on recueille la couche aqueuse qui se sépare par le repos; ce liquide ne doit pas rougir le papier bleu de tournesol et ne doit pas se troubler lorsqu'on l'additionne de quelques gouttes de solution diluée de nitrate argentique. On peut opérer cet essai en mélangeant 5 gouttes de solution de nitrate d'argent avec 5 c.c. d'alcool, puis en ajoutant au liquide limpide 1 c.c. de chloroforme. Les plus petites traces d'acide chlorhydrique sont décelées par un trouble qui se manifeste dans le mélange.

On fait tomber quelques gouttes de chloroforme dans une solution aqueuse (1 : 20) d'iodure potassique (ne renfermant pas d'iodate) et l'on agite le mélange. En présence de chlore libre, l'iode est mis en liberté et colore le chloroforme en violet.

On introduit dans un tube à réaction 1—2 c.c. de chloroforme, quelques gouttes d'eau et un fragment d'hydrate potassique, puis on chauffe à l'ébullition: le mélange doit rester incolore; il devient jaune ou brun en présence d'aldéhyde.

On agite fortement le chloroforme avec un égal volume d'acide sulfurique concentré, pur, et l'on abandonne au repos; après 24 heures, les 2 couches liquides qui se sont séparées doivent être restées incolores; une coloration jaune ou brune ou rougeâtre indique la présence de combinaisons organiques chlorées (chlorure d'éthylidène, éthanes chlorés, combinaisons amyliques chlorées).

Suivant Werner, les suites parfois dangereuses de l'anesthésie par le chloroforme seraient dues en partie à son altération par des produits amyliques, provenant de l'alcool employé à sa préparation.

L'essai, au point de vue d'un contenu en alcool, est devenu inutile, depuis qu'il a été constaté qu'un peu d'alcool était indispensable à la conservation du chloroforme. Au point de vue chimique, cet essai est nécessaire. On peut rechercher l'alcool en agitant le chloroforme avec un égal volume d'eau. Celle-ci lui enlève l'alcool; on décante la couche aqueuse, puis on y introduit un tout petit fragment de fuchsine. La fuchsine est insoluble dans l'eau; mais en présence de traces d'alcool, elle colore la liqueur en rose. On peut encore agiter le chloroforme avec un égal volume d'eau, puis ajouter directement au mélange le granule de fuchsine; les 2 couches se colorent lorsque le chloroforme renferme de l'alcool. Il est à remarquer que cette réaction est excessivement sensible; aussi doit-on lui préférer la suivante, qui répond aux exigences chimiques :

On agite le chloroforme avec de l'eau, on sépare cette eau par filtration, puis on la chauffe avec un peu de dichromate potassique et d'acide sulfurique. En présence d'alcool, il se produit une coloration verte.

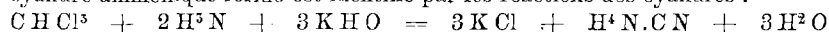
Pour déceler un contenu en eau, on ajoute au chloroforme quelques gouttes

d'huile de paraffine et l'on agite; lorsqu'il renferme les plus petites traces d'eau, la liqueur est trouble. Un chloroforme entièrement anhydre donne, avec l'huile de paraffine, une solution limpide (Crismer).

Usages. — A l'intérieur, le chloroforme possède une action analogue à celle de l'éther et de l'alcool; on le retrouve dans les urines, parfois non modifié, généralement transformé en acides formique et chlorhydrique. On le donne à la dose de 5—20 gouttes, quelques fois par jour, en solution alcoolique, ou émulsionné dans un mucilage, contre les coliques de toute espèce, le mal de mer, le *delirium tremens*, le choléra, etc. Une dose de 2 g. doit être considérée comme très forte et ne doit pas être dépassée sans indication expresse du médecin. Le chloroforme est un excellent correctif du goût; quelques gouttes suffisent à masquer les saveurs les plus amères.

A l'extérieur, on l'emploie en frictions et surtout comme anesthésique, dans les opérations chirurgicales.

Pour déceler le chloroforme dans une substance, on divise cette dernière et on la soumet à la distillation, au bain-marie, après l'avoir additionnée d'un peu d'acide phosphorique et de 1—2 c.c. d'alcool. On refroidit soigneusement le récipient et l'on recueille le liquide alcoolique distillé qui renferme le chloroforme en solution. Une partie de ce liquide est réservée comme pièce de conviction; la 2^{me} sert à produire la réaction de l'isonitryle; la 3^{me} est employée à la transformation du chloroforme en cyanure ammonique. On la traite par un peu de chlorure ammonique et de solution alcoolique d'hydrate potassique et l'on chauffe le mélange pendant quelque temps, au bain-marie, à une température très modérée. Pour éviter toute cause de perte, il est préférable de fermer le tube au chalumeau et de le chauffer ensuite quelques heures au bain-marie. Le cyanure ammonique formé est identifié par les réactions des cyanures :



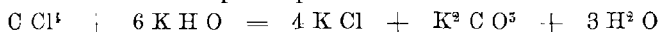
Tétrachlorméthane, tétrachlorure de carbone, CCl_4 .

Le tétrachlorure de carbone, découvert par Regnault, en 1839, s'obtient par la réaction du chlore gazeux sur le chloroforme. L'opération s'accomplit dans un ballon que l'on surmonte d'un réfrigérant ascendant. On place l'appareil sur un bain-marie que l'on chauffe à la température d'ébullition du chloroforme et on l'expose, pendant la durée de la réaction, aux rayons directs du soleil.

On arrête l'opération lorsqu'il ne se dégage plus de vapeurs d'acide chlorhydrique à l'extrémité supérieure du réfrigérant. Le produit est lavé plusieurs fois au moyen d'une solution (1 : 100) de carbonate sodique, puis déshydraté par le chlorure calcique et enfin rectifié à la température de 77—78° :



Le tétrachlorméthane est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, d'une odeur éthérée; il entre en ébullition à 77—78° et se prend, à —25°, en une masse cristalline. Pes. spéc. 1,599 à 15°. La solution alcoolique de potasse le transforme en chlorure et en carbonate potassique :



L'hydrogène naissant lui enlève 1—2—3 atomes de chlore et peut même le transformer en méthane.

Le tétrachlorméthane a été conseillé par des médecins anglais, comme anesthésique; il est peu employé.

Tribrom-méthane. Bromoforme, C H Br_3 .

Bromoformium, formylum tribromatum.

Le bromoforme a été découvert par Loewig, en 1832.

On le rencontre parfois dans le brome du commerce. Il se produit lorsqu'on fait réagir le brome sur les acides citrique et malique, sur les substances albuminoïdes, ainsi que sur différents composés organiques, riches en carbone.

Préparation. — On refroidit, aussi complètement que possible, une solution de 1 p. de soude caustique dans 1 p. d'alcool méthylique, puis on l'additionne d'une quantité de brome suffisante pour qu'elle prenne une coloration jaunâtre persistante. Après quelque temps, on recueille le bromoforme qui s'est séparé, on le lave plusieurs fois avec une solution (1 : 100) de carbonate sodique, on le déshydrate sur du chlorure calcique, puis on le rectifie en recueillant les produits qui passent à 149—150°.

On prépare aussi le bromoforme en traitant le bromal par la potasse caustique en solution. Il se forme du bromoforme et du formiate potassique.

Propriétés. — Le bromoforme constitue un liquide incolore, d'une odeur de chloroforme, d'une saveur douceâtre, entrant en ébullition à 149—150°, possédant, à 14,5° une pes. spéc. de 2,775; à —9°, il se prend en une masse cristalline. Il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans l'alcool et dans l'éther.

A la lumière, il subit les mêmes altérations que le chloroforme; comme ce dernier, il se conserve beaucoup mieux quand on l'additionne de 1 % d'alcool.

Il a été employé comme anesthésique. Suivant Rabuteau, il présenterait sur le chloroforme l'avantage de moins prolonger la narcose. On le soumet aux mêmes essais que le chloroforme.

Triiodméthane. Iodoforme, C H I_3 .

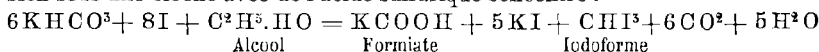
Iodoformium, formylum triiodatum.

L'iodoforme a été découvert par Sérullas en 1822; Dumas, en 1834, détermina sa composition. Les modes de préparation de l'iodoforme médicinal ont été indiqués par Filhol et Bouchardat.

L'iodoforme prend naissance par l'action de l'iode sur l'alcool éthylique, en présence des bases ou des carbonates alcalins. L'acétone, l'aldéhyde, l'amylène, le benzol, l'alcool butylique, l'alcool caprylique, la dulcine, l'éther acétique, les hydrates de carbone, les gommes, les acides lactique, méconique, quinique, quelques essences (essence de térébenthine), les substances albuminoïdes, donnent aussi de l'iodoforme, dans les mêmes conditions. Les composés suivants n'en forment pas : alcool méthylique, chloroforme, chlorure d'éthylène, hydrate de chloral, alcool amylique, acides acétique, formique, tartrique, malique, succinique, butyrique, benzoïque, salicylique,

urique, mucique, cinnamique, ainsi que les acides valérianique et oxalique.

Préparation. — (Bouchardat.) On introduit dans une cornue, qui est suivie d'une allonge et d'un récipient, et dans laquelle se trouvent déjà 100 p. d'iode, un mélange de 100 p. de bicarbonate potassique, 1200 p. d'eau distillée et 250 p. d'alcool. On chauffe graduellement au bain-marie, jusqu'à la température de 80°; lorsque la coloration jaune est disparue, on ajoute de l'iode par petites portions jusqu'à coloration jaune persistante. On laisse alors refroidir, à la température de 40°, on reverse dans la cornue le peu de liquide qui a distillé et l'on ajoute une très petite quantité de solution d'hydrate potassique, jusqu'à ce que la décoloration se produise, pas au delà. On abandonne la cornue au repos, à la température moyenne, pendant 1 jour environ; après ce temps, on rassemble le précipité dans un entonnoir, dont la douille est obstruée par un tampon de verre filé, et on le lave à l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau de lavage ne trouble plus la solution de nitrate d'argent. On dessèche finalement les cristaux à la température ordinaire, entre des feuilles de papier à filtrer, ou bien sous une cloche avec de l'acide sulfurique concentré :



Par ce procédé, on ne retire sous forme d'iodoforme qu'environ 30 % de la quantité d'iode employée. Les autres 70 % restent en solution, sous forme d'iode et d'iodate potassique. On évapore à siccité la solution mère; on la mélange de $\frac{1}{10}$ de son poids de charbon de bois en poudre, et on la projette par petites portions dans un creuset de fer chauffé au rouge sombre. On laisse refroidir le résidu de cette opération, puis on l'extrait par l'alcool étendu et l'on fait cristalliser. Les cristaux recueillis sont employés comme iode potassique.

On obtient un rendement plus considérable en iodoforme, par le procédé de Filhol. On opère comme il est dit ci-dessus, au moyen de 2 p. de carbonate sodique cristallisé, 10 p. d'eau, 1 p. d'alcool à 91 % et 1 p. d'iode. L'iodoforme est recueilli après 12 heures, lavé, etc. Quant aux eaux-mères, on y ajoute une quantité de carbonate sodique et d'alcool égale à la première. On chauffe au bain-marie, à la température de 60 - 80°, et l'on fait passer dans la liqueur un courant lent de chlore, aussi longtemps qu'il se produit au contact du gaz, une coloration jaune, d'iode, qui disparaît par l'agitation.

Le rendement en iodoforme serait ici de 50—70 %; les eaux-mères sont traitées comme dans le premier procédé; elles fournissent de l'iodure sodique.

Propriétés. — L'iodoforme cristallise en petites tables hexagonales, jaunes ou en étoiles à 6 rayons, entières, ou découpées en barbes de plume, suivant la température et la concentration des solutions dans lesquelles il s'est formé. Nous avons réuni dans la fig. 27, les formes principales que présente l'iodoforme sous le microscope. L'iodoforme possède une odeur très persistante, une pes. spéc. de 2,0 environ; par évaporation spontanée de sa solution dans l'éther,

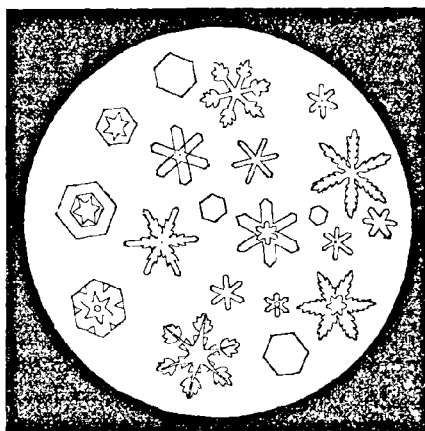


Fig. 27.

on l'obtient en grands cristaux hexagonaux. L'iodoforme est pour ainsi dire insoluble dans l'eau (1:14000); il se dissout dans 75 p. d'alcool froid à 90 °/, dans 10 p. d'alcool bouillant, dans 5—6 p. d'éther; il est également soluble dans le chloroforme, le sulfure de carbone, les huiles grasses et les essences. Il entre en fusion à 119°, mais il se volatilise facilement avec la vapeur d'eau. Lorsqu'on le chauffe rapidement, il se décompose en mettant de l'iode en liberté et en dégageant de l'acide iodhydrique, etc. La solution aqueuse d'hydrate potassique est sans action sur l'iodoforme. Lorsqu'on le chauffe avec une solution alcoolique de potasse, l'iodoforme donne de l'iodure de méthylène, de l'iodure potassique et de l'oxygène :



Le chlore sec le transforme en tétrachlorméthane : CCl_4 , en acide chlorhydrique et en chlorure d'iode; le brome donne d'abord du bromiodoforme : CHIBr_2 , puis du bromoforme.

Le chloriodoforme : CHICl_2 , se produit lorsqu'on distille l'iodoforme avec du chlorure mercurieux, du chlorure de plomb ou du pentachlorure de phosphore.

Essai. — L'iodoforme doit posséder les propriétés physiques et organoleptiques que nous avons énumérées ci-dessus. Il doit être entièrement volatil sur la lame de platine, entrer en fusion à 119°, être entièrement soluble dans 70 p. d'alcool absolu et dans 5—6 p. d'éther.

On agite l'iodoforme avec de l'eau distillée froide et l'on filtre; le liquide filtré ne doit être modifié ni par la solution de nitrate d'argent — absence d'iodure et de formiate — ni par la solution de nitrate barytique — absence de carbonate alcalin —.

On peut opérer cet essai, en traitant le liquide aqueux filtré par une solution alcoolique de nitrate argentique. On abandonne au repos pendant 24 heures. Après ce temps, il peut s'être formé un léger précipité grisâtre pâle, mais on ne doit pas obtenir de dépôt noir d'argent réduit.

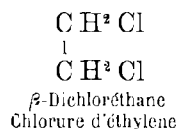
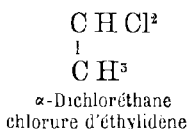
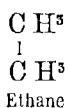
Pour reconnaître une falsification par l'acide picrique, qui possède le même point de fusion que l'iodoforme et se dissout comme lui dans l'alcool et l'éther, on ajoute au liquide aqueux avec lequel l'iodoforme a été agité, une petite quantité de solution de cyanure potassique; le liquide ne doit pas être coloré en rouge après 10 minutes (isopurpurate potassique).

Usages. — A l'intérieur, au lieu d'iode, à la dose de 0,05—0,1—0,15 g. plusieurs fois par jour dans un mélange éthéré ou en pilules. Dose maxima (pharm. germ.) : 0,2 g.; en un jour : 1 g.

A l'extérieur, l'iodoforme est très employé comme antiseptique en remplacement du phénol.

L'éthane, de même que le méthane, forme des produits de substitution, dans lesquels tous les atomes d'hydrogène peuvent être successivement remplacés par un nombre correspondant d'atomes de corps halogènes. Lorsque la substitution porte sur 2 atomes au moins, il peut se former deux combinaisons isomériques, suivant la position

occupée par les 2 atomes du corps halogène. Dans l'une de ces combinaisons, les 2 atomes d'hydrogène substitués sont unis au même atome de carbone; dans l'autre, les atomes substitués sont reliés chacun à un atome de carbone différent. Ainsi :



Le radical biatomique $\begin{array}{c} \text{C H} \\ | \\ \text{C H}^3 \end{array}$ a reçu le nom d'éthylidène; le radical

isomère $\begin{array}{c} \text{C H}^2 \\ | \\ \text{C H}^2 \end{array}$ celui d'éthylène.

On désigne aussi les combinaisons des deux séries sous le nom de di-, tri-, tétrachloréthane, que l'on fait précéder de la lettre α , pour les composés de la série de l'éthylidène, et de la lettre β , pour ceux de la série de l'éthylène. Le tableau suivant donne, parallèlement, les composés chlorés de l'éthylène et ceux de l'éthylidène. Comme on le comprendra facilement, le 1^{er} terme, le chlorure d'éthyle, ne peut exister que sous une seule forme; il en est de même du pentachloréthane et de l'hexachloréthane :

Combinaisons éthylidéniques obtenues par la chloruration directe de l'éthane.	Combinaisons éthyléniques obtenues par la chloruration de l'éthylène.
Monochloréthane. Chlorure d'éthyle : $\text{CH}^3\text{—CH}^2\text{Cl}$. Point d'ébull., 12°	
α -Dichloréthane. Chlorure d'éthylidène : $\text{CH Cl}^2\text{—CH}^3$. Point d'ébull., 58,5°	β -Dichloréthane. Chlorure d'éthylène : $\text{C H}^2 \text{ Cl—C H}^2 \text{ Cl}$. Point d'ébull., 85°
α -Trichloréthane. Chlorure de dichloréthylidène : $\text{C Cl}^3\text{—CH}^3$. Point d'ébull., 75°	β -Trichloréthane. Chlorure de dichloréthylène : $\text{CH Cl}^2\text{—CH}^2 \text{ Cl}$. Point d'ébull. 115°
α -Tétrachloréthane. Dichlorure de dichloréthylidène : $\text{C Cl}^3\text{—CH}^2 \text{ Cl}$. Point d'ébull., 127,5°	β -Tétrachloréthane. Dichlorure de dichloréthylène : $\text{CH Cl}^2\text{—CH Cl}^2$. Point d'ébull. 147°
Pentachloréthane : $\text{C Cl}^5\text{—CH Cl}^2$. Point d'ébullition, 158°	
Hexachloréthane : $\text{C Cl}^5\text{—C Cl}^3$. " 182—183°	

Ether anesthésique.

Ether anesthésique de Wiggers, d'Aran, de Mialhe.

Æther anæstheticus.

Ce produit renferme principalement du chlorure d'éthyle, du α -trichloréthane, du α -tétrachloréthane, du pentachloréthane, parfois aussi de l'hexachloréthane. C'est un liquide incolore, d'une saveur et d'une odeur assez semblables à celles du chloroforme. Pes. spéc. 1,55—1,6. Point d'ébullition 110—140°. L'air et la lumière le décomposent aisément.

On l'obtient en faisant réagir pendant longtemps, le chlore sur le monochloréthane (chlorure d'éthyle), ou sur le chlorure d'éthylidène.

Wiggers le fait préparer de la façon suivante : on mélange 10 p. d'alcool à 90 %, et 20 p. d'acide sulfurique concentré ; après une semaine, on ajoute 12 p. de chlorure sodique finement pulvérisé et l'on distille à une chaleur modérée. Le chlorure d'éthyle qui se dégage est dirigé dans un mélange de 22 p. de chlorure sodique, 18 p. de peroxyde de manganèse, 50 p. d'acide sulfurique concentré et 25 p. d'eau. Lorsque le dégagement de chlorure d'éthyle est terminé, on distille le mélange chloré et l'on condense les vapeurs au moyen d'un réfrigérant de Liebig. On recueille la couche de liquide qui occupe le fond du récipient, on la lave à l'eau, puis on la place dans un vase élevé et étroit ; on la recouvre d'une petite couche d'eau, puis on fait arriver du chlore, lentement, pendant plusieurs jours, à la partie inférieure du vase. Pendant les premières heures, on opère à la lumière du jour ; ensuite, on opère à l'obscurité. Lorsque le chlore n'est plus absorbé, on lave le produit à l'eau d'abord, puis au moyen d'une solution diluée de carbonate sodique, enfin, une seconde fois, au moyen d'eau. En refroidissant le liquide par de la glace, on provoque la séparation de petites quantités d'hexachloréthane. On filtre à travers une mèche de coton.

Usages. — L'éther anesthésique est un bon agent d'anesthésie locale.

Monobrométhane, Bromure d'éthyle, *Æthylum bromatum* : C^2H^5Br . On le prépare en introduisant 6 p. de brome dans un mélange refroidi de 1 p. de phosphore amorphe et 6 p. d'alcool éthylique absolu. On laisse reposer le mélange pendant 24 heures, puis on le distille au bain-marie en refroidissant soigneusement le récipient. On agite le liquide distillé avec une solution de carbonate sodique (1:100), puis on sépare le bromure d'éthyle de la liqueur aqueuse qui le surnage ; on le déshydrate par le chlorure calcique fondu, et on le rectifie au bain-marie.

Le monobrométhane forme un liquide incolore, d'une odeur éthérée, d'une pes. spéc. de 1,418, qui entre en ébullition vers 39°. Il est soluble dans l'alcool et l'éther. Sous l'influence de la lumière et de l'air, il se colore en jaune, en mettant du brome en liberté ; pour fixer ce brome, on peut placer dans le flacon une feuille d'argent. En tout cas, on doit conserver le bromure d'éthyle à l'abri de la lumière.

Usages. — Comme anesthésique (Richardson) et comme hypnotique dans l'asthme, les maladies nerveuses.

Moniodéthane, Iodure d'éthyle, *Æthylum iodatum* : CH^3I . On peut obtenir l'iode d'éthyle, de la même façon que le bromure, au moyen de 1 p. de phosphore amorphe, 5 p. d'alcool éthylique absolu et 10 p. d'iode.

On le prépare facilement en introduisant dans un matras muni d'un tube droit qui sert de réfrigérant ascendant, une couche d'huile de paraffine et 13 p. de phosphore ordinaire ; on fait arriver par petites portions 160 p. d'iode, puis 60 p. d'alcool, également par petites quantités ; il se produit une vive réaction ;

Iodure d'éthyle distille et retombe dans l'appareil. Lorsque l'action se ralentit, on chauffe pendant quelques minutes au bain de sable, jusqu'à ce que la liqueur perde sa couleur et devienne jaunâtre. On soumet alors le liquide à la distillation en chauffant vers la fin jusque 110°. Cette température est nécessaire pour distiller les dernières traces d'iodure d'éthyle. Le rendement est considérable; il peut atteindre 93 % de la quantité indiquée par la théorie (Crismer).

L'iodure d'éthyle est un liquide limpide, incolore, neutre, d'une odeur éthérée, d'une pes. spéc. de 1,944 à 15°, entrant en ébullition à 71,5°. On doit le conserver, comme le précédent, en contact avec une feuille d'argent. On l'a donné à la dose de 0,3—0,6—1 g. à l'intérieur, dans le rhumatisme chronique, la scrofuleuse, la syphilis secondaire, dans la phtisie et les bronchites chroniques; à l'extérieur, en pommades.

C'est la préparation qui répand le plus tôt l'iode dans tout l'organisme: 20 inspirations permettent de retrouver l'iode dans l'urine, un quart d'heure après l'inhalation.

DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DES HYDROCARBURES CⁿH²ⁿ.

Ainsi que nous l'avons vu ci-dessus, les hydrocarbures de la série: CⁿH²ⁿ (alkylènes, oléfines), lorsqu'on les traite par les corps halogènes, fournissent des composés d'addition; 2 atomes du corps halogène s'introduisent dans la combinaison, et la double atomicité qui réunissait les 2 atomes de carbone est réduite à une atomicité simple. Les combinaisons ainsi obtenues sont en général isomères des produits disubstitués formés par les éthanes; dans un certain nombre de cas, les produits sont identiques.

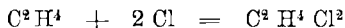
Chlorure d'éthylène. β -Dichloréthane : $\begin{matrix} \text{CH}^2\text{Cl} \\ | \\ \text{CH}^2\text{Cl} \end{matrix}$

Liqueur des Hollandais.

Æthylum chloratum, liquor hollandicus.

Il a été découvert, en 1795, par quatre chimistes hollandais.

On l'obtient en faisant arriver dans un ballon à 3 tubulures, volumes égaux de chlore et d'éthylène. Le chlorure d'éthylène qui se forme s'écoule en gouttelettes par la tubulure inférieure; on le lave au moyen d'une solution de carbonate sodique (1: 100), on l'agit avec de l'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce que ce dernier ne se colore plus, enfin on le rectifie en recueillant les vapeurs qui passent entre 84 et 86° :



Le chlorure d'éthylène est un liquide incolore, d'une odeur et d'une saveur de chloroforme, qui entre en ébullition à 85°. Pes. spéc. 1,271 à 0°; 1,254 à 15°.

Lorsqu'on le chauffe avec une solution alcoolique d'hydrate potassique, il se transforme en monochloréthylène ou chlorure de vinyle: C²H³Cl, gaz incolore, d'une odeur d'ail.

Le chlorure d'éthylène doit posséder le point d'ébullition et la pes. spéc. indiqués ci-dessus, il doit être neutre, entièrement volatil et ne pas être altéré par le chloroforme. Agité avec de l'acide sulfurique concentré, il ne doit lui communiquer une coloration brun pâle qu'après plusieurs heures.

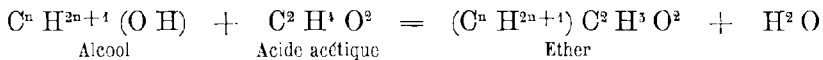
On a employé le chlorure d'éthylène comme agent d'anesthésie locale. Intérieurement, comme le chloroforme, à la dose de 5- 10—15 gouttes (en dilution), 3—4 fois par jour; à l'extérieur, contre le rhumatisme articulaire.

Le bromure d'éthylène : $\text{CH}^2\text{Br}-\text{CH}^2\text{Br}$, est un liquide incolore, entrant en ébullition à 131° .

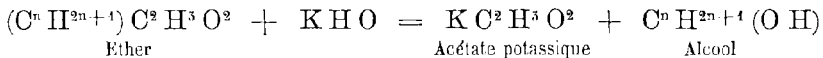
L'iodure d'éthylène : $\text{CH}^2\text{I}-\text{CH}^2\text{I}$, forme des cristaux incolores, qui entrent en fusion à 73° et se décomposent à une température un peu supérieure.

ALCOOLS.

Les alcools représentent les hydrates de la chimie inorganique. On doit les considérer comme des hydrocarbures dans lesquels 1 ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par un nombre correspondant de groupes hydroxyliques (hydroxyles) : OH. Ces composés sont doués de la propriété commune d'échanger facilement l'atome d'hydrogène de l'hydroxyle contre un radical acide, de manière à former des combinaisons salines auxquelles on a donné le nom d'éthers :



Lorsqu'on les traite par les bases alcalines, les éthers ainsi formés se décomposent en régénérant l'alcool :

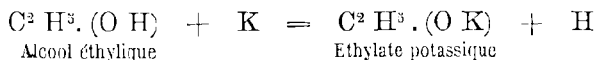


Suivant le nombre de groupes hydroxyles qu'ils renferment, on divise les alcools en monoacides ou monoatomiques, en diacides ou diatomiques, en triacides ou triatomiques, etc. :

- $\text{C}^2 \text{H}^5. \text{OH}$ Alcool éthylique (alcool monoatomique).
- $\text{C}^2 \text{H}^4. (\text{OH})^2$ Glycol éthylénique (alcool diatomique).
- $\text{C}^3 \text{H}^5. (\text{OH})^3$ Glycérine (alcool triatomique).
- $\text{C}^4 \text{H}^6. (\text{OH})^4$ Erythrite (alcool tétratomique).
- $\text{C}^6 \text{H}^7. (\text{OH})^5$ Quercite (alcool pentatomique).
- $\text{C}^6 \text{H}^8. (\text{OH})^6$ Mannite (alcool hexatomique).

Les restes d'hydrocarbures qui sont unis aux hydroxyles dans les alcools, constituent des radicaux alcooliques mono—, bi—, polyatomiques, suivant qu'ils sont unis à 1—2 ou à plusieurs hydroxyles, c'est-à-dire, suivant qu'ils entrent dans la constitution d'un alcool, mono—, bi—, ou polyatomique.

De même que les alcools peuvent échanger les atomes d'hydrogène de leurs hydroxyles contre des radicaux acides, ils peuvent aussi les échanger contre un nombre correspondant d'atomes de certains métaux, notamment des métaux alcalins :

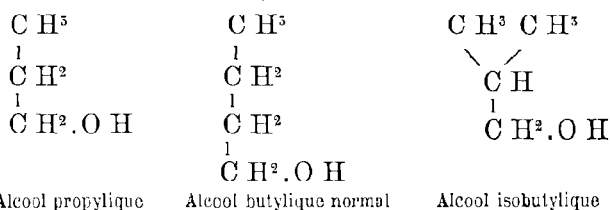


ALCOOLS MONOATOMIQUES, $C^n H^{2n+1} (OH)$.

Les alcools monoatomiques, que l'on nomme aussi carbinols, répondent à la formule générale : $C^n H^{2n+1} OH$, n pouvant être remplacé par les nombres compris entre 1 et 30.

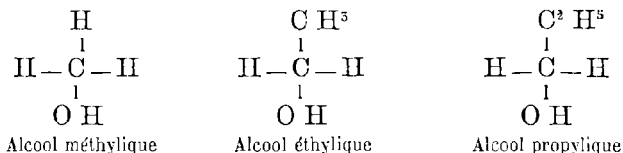
Suivant la position occupée par le groupe hydroxylique, on distingue les alcools en alcools monoatomiques primaires, secondaires et tertiaires.

1° Dans les alcools primaires, le groupe hydroxyle est uni à un atome de carbone terminal, c'est-à-dire à un atome de carbone relié à un seul atome du même élément :

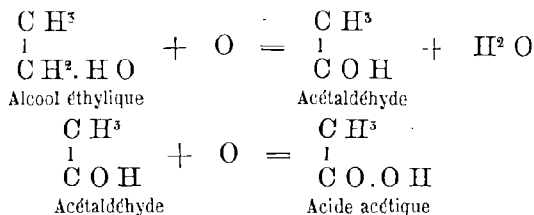


L'atome de carbone auquel est uni le groupe hydroxyle peut être considéré comme formant le groupe terminal : $H - \underset{\substack{| \\ OH}}{C} - H = C H^2 . O H$;

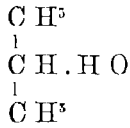
suivant cette hypothèse, les alcools primaires seraient constitués de la façon suivante :



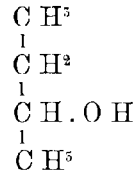
Par oxydation, les alcools primaires fournissent d'abord un aldéhyde, puis, l'oxydation se continuant, un acide monobasique, qui contient le même nombre d'atomes de carbone que l'alcool dont il dérive. Le groupe alcoolique : $C H^2 . O H$, se transforme d'abord en COH , ensuite en $CO.OH$:



2° Dans les alcools secondaires, le groupe hydroxyle : HO est uni à un atome de carbone secondaire, c'est-à-dire à un atome de carbone, réuni à deux autres atomes du même élément :



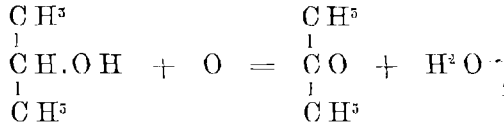
Alcool propylique secondaire



Alcool butylique secondaire

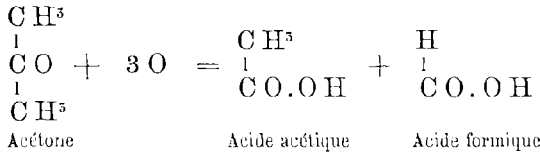
Les alcools secondaires renferment l'hydroxyle sous la forme du groupe : $\text{C H} \cdot \text{O H}$ ou $\text{H} - \underset{\text{1}}{\overset{\text{1}}{\text{C}}} - \text{O H}$.

Par oxydation, les alcools secondaires changent leur groupe : $\text{C H} \cdot \text{O H}$ en C O , en se transformant en acétones ou cétones. Par une oxydation ultérieure, les acétones se transforment en acides renfermant moins d'atomes de carbone.



Alcool propylique secondaire

Acétone

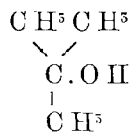


Acétone

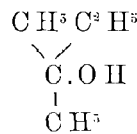
Acide acétique

Acide formique

3° Les alcools tertiaires renferment le groupe hydroxyle uni à un atome de carbone tertiaire, c'est-à-dire qui est déjà réuni à 3 autres atomes de carbone :



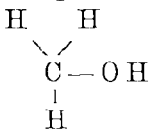
Alcool butylique tertiaire



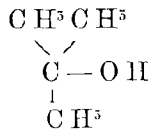
Alcool amylique tertiaire

Ils renferment l'hydroxyle sous forme du groupe $\text{C} \cdot \text{O H}$ ou $-\underset{\text{1}}{\overset{\text{1}}{\text{C}}}-\text{O H}$

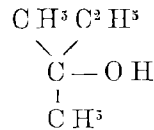
On peut les considérer comme constitués par l'alcool méthylique, dont trois atomes d'hydrogène seraient remplacés par des radicaux alcooliques monoatomiques :



Alcool méthylique



Alcool butylique tertiaire



Alcool amylique tertiaire

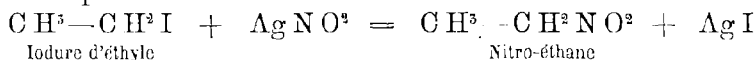
Par oxydation, les alcools tertiaires se transforment en acides d'un

contenu moindre en atomes de carbone, sans donner au préalable d'aldéhyde ni d'acétone. Ainsi l'alcool butylique tertiaire donne, par oxydation, des acides acétique, carbonique, formique, etc.

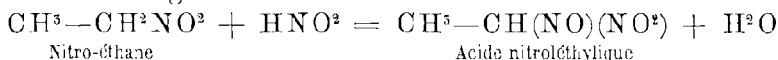
Les alcools primaires, secondaires et tertiaires se distinguent essentiellement les uns des autres par leurs produits d'oxydation. On peut encore les caractériser en les transformant en iodures par l'action de l'iode et du phosphore et en distillant ensuite 0,3—0,5 g. de l'iodure obtenu, avec 2 p. de nitrite d'argent.

On recueille le liquide distillé et on l'agite avec une solution de nitrite potassique dans une lessive concentrée de potasse, puis on ajoute, goutte à goutte, de l'acide sulfurique dilué. Une coloration rouge indique un alcool primaire, une coloration bleue, un alcool secondaire; un alcool tertiaire ne donnera pas de coloration.

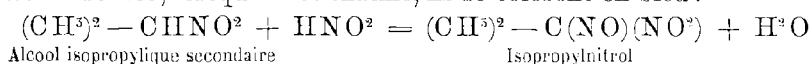
Lorsqu'on distille les iodures des radicaux alcooliques primaires et secondaires avec le nitrite d'argent, il se forme des nitrocarbures de la formule : $C^nH^{2n+1}.NO^2$; les alcools tertiaires n'en donnent pas :



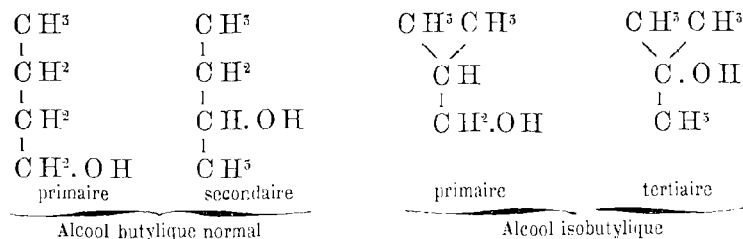
Sous l'influence de l'acide nitreux à l'état naissant, les nitrocarbures primaires et secondaires donnent des nitrols. Les nitrols des nitrocarbures primaires possèdent des propriétés acides et se colorent en rouge sous l'influence des alcalis :



Les nitrols formés par les alcools secondaires sont des combinaisons indifférentes; lorsqu'on les chauffe, ils se colorent en bleu :



Les alcools normaux, de même que les hydrocarbures normaux, ont leurs atomes de carbone disposés en une chaîne simple; les alcools qui dérivent d'hydrocarbures à chaînes latérales se désignent sous le nom de isoalcools :

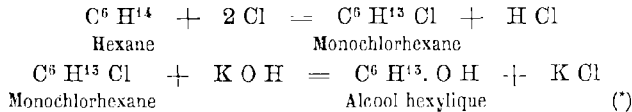


État naturel. — Les premiers termes de la série des alcools monoatomiques (alcools méthylique et éthylique) se rencontrent dans quelques plantes; d'autres alcools existent dans les végétaux et dans

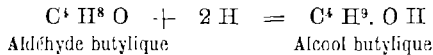
les animaux, à l'état d'éthers. Certains d'entre eux accompagnent l'alcool éthylique de fermentation.

Préparation. — On prépare artificiellement les alcools de différentes façons :

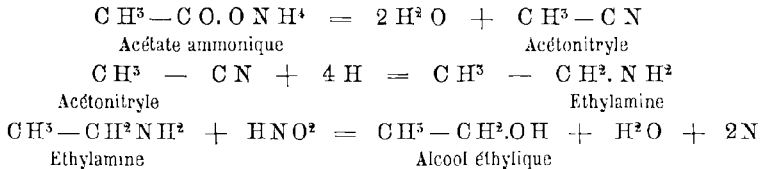
1° En transformant les hydrocarbures de la série du méthane en produits de substitution monochlorés, que l'on traite ensuite par l'hydrate potassique :



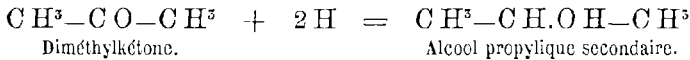
2° Par l'action de l'hydrogène naissant sur les aldéhydes :



3° En traitant le sel ammonique de l'acide monobasique correspondant par l'anhydride phosphorique. Il se forme un nitryle que l'hydrogène naissant transforme en monamine primaire, et cette dernière, traitée par l'acide nitreux, donne un alcool primaire :



4° On obtient les alcools secondaires en traitant par l'hydrogène naissant, les acétones qui possèdent le même nombre d'atomes de carbone.



Les alcools monoatomiques, dérivés des hydrocarbures de la série du gaz des marais, sont nombreux. On connaît les suivants :

Hydrocarbures.	Alcools monoatomiques.
$\text{C}^1 \text{H}^4$ Méthane	$\text{C}^1 \text{H}^3 \cdot \text{OH}$ Alcool méthylique.
$\text{C}^2 \text{H}^6$ Ethane	$\text{C}^2 \text{H}^5 \cdot \text{OH}$ » éthylique.
$\text{C}^3 \text{H}^8$ Propane.	$\text{C}^3 \text{H}^7 \cdot \text{OH}$ » propylique.
$\text{C}^4 \text{H}^{10}$ Butane	$\text{C}^4 \text{H}^9 \cdot \text{OH}$ » butylique.
$\text{C}^5 \text{H}^{12}$ Pentane.	$\text{C}^5 \text{H}^{11} \cdot \text{OH}$ » amylique.
$\text{C}^6 \text{H}^{14}$ Hexane	$\text{C}^6 \text{H}^{13} \cdot \text{OH}$ » hexylique.
$\text{C}^7 \text{H}^{16}$ Heptane	$\text{C}^7 \text{H}^{15} \cdot \text{OH}$ » heptylique.
$\text{C}^8 \text{H}^{18}$ Octane	$\text{C}^8 \text{H}^{17} \cdot \text{OH}$ » octylique.
$\text{C}^9 \text{H}^{20}$ Nonane	$\text{C}^9 \text{H}^{19} \cdot \text{OH}$ » nonylique.
$\text{C}^{10} \text{H}^{22}$ Décane	$\text{C}^{10} \text{H}^{21} \cdot \text{OH}$ » dékalylique.
$\text{C}^{16} \text{H}^{34}$ Hydrure de cétyle	$\text{C}^{16} \text{H}^{33} \cdot \text{OH}$ » cétylique.
$\text{C}^{27} \text{H}^{56}$ » de céryle	$\text{C}^{27} \text{H}^{55} \cdot \text{OH}$ » cérylique.
$\text{C}^{50} \text{H}^{102}$ » de mélissylye	$\text{C}^{50} \text{H}^{101} \cdot \text{OH}$ » mélissylylique.

(*) Suivant la position occupée par l'atome de chlore, c'est-à-dire suivant qu'il est uni, dans le produit de substitution, à un atome de carbone primaire, secondaire ou tertiaire, il se forme un alcool primaire, secondaire ou tertiaire.

Les 10 premiers termes de la série sont des liquides incolores, les termes supérieurs sont solides; les trois premiers termes sont solubles dans l'eau, en toute proportion, mais la solubilité diminue en même temps que le nombre d'atomes de carbone augmente, et les derniers alcools (cétyle, cérylique, méliisylle) sont insolubles dans l'eau.

Alcool méthylique, $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$.

Esprit de bois.

Alcohol methylicus, spiritus ligni.

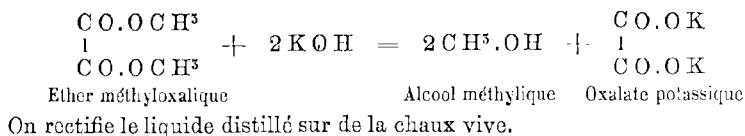
Historique. — L'alcool méthylique a été découvert, en 1812, par Taylor, dans les produits de la distillation sèche du bois. En 1835, Dumas et Péligot ont reconnu sa nature d'alcool.

État naturel. — L'alcool méthylique se rencontre à l'état de liberté dans les fruits jeunes des *Heracleum giganteum* et *sphondylium*, du *Pastinaca sativa* et de l'*Anthriscus cerefolium*. Il existe à l'état d'éther salicylique : $\text{C}^6\text{H}^4 \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CO} \cdot \text{OCH}_3 \end{array} \right.$, dans l'essence de différents *Gartheria*, du *Monotropa hypopitys*, etc.

Préparation. — On retire l'alcool méthylique des produits de la distillation sèche du bois et des vinasses. Ces produits se composent, abstraction faite des gaz qui se dégagent, d'une masse brune, épaisse, le goudron de bois, et d'un liquide aqueux, qui renferme 1 % d'alcool méthylique, de l'alcool éthylique et un nombre considérable d'autres combinaisons; c'est le vinaigre de bois. On le sature par le carbonate sodique ou par la chaux, puis on le soumet à la distillation. On sépare le premier dixième du liquide distillé, qui renferme les parties les plus volatiles, et l'on recueille les portions qui distillent vers 66°, point d'ébullition de l'alcool méthylique. Le liquide distillé, ainsi obtenu, est l'esprit de bois du commerce; il renferme, outre l'alcool méthylique, de l'acétone : $\text{C}^3\text{H}^6 - \text{CO} - \text{CH}_3$, de l'acétate méthylique : $\text{C}^2\text{H}^4 - \text{CO} \cdot \text{OCH}_3$, de l'alcool allylique : $\text{C}^3\text{H}^5 \cdot \text{OH}$, et des produits empyreumatiques à point d'ébullition élevé; il contient enfin de petites quantités d'acétaldéhyde : $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}$, d'alcool éthylique : $\text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{OH}$, de méthyléthylkétone : $\text{C}^4\text{H}^{10} - \text{CO} - \text{C}^2\text{H}^5$, de diméthylacétal : $\text{C}^2\text{H}^4(\text{OCH}_3)^2$, de toluol : $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{CH}_3$, d'isoxylol : $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CH}_3)^2$, d'isocymol (diméthyléthylbenzol) : $\text{C}^6\text{H}^5 \left\{ \begin{array}{l} (\text{CH}_3)^2 \\ \text{C}^2\text{H}_5 \end{array} \right.$, des produits de condensation des acétones, etc.

On sépare les différents constituants de l'esprit de bois, par distillation fractionnée à la colonne, et parfois en le traitant par du chlorure calcique fondu, en excès; celui-ci contracte avec l'alcool méthylique une combinaison cristalline, qui ne se décompose pas à la température de 100°, mais qui abandonne l'alcool méthylique lorsqu'on la distille avec l'eau. On traite l'esprit de bois par le chlorure calcique, on chauffe pour dégager les produits qui se volatilisent au-dessous de 100°, puis on distille le résidu, après avoir ajouté de l'eau, et l'on rectifie sur la chaux vive.

On obtient l'alcool méthylique chimiquement pur, en formant son éther oxalique (1 p. acide sulfurique concentré, 1 p. alcool méthylique et 2 p. bioxalate potassique; on distille). Cet éther est solide, cristallin, on le dessèche entre des feuilles de papier à filtrer, puis on le décompose en le distillant avec de l'hydrate potassique :



Propriétés. — L'alcool méthylique est un liquide incolore, mobile, d'une odeur spiritueuse analogue à celle de l'alcool éthylique, d'une saveur brûlante désagréable. Point d'ébullition, 66°. Pes. spéc., à 15°, 0,7997. Il s'enflamme facilement et brûle avec une flamme bleuâtre, peu éclairante, en donnant de l'anhydride carbonique et de l'eau. Il se mélange en toute proportion avec l'eau, l'alcool, l'éther. Il forme avec le chlorure calcique et la baryte caustique, des combinaisons cristallines que l'eau décompose.

L'acide sulfurique le transforme en acide méthylsulfurique : CH^3HSO^4 , et lorsqu'on chauffe le mélange, il se forme, suivant les quantités relatives d'acide et d'alcool, ou bien de l'éther méthylique : $\text{CH}^3.\text{O}.\text{CH}^3$, ou bien du sulfate de méthyle (éther méthylsulfurique) : $(\text{CH}^3)^2\text{SO}^4$. L'acide nitrique, suivant sa concentration et la température appliquée, forme de l'acide formique : HCO.OH , de l'éther méthylnitrique : CH^3NO^3 , ou méthylnitreux : CH^3NO^2 , etc. Le chlore et le brome forment des produits de substitution; ils peuvent même donner le chloroforme : CHCl^3 , et le bromoforme : CHBr^3 . L'iode ne donne pas d'iodoforme. Les oxydants transforment l'alcool méthylique en aldéhyde formique : HCOH , et en acide formique : HCO.OH .

Essai. — L'alcool méthylique doit posséder la pes. spéc. et le point d'ébullition indiqués ci-dessus; il doit être entièrement volatil et donner avec l'eau une solution limpide — absence de matières empyreumatiques —. Il ne doit pas répandre d'odeur désagréable lorsqu'on le verse sur la main, et ne doit pas se colorer quand on l'agit avec 2 p. d'acide sulfurique concentré.

Le contenu en eau de l'alcool méthylique n'est pas exactement donné par la pes. spéc., par suite de la contraction qu'éprouve le mélange de cet alcool avec l'eau. On peut déterminer le contenu en alcool méthylique d'après la quantité d'iodure de méthyle fournie par le produit soumis à l'essai : on introduit dans un ballon, relié à un réfrigérant de Liebig, 15 g. de biiodure de phosphore (PI^2), puis, goutte à goutte, par un entonnoir à robinet, 5 c.c. de l'alcool à essayer, et enfin 5 c.c. d'acide iodhydrique (densité = 1,7), dans lequel on a dissous un poids égal d'iode. On chauffe à 80–90°, puis on distille et l'on recueille les produits de la distillation dans un tube gradué, on ajoute de l'eau et l'on mesure la couche d'iodure de méthyle formée. 5 c.c. d'alcool méthylique pur donnent 7,2 c.c. d'iodure de méthyle (en théorie 7,8 c.c.).

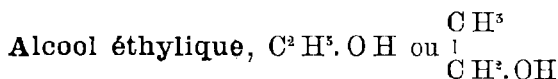
L'alcool méthylique, agité avec quelques gouttes d'huile de paraffine, donne une solution trouble lorsqu'il renferme des traces d'eau.

Pour déceler l'alcool éthylique, Lauth a conseillé de traiter l'alcool méthylique par l'acide sulfurique, comme pour préparer l'éthylène. S'il y a de l'alcool éthylique, le mélange des gaz dégagés est en partie absorbé par le brome, ce qui n'a pas lieu si le méthylène passe à l'état de pureté.

Pour déceler l'acétone, qui constitue l'altération la plus importante de l'alcool méthylique, on traite 1 c.c. d'alcool par 10 c.c. de solution de soude

(à 8 %) et 5 c.c. de solution d'iode (25 p. d'iode, 50 p. d'iodure potassique et eau, quantité suffisante pour faire 100 c.c.); on agite fortement, puis on enlève l'iodoforme qui s'est produit, au moyen d'éther privé d'alcool. On laisse déposer les liqueurs, puis on prélève, au moyen d'une pipette, 5 c.c. de liquide éthéré et on les évapore dans un verre de montre taré. On détermine la quantité d'acé-
tone, sachant que 1 mol. de ce dernier (58) fournit 1 mol. d'iodoforme (394).

Usages. — On emploie l'alcool méthylique comme dissolvant, au lieu d'alcool éthylique, et surtout pour préparer le bromure et l'iodure de méthyle qui servent à la fabrication des couleurs d'aniline violettes, bleues et vertes.

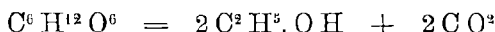


Alcool, esprit de vin.

Alcohol æthylicus, spiritus vini.

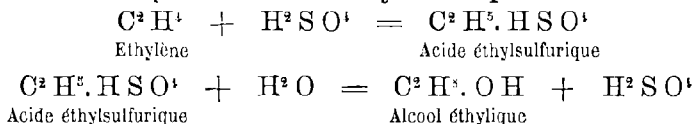
Historique. — Certaines boissons alcooliques fermentées ont été usitées dans les temps les plus reculés; toutefois la distillation des liquides alcooliques, paraît avoir été pratiquée d'abord par les arabes (XI^e siècle). Un médecin arabe de Cordoue, Albukasis, enseigna à retirer l'alcool du vin. Raimond Lull appelle l'alcool " *ultima consolatio corporis humani.* " En 1796, Lowitz le prépara à l'état anhydre. Lavoisier reconnut les différents éléments qui entrent dans sa composition (1787); cette dernière a été exactement déterminée par de Saussure, en 1814.

L'alcool éthylique existe dans les fruits de quelques ombellifères. Il se produit pendant la fermentation alcoolique de différents sucres; le sucre se transforme en alcool et en anhydride carbonique :



Quelques % du sucre sont employés à la formation d'alcools homologues, de glycérine, d'acide succinique, de matières albuminoïdes, etc.

L'alcool se produit aussi lorsqu'on agite l'éthylène du gaz d'éclairage avec de l'acide sulfurique concentré, modérément chauffé, et que l'on traite par l'eau l'acide éthylsulfurique ainsi obtenu :

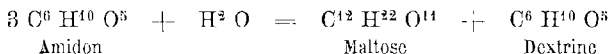


Préparation. — 1^o Au moyen de liquides alcooliques. — En France, et dans les contrées méridionales, on retire par la distillation du vin et du marc de raisins, de notables quantités d'alcool, que l'on nomme eau de vie et cognac. L'alcool retiré du vin renferme des traces d'éther œnanthique, et d'huile de vin (alcools propylique, amylique, hexylique, heptylique, octylique, éthers amyliques, acides caprinique et caprylique) — On fabrique ordinairement le cognac en ajoutant à de l'alcool de petites quantités d'éther œnanthique.

2° Au moyen de liquides sucrés. Les résidus de la fabrication du sucre de betterave (sirop de mélasse) renferment encore 40 à 50 % de sucre fermentescible; on neutralise par l'acide sulfurique ces résidus qui sont alcalins, puis on y ajoute de la levure et on les abandonne à la fermentation. On soumet ensuite la liqueur à la distillation fractionnée. Sous l'influence du *Saccharomyces cerevisiæ*, ou champignon de la levure, le sucre de fruit et le sucre de raisin entrent directement en fermentation; le sucre de canne et le sucre de lait se transforment d'abord en sucre fermentescible, en absorbant une molécule d'eau. Ils sont alors susceptibles de fermenter et de donner de l'alcool.

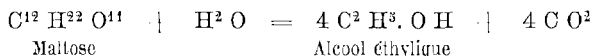
3° La plus grande partie de l'alcool du commerce est retirée des substances amylacées renfermées dans les céréales (seigle, froment, épeautre, maïs, etc.) et dans la pomme de terre. La préparation de l'alcool se résume dans les trois opérations suivantes : a) transformation de la fécule en sucre, b) fermentation du sucre, c) extraction de l'alcool par la distillation.

a) On transforme la fécule en sucre, par l'entremise d'un ferment chimique, non organisé, la diastase, qui existe en petites quantités dans les graines de l'orge, et qui est surtout abondant dans les graines germées de cette céréale. Les pommes de terre sont bouillies, divisées puis additionnées d'eau et de $\frac{1}{20}$ de leur poids de malt d'orge (*), on maintient pendant un certain temps le mélange à la température de 60°; il devient graduellement plus liquide, l'amidon se transformant, sous l'influence de la diastase, en maltose et en dextrine. Le *schema* ci-dessous représente la réaction :



Au lieu d'employer la diastase, on saccharifie parfois la fécule par l'acide sulfurique dilué; la fécule est transformée en sucre de raisin.

b) Le liquide sucré (ou moût) est soumis à la fermentation, après avoir étéensemencé par le *Saccharomyces* de la levure. Le maltose absorbe de l'eau et se décompose en alcool éthylique et en anhydride carbonique :



Pendant la fermentation alcoolique, une partie de la dextrine est aussi saccharifiée. En pratique, il n'y a que 75 % de la fécule employée, qui subissent la fermentation.

c) La fermentation fournit une solution alcoolique diluée, dont on sépare l'alcool par distillation à la colonne. On force les vapeurs d'alcool aqueux à s'élever dans une colonne garnie, de hauteur en hauteur, de récipients élargis; les vapeurs aqueuses et les alcools lourds se condensent les premiers et viennent remplir les godets inférieurs, tandis que les godets supérieurs recueillent de l'alcool de plus en plus concentré. On obtient ainsi, directement, un alcool ne renfermant plus que quelques % d'eau et des traces d'huile de fusel.

Les produits accessoires de la distillation de l'alcool brut, peuvent être divisés en deux catégories : 1° produits se dégageant au commencement de la rectification; ils renferment : l'acétaldéhyde : $\text{C}^2 \text{ H}^4 \text{ O}$, un peu d'acétal : $\text{C}^6 \text{ H}^{14} \text{ O}^2$, et de crotonaldéhyde : $\text{C}^4 \text{ H}^6 \text{ O}$; 2° produits se dégageant après la distillation de l'alcool éthylique : phlegmes ou huile de fusel. Ces derniers renferment : l'alcool propylique normal : $\text{C}^3 \text{ H}^7 \text{ O H}$, l'alcool isobutylique normal : $\text{C}^4 \text{ H}^9 \text{ O H}$,

(*) On obtient ce malt de la façon suivante : on fait germer l'orge en lui fournissant les conditions d'humidité et de température favorables à la germination; quand cette dernière s'est manifestée pendant un temps déterminé, on dessèche fortement les graines et on les réduit en poudre. Le produit obtenu constitue le malt, *maltum*, autrefois employé sous forme d'extrait (*extractum malti*).

l'alcool butylique $C^4H^9.OH$, le furfurool (aldéhyde pyromucique) : $C^5H^4O^2$, et surtout des alcools amyliques de différente constitution.

On prépare une grande quantité d'alcool au moyen des graines de céréales. On déchire ces dernières, ou bien on les passe à la meule, puis on les additionne d'eau et de malt d'orge (1 p. de malt d'orge pour 6 p. de céréales); on maintient le mélange à la température de 60° , pendant un temps suffisant pour que la fécule soit entièrement saccharifiée, puis on ensemece le liquide par la levure alcoolique et l'on traite comme il est dit ci-dessus.

Alcool absolu. La distillation seule est impuissante à fournir l'alcool absolu. On l'obtient en plaçant dans un appareil distillatoire 1 p. de chaux vive et 3 p. d'alcool à 96 $\%$, privé d'huile de Fusel; on laisse en contact pendant 24 heures en agitant de temps à autre, puis on soumet à la distillation; les premières portions renferment parfois encore de petites quantités d'eau; on les sépare, après essai à l'alcoomètre, et l'on recueille seulement les produits que cet instrument renseigne comme alcool absolu. Enfin, on sépare les dernières traces d'eau, en ajoutant à l'alcool quelques rognures de sodium; on le rectifie ensuite.

Propriétés. — L'alcool éthylique est un liquide incolore, mobile, d'une odeur particulière, spiritueuse, d'une saveur brûlante. A l'état absolu, il possède une odeur beaucoup moins prononcée. La pes. spéc. de l'alcool est : à 0° , de 0,806; à 15° , de 0,795; à 20° , de 0,789. Sous la pression normale, il entre en ébullition à la température de $78,4^\circ$ c. A -100° , il s'épaissit, mais il n'est pas encore solidifié. Il s'enflamme aisément et brûle avec une flamme bleuâtre, peu éclairante.

L'alcool éthylique est assez avide d'eau; il déshydrate même certains sels, tels que le sulfate magnésique; il se mêle à l'eau, en toute proportion, en dégageant de la chaleur et en produisant une contraction du volume total, qui, pour un mélange de 53,94 vol. d'alcool et 49,83 vol. d'eau, est de 3,77 vol. Il se mêle également en toute proportion avec l'éther, le chloroforme, la glycérine, beaucoup d'essences; il dissout le camphre, les résines, les alcaloïdes, différentes matières colorantes. Il ne dissout guère les huiles grasses, à l'exception de l'huile de ricin et de l'huile de croton; il ne dissout non plus que des traces de soufre et de phosphore, mais il dissout abondamment le brome et l'iode. L'alcool forme avec quelques sels des combinaisons qui peuvent cristalliser (chlorures calcaïque, zincique, baryte caustique, nitrate magnésique).

L'acide sulfurique concentré le transforme en acide éthylsulfurique, et si l'on chauffe le mélange, on obtient, suivant les quantités relatives d'acide et d'alcool, de l'éther éthylique : $C^2H^5.O.C^2H^5$, ou bien de l'éthylène : C^2H^4 . Les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique fumants, donnent du chlorure, du bromure et de l'iodeure d'éthyle. Les oxydants le transforment en aldéhyde : CH^5-COH , et en acide acétique : $CH^3-CO.OH$; le potassium et le sodium donnent de l'éthylate : $C^2H^5.OK$, en dégageant de l'hydrogène.

Essai. — On détermine d'abord par l'aréomètre le contenu en alcool anhydre. L'alcool doit être incolore, neutre au papier réactif et se volatiliser entièrement par la chaleur; il ne doit pas se colorer par addition d'ammoniaque — absence

de matières tanniques des tonneaux — ; il ne doit pas non plus se colorer quand on l'agite avec 1 vol. d'acide sulfurique concentré. Une coloration rougeâtre indiquerait un alcool retiré des mélasses de betteraves; un alcool semblable possède ordinairement une saveur et une odeur très désagréables.

Huile de fusel (*). — L'alcool qui renferme de l'huile de fusel, dégage ordinairement une odeur désagréable quand on en frotte quelques gouttes entre les mains. On peut en traiter 25—30 g. par 8—10 gouttes de solution d'hydrate potassique et évaporer le mélange jusqu'à résidu de 4 g.; on arrose alors d'un peu d'acide sulfurique; l'alcool amylique fortement retenu par la potasse est mis en liberté et dégage l'odeur particulière qui le caractérise.

On traite 10 c.c. d'alcool par 10 gouttes d'aniline incolore et 2—3 gouttes d'acide chlorhydrique officinal ou par un excès d'acide acétique. En présence d'huile de fusel, il se produit soit immédiatement, soit après quelque temps, une coloration rouge qui est encore sensible pour un contenu en huile de fusel de 0,1 %. On peut augmenter la sensibilité du procédé, en étendant le liquide à examiner d'une quantité d'eau convenable, puis en agitant avec du chloroforme, qui enlève l'huile de fusel; après évaporation du dissolvant, on caractérise par la réaction indiquée ci-dessus. On peut aussi ajouter un peu d'eau à l'alcool à examiner et le soumettre à la distillation à la température du bain-marie. L'huile de fusel et l'eau constituent le résidu; on agite avec du chloroforme et l'on traite comme il est dit ci-dessus (Jorissen). Suivant Förster, la coloration rouge qui se manifeste dans cette réaction serait due à la présence du furfurol, qui existe toujours dans l'huile de fusel. Le furfurol : $C^5H^4O^2$, est l'aldéhyde de l'acide pyromucique, et comme les autres aldéhydes, il donne avec l'aniline une matière colorante.

Alcool méthylique. On l'emploie à dénaturer l'alcool éthylique destiné à l'industrie, pour l'exempter des droits de douane. L'alcool méthylique se reconnaît déjà, à l'odeur particulière qu'il dégage, lorsqu'on frotte entre les mains un alcool qui en renferme; on peut le déceler, en ajoutant à 20 c.c. d'alcool, 1 c.c. de solution (1 : 1000) de permanganate potassique. Quand l'alcool éthylique est pur, la coloration du permanganate persiste au moins pendant 5 minutes; quand il renferme 1 % d'alcool méthylique, le mélange devient brun dans l'espace de 1—2 minutes; en présence de 2 %, en moins de 1 minute; en présence de 5 %, la décoloration du permanganate est immédiate. On augmente la sensibilité du procédé, en distillant quelques c.c. de l'alcool à examiner et en traitant le liquide distillé par l'acide sulfurique et le permanganate potassique; en présence d'alcool méthylique, il se produit immédiatement une coloration jaune ou une décoloration. Si la liqueur conserve pendant $\frac{1}{2}$ minute sa coloration, l'alcool ne renferme pas d'alcool méthylique.

On a indiqué différents procédés pour déceler la présence de l'eau dans l'alcool absolu :

1^o Un cristal de permanganate potassique doit laisser l'alcool absolu entièrement limpide et incolore. L'alcool absolu du commerce, qui renferme d'habitude 0,5 % d'eau, prend, au bout d'un quart d'heure, une coloration rosé violet pâle.

2^o Quand on traite par l'alcool absolu un mélange d'antraquinon et d'amalgame de sodium, il se forme, à la séparation des deux liquides, une zone verte; lorsqu'on agite doucement, la liqueur entière devient verte; mais, par agitation violente à l'air, elle se décolore pour reprendre sa coloration par le repos. Quand l'alcool renferme des traces d'eau, la coloration est rouge et elle se comporte comme la précédente, quand on l'agite.

(*) On donne ce nom à des produits accessoires de la fermentation alcoolique. L'huile de fusel renferme surtout des alcools amylique, butylique et d'autres alcools de la série grasse, du furfurol, etc.

On décèle aisément des traces d'eau dans l'alcool, en l'agitant avec quelques c.c. d'huile de paraffine. Par le repos, il se forme deux couches constituées, l'une par l'huile, l'autre par l'alcool tenant un peu d'huile de paraffine en solution : les deux couches doivent être entièrement limpides ; en présence des plus petites traces d'eau, la couche alcoolique est trouble, laiteuse, et l'eau ne tarde pas à s'en séparer sous forme de petites gouttelettes (Crismer).

Usages. - Comme tel, et surtout comme véhicule d'extraction pour préparer les teintures, les alcoololats, les extraits alcooliques, etc.

La pharmacopée belge possède un alcool absolu d'une pes. spéc. de 0,791 et un alcool à 0,827, renfermant environ 92 % en volume, d'alcool anhydre.

Détermination qualitative de l'alcool éthylique. On soumet à la distillation le liquide renfermant de l'alcool, après l'avoir neutralisé par du carbonate potassique, s'il renferme des acides volatils, et par de l'acide phosphorique, s'il renferme de l'ammoniaque ou des bases volatiles. L'alcool se trouve dans les premiers produits de la distillation, on recueille ceux-ci séparément et on les soumet aux réactions suivantes :

1° On ajoute à une portion du liquide distillé de l'hydrate potassique, jusqu'à réaction alcaline prononcée, puis une solution d'iode dans l'iodure potassique, jusqu'à faible coloration jaune persistante ; on abandonne au repos pendant 12 heures. Après ce temps, il s'est déposé au fond du tube, un précipité jaune, squammeux, d'iodoforme, qui présente sous le microscope une forme cristalline caractéristique (fig. 27). Cette réaction permet de décèler 1 p. d'alcool dans 1000 p. de liquide ; il faut remarquer, toutefois, que l'aldéhyde, l'acétone, l'éther, l'éther acétique, etc. (voir iodoforme), donnent la même réaction.

2° Une autre portion du liquide est acidulée par l'acide sulfurique dilué, puis additionnée d'une petite quantité d'une solution très diluée de dichromate potassique, jusqu'à faible coloration jaunâtre, enfin, chauffée pendant quelque temps à une température modérée. En présence d'alcool, la liqueur se colore peu à peu en vert, par suite de la formation de sulfate chromique. Quelques autres corps facilement oxydables donnent la même réaction.

3° On verse un peu du liquide distillé dans une petite capsule en porcelaine, sur laquelle on place une seconde capsule renfermant un peu de noir de platine ; on recouvre le tout d'une petite cloche de verre et l'on abandonne pendant quelque temps dans un endroit modérément chauffé. La vapeur d'alcool s'oxyde en présence du noir de platine et, lorsqu'on soulève la cloche, il se dégage une odeur d'aldéhyde et d'acide acétique. En même temps, le contenu de la capsule et les parois intérieures de la cloche ont pris une réaction acide.

Détermination du contenu en alcool, d'un mélange d'alcool et d'eau. Nous avons dit que lorsqu'on ajoutait de l'eau à de l'alcool, il y avait contraction du mélange, celui-ci ne représentant pas la somme des volumes de l'eau et de l'alcool. Il en résulte que le densimètre ne donne pas ici d'indications exactes. Pour déterminer le degré alcoolique d'un liquide au moyen du densimètre, on doit avoir recours à la table de correction suivante :

Température 15° centigrades.

Pes. spéc. à 15° C.	100 vol. contiennent		100 p. en poids con- tiennent en alcool.	Pes. spéc. à 15° C.	100 vol. contiennent		100 p. en poids con- tiennent en alcool.
	Alcool.	Eau.			Alcool.	Eau.	
1,0000	0	100	0	0,9328	51	52,73	43,47
0,9985	1	99,05	0,80	0,9308	52	51,74	44,41
0,9970	2	98,11	1,60	0,9288	53	50,74	45,37
0,9956	3	97,17	2,40	0,9267	54	49,74	46,33
0,9942	4	96,24	3,20	0,9247	55	48,74	47,29
0,9928	5	95,30	4,00	0,9226	56	47,73	48,26
0,9915	6	94,38	4,81	0,9205	57	46,73	49,24
0,9902	7	93,45	5,62	0,9183	58	45,72	50,21
0,9890	8	92,54	6,43	0,9161	59	44,70	51,20
0,9878	9	91,62	7,24	0,9139	60	43,68	52,20
0,9867	10	90,72	8,06	0,9117	61	42,67	53,19
0,9855	11	89,80	8,87	0,9095	62	41,65	54,20
0,9844	12	88,90	9,69	0,9072	63	40,63	55,21
0,9833	13	88,00	10,51	0,9049	64	39,60	56,23
0,9822	14	87,09	11,33	0,9026	65	38,58	57,25
0,9812	15	86,19	12,15	0,9002	66	37,54	58,29
0,9801	16	85,29	12,98	0,8978	67	36,51	59,33
0,9791	17	84,39	13,80	0,8954	68	35,47	60,38
0,9781	18	83,50	14,63	0,8930	69	34,44	61,43
0,9771	19	82,60	15,46	0,8905	70	33,39	62,50
0,9761	20	81,71	16,29	0,8880	71	32,35	63,58
0,9751	21	80,81	17,12	0,8855	72	31,30	64,64
0,9741	22	79,92	17,96	0,8830	73	30,26	65,72
0,9731	23	79,09	18,79	0,8804	74	29,20	66,82
0,9721	24	78,13	19,63	0,8778	75	28,15	67,93
0,9711	25	77,23	20,47	0,8752	76	27,09	69,04
0,9700	26	76,33	21,31	0,8725	77	26,03	70,16
0,9690	27	75,43	22,16	0,8698	78	24,96	71,30
0,9679	28	74,53	23,00	0,8671	79	23,90	72,43
0,9668	29	73,62	23,85	0,8644	80	22,83	73,59
0,9657	30	72,72	24,70	0,8616	81	21,76	74,75
0,9645	31	71,80	25,56	0,8588	82	20,68	75,91
0,9633	32	70,89	26,41	0,8559	83	19,61	77,09
0,9620	33	69,96	27,27	0,8530	84	18,52	78,29
0,9607	34	69,04	28,14	0,8500	85	17,42	79,51
0,9595	35	68,12	29,01	0,8470	86	16,32	80,72
0,9582	36	67,20	29,88	0,8440	87	15,23	81,96
0,9568	37	66,26	30,75	0,8409	88	14,12	83,22
0,9553	38	65,32	31,63	0,8377	89	13,01	84,47
0,9538	39	64,37	32,52	0,8344	90	11,88	85,74
0,9522	40	63,42	33,40	0,8311	91	10,76	87,04
0,9506	41	62,46	34,30	0,8277	92	9,62	88,37
0,9490	42	61,50	35,18	0,8242	93	8,48	89,72
0,9473	43	60,58	36,09	0,8206	94	7,32	91,08
0,9456	44	59,54	37,00	0,8169	95	6,16	92,45
0,9439	45	58,61	37,90	0,8130	96	4,97	93,89
0,9421	46	57,64	38,82	0,8089	97	3,77	95,35
0,9403	47	56,66	39,74	0,8046	98	2,54	96,83
0,9385	48	55,68	40,66	0,8000	99	1,28	98,38
0,9366	49	54,70	41,59	0,7951	100	0,00	100,00
0,9348	50	53,72	42,53				

Il existe des aréomètres particuliers, nommés alcoomètres, qui indiquent directement, les uns en volume, les autres en poids, la quantité d'alcool contenue dans un mélange d'alcool et d'eau. Les alcoomètres de Gay-Lussac et de Tralles appartiennent à la première catégorie; celui de Richter, à la seconde.

L'aréomètre de Gay-Lussac est gradué de façon à indiquer le nombre de volumes d'alcool contenus dans un liquide, à la température de 15°; pour les températures supérieures et inférieures, il existe une table de correction indiquant les modifications qui doivent être apportées à la lecture de l'aréomètre.

L'aréomètre de Tralles est gradué pour une température de 12,5° Réaumur, c'est-à-dire 15,6° centigrades. Les indications doivent également en être corrigées pour les températures supérieures et inférieures.

D'après Francœur, la correction pour les alcoomètres volumétriques est donnée par la formule suivante :

$$x = d \pm 0,4 t$$

dans laquelle x représente la richesse réelle, cherchée en alcool; d , le degré fourni par l'alcoomètre; t , la différence entre la température du liquide essayé et la température à laquelle a été gradué l'alcoomètre (15° G.-L. ou 15°6 T). On se sert du signe + quand la température est inférieure à celle exigée par l'alcoomètre, et du signe —, quand t est supérieur à cette température.

Supposons, par exemple, que l'aréomètre de Gay-Lussac nous ait donné, à 19°, un degré alcoolique de 70; nous posons :

$$x = 70 - 0,4 \times 4 = 68,4$$

Si un liquide nous indiquait un degré alcoolique de 70, à la température de 10°, nous poserions :

$$x = 70 + 0,4 \times 5 = 72$$

La formule de Francœur n'est à peu près exacte que pour les degrés moyens de l'alcoomètre; elle est moins approximative pour les degrés extrêmes.

Pour doser l'alcool dans un liquide quelconque, bière, vin, etc., on introduit 100 c.c. ou plus du liquide dans une cornue tubulée; on en distille la moitié ou les deux tiers, en refroidissant soigneusement les vapeurs au moyen d'un réfrigérant de Liebig; puis on prend le degré alcoométrique du liquide distillé, après l'avoir ramené au volume total par de l'eau distillée. Ainsi, si l'on a soumis à la distillation 100 c.c. et recueilli 60 c.c., on ajoute à ces 60 c.c., 40 c.c. d'eau distillée, et l'on prend le degré alcoolique. Ou bien, au lieu d'ajouter de l'eau distillée, on prend le degré du liquide distillé et on répartit la quantité indiquée sur la quantité totale du liquide soumis à la distillation. Ainsi, supposons que dans l'exemple ci-dessus les 60 c.c. recueillis aient accusé un contenu en alcool de 12 vol. $\%$, nous posons :

$$100 : 60 = 12 : x \quad x = 7,2$$

On détermine aussi le contenu en alcool d'un liquide (vin), au moyen de l'ébullioscope et du vaporimètre; le premier de ces instruments est basé sur la propriété que possède un mélange alcoolique d'entrer en ébullition à des températures variant avec le contenu en alcool; l'ébullioscope est un instrument peu rigoureux.

Le vaporimètre est basé sur la tension des vapeurs d'un mélange d'alcool et d'eau, tension mesurée à 100°, et qui augmente avec la quantité d'alcool contenue dans le mélange; un manomètre à mercure indique cette tension et en même temps le contenu en $\%$ d'alcool.

Liqueurs alcooliques.

On nomme eaux-de-vie, des liqueurs contenant de 40—60 $\%$ d'alcool (en volume), que l'on obtient par la distillation de différents liquides fermentés; les

eaux-de-vie renferment ordinairement de petites quantités de substances volatiles odorantes, auxquelles elles sont redevables de leur odeur et de leur saveur particulière.

Le cognac naturel est obtenu par distillation des vins de qualité inférieure, ou par distillation du produit de la fermentation du marc de raisin ; il renferme de 60—65 %, d'alcool. La plus grande partie du cognac commercial est préparé artificiellement par mélange de 6000 c.c. d'alcool à 90 %, avec 3000 c.c. d'eau distillée, 15 g. d'éther nitreux, 7,5 g. de teinture aromatique, 12 g. d'éther acétique et 2—3 g. de tannin.

Le rhum naturel, *spiritus sacchari*, est obtenu par fermentation et distillation des résidus de la préparation du sucre de canne (Jamaïque) ; il renferme 45—50 % d'alcool (en volume). Le rhum artificiel est un esprit de vin à 45—55 %, (en volume), aromatisé par un mélange d'éther formique ou d'éther butyrique avec de l'éther acétique, de l'essence de vanille et une trace de teinture de cachou.

L'arrac, *spiritus oryzae*, se prépare par distillation de la liqueur que l'on obtient en faisant fermenter le riz ou la sève du cocotier (Toddy). L'arrac artificiel est un alcool à 60—70 %, aromatisé par un mélange d'éthers acétique et nitreux et contenant une très petite quantité d'alcool méthylique.

L'eau de vie de grain contient 50—54 vol. % d'alcool.

L'eau de vie de pommes de terre contient 40—45 vol. % d'alcool.

Le whisky (d'orge ou de maïs) contient 50—60 vol. % d'alcool.

Le gin ou genièvre en contient 48—50 vol. %.

Le Kirschwasser (retiré de cerises écrasées avec le noyau et soumises à la fermentation) renferme 50—55 vol. % d'alcool.

Vin.

Vinum.

On donne le nom de vin au liquide que l'on obtient en soumettant à la fermentation, puis à la clarification, le jus retiré par expression du raisin (moût de vin). Nous devons faire remarquer, toutefois, que beaucoup de vins ne répondent pas rigoureusement à la définition ci-dessus ; la plupart des vins ont subi, pendant leur préparation, différentes manipulations destinées à augmenter leur richesse en alcool, ou bien à diminuer le contenu en acides, etc. ; nous en parlerons plus tard.

Le moût de vin n'est pas ensemencé par la levure, comme cela se pratique dans la fabrication de l'alcool ou de la bière. La fermentation qu'il subit est spontanée, c'est-à-dire que les germes qui le font fermenter proviennent de l'air ou recouvrent la surface extérieure du raisin. Rees a lavé, au moyen d'un pinceau en blaireau, un certain nombre de raisins et a constaté dans le liquide de lavage la présence de spores des *Saccharomyces apiculatus*, *ellipsoïdeus* et *conglomeratus* ; les blessures que ces fruits avaient reçues pendant leur croissance renfermaient ces *Saccharomyces* en pleine végétation.

Les *Saccharomyces* qui produisent la fermentation du moût du vin, sont surtout les *S. apiculatus* et *ellipsoïdeus* ; on rencontre aussi le *S. conglomeratus*, et plus rarement enfin, le *S. pastorianus* ; jamais le *S. cerevisia* de la levure de bière. Lorsque la fermentation est achevée, on introduit le vin dans de grands tonneaux et on l'y maintient pendant des mois à la température de 5—10° c. ; la fermentation s'y continue d'une façon très modérée et les corps étrangers, cellules de levure, crème de tartre, etc., se déposent ; en même temps, le vin se clarifie.

Les principaux traitements que l'on fait subir aux vins pour améliorer leur qualité sont les suivants :

Chaptaliser (un vin (procédé de Chaptal), c'est ajouter au moût du sucre de canne ou de raisin, afin d'augmenter la teneur en alcool et enlever, au moyen de marbre pulvérisé, la quantité d'acide qui dépasse 0,6 ‰.

Galliser un vin (procédé de Gall), c'est ajouter au moût, trop riche en acide, une quantité d'eau suffisante pour ramener le contenu à 0,6 ‰; on additionne ensuite de sucre, en proportion de la quantité d'eau ajoutée.

Pétiotiser (procédé de Petiot), c'est soumettre à la fermentation le marc de raisin, après l'avoir additionné d'eau sucrée; les vins pétiotisés sont parfois d'excellente qualité et, dans certaines années, sont supérieurs aux vins originaux.

Scheeliser (du nom de Scheele, qui découvrit la glycérine), c'est ajouter au moût fermenté 1—3 ‰ de glycérine, pour favoriser la conservation du vin.

Plâtrer, c'est ajouter du plâtre au moût avant la fermentation; on obtient de cette façon des vins qui se clarifient rapidement. Le vin plâtré ne renferme que peu ou pas de crème de tartre, mais il contient du sulfate potassique (0,5—0,8 ‰).

Quelques-uns des procédés indiqués ci-dessus sont généralement employés et ne doivent pas être considérés comme entachant un vin de falsification; cependant, l'addition de glycérine, de plâtre, d'alun, etc., doit faire rejeter le vin; on ne doit pas non plus oublier que le commerce fournit des vins entièrement artificiels, fabriqués au moyen d'alcool, de tannin, de matières colorantes et d'éther œnanthique.

Composition du moût et du vin.

Moût.	Vin.
Eau.	Eau.
Sucre de raisin { dextrose } 12 à	Sucre de raisin (surtout la lévulose),
{ lévulose } 30 ‰	0,05—1 ‰.
Inosite (isomère du sucre de raisin.)	Inosite.
Acides libres { tartrique } 0,4 à	Acide malique (surtout dans les
et unis à la chaux, { malique } 1 ‰	mauvaises années).
et à la potasse { racémique } 1 ‰	Acides (les mêmes que ci-joint).
	Acide acétique.
Gomme.	Alcool éthylique (5—20 ‰).
Mucilage végétal.	Alcools homologues (propylique,
Matières pectiques.	butylique, etc.).
Tannin (œnotannin).	Gomme et mucilage végétal.
Matière colorante (œnoline).	Glycérine (0,2—1 ‰).
Matières extractives.	Tannin.
Cendres (phosphates, sulfates, chlorures de potassium, de calcium, de magnésium), 0,2—0,5 ‰.	Matière colorante.
	Matières extractives (1,5—2,5 ‰).
	Matières minérales, comme dans le moût.

L'arome du vin (bouquet) est constitué par de très petites quantités de combinaisons étherées, auxquelles on a donné, collectivement, le nom d'éther œnanthique; ce sont surtout les éthers caprylique, caprinique, pélagonique, butyrique, acétique, ainsi que différents alcools: butylique, capronylique, propylique, etc., etc. Tous ces composés existent en quantités impondérables.

Matière colorante du vin. OEnocyan. Elle est localisée dans l'enveloppe du fruit; c'est une matière bleu-noirâtre, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, mais soluble dans ces liquides, en présence de petites quantités d'acide organique libre; les acides la colorent en rouge, les alcalis en bleu, l'ammoniaque en vert; les bases en excès amènent sa décoloration.

Matière tannique du vin. OEnotannin. — Elle existe dans les enveloppes et dans les semences; elle provient aussi parfois des tonneaux qui ont servi à la conservation du vin; les vins blancs, qui n'ont pas fermenté sur le marc, n'en renferment que peu ou point; le vin rouge naturel en contient 0,1—0,25 %.

La détermination du contenu en alcool se fait par distillation, comme nous l'avons indiqué plus haut (page 483). Pour éviter le boursofflement, on peut ajouter au vin à distiller, un peu de tannin.

Extrait. On donne ce nom à l'ensemble des matières constituantes du vin, qui ne se volatilisent pas à la température de 100°. Pour déterminer l'extrait d'un vin on se sert du résidu de la distillation qui a servi à doser l'alcool. On agite ce résidu (de 100 c.c. de vin, par exemple), avec 120 c.c. d'alcool à 90 vol.%, puis on distille cet alcool au bain-marie, et l'on répète l'addition d'alcool et la distillation. Ces opérations ont pour résultat de volatiliser l'eau qui distille avec l'alcool, sans que le contenu de l'extrait en glycérine diminue. On plonge alors le ballon dans un bain-marie, de façon que les $\frac{2}{3}$ du col émergent et l'on chauffe, après avoir bouché mollement ce ballon au moyen d'un cône de papier à filtrer. Lorsque le cône reste sec et n'absorbe plus d'humidité, la déshydratation est terminée et l'on pèse.

Les vins français et les vins allemands donnent 1,5—2,5 % d'extrait; les vins du Midi, jusqu'à 5 %, et les vins de Sicile, jusqu'à 8,5 %.

On peut déterminer approximativement le contenu en extrait en ajoutant au résidu de la distillation de l'alcool, une quantité d'eau distillée suffisante pour le ramener au volume primitif; on prend ensuite la pesanteur spécifique.

Le tableau suivant donne le contenu en extrait qui répond à une pes. spéc. déterminée (Hager).

Température : 15°.

PES. SPÉC.	Extrait en %	PES. SPÉC.	Extrait en %	PES. SPÉC.	Extrait en %
1,0022	0,50	1,0239	5,25	1,0461	10,00
1,0034	0,75	1,0251	5,50	1,0473	10,25
1,0046	1,00	1,0263	5,75	1,0485	10,50
1,0057	1,25	1,0274	6,00	1,0496	10,75
1,0068	1,50	1,0286	6,25	1,0508	11,00
1,0079	1,75	1,0298	6,50	1,0520	11,25
1,0091	2,00	1,0309	6,75	1,0532	11,50
1,0102	2,25	1,0321	7,00	1,0544	11,75
1,0114	2,50	1,0332	7,25	1,0555	12,00
1,0125	2,75	1,0343	7,50	1,0567	12,25
1,0137	3,00	1,0355	7,75	1,0579	12,50
1,0148	3,25	1,0367	8,00	1,0591	12,75
1,0160	3,50	1,0378	8,25	1,0603	13,00
1,0171	3,75	1,0390	8,50	1,0614	13,25
1,0183	4,00	1,0402	8,75	1,0626	13,50
1,0194	4,25	1,0414	9,00	1,0638	13,75
1,0205	4,50	1,0426	9,25	1,0651	14,00
1,0216	4,75	1,0437	9,50	1,0663	14,25
1,0228	5,00	1,0449	9,75	1,0675	14,50

Pour chaque degré centigrade en plus ou en moins, la pes. spéc. augmente ou diminue de 0,00024.

Alcool. La richesse alcoolique des vins est très variable; le tableau suivant donne, approximativement, la quantité d'alcool contenue en 100 parties des vins les plus connus :

Madère . . . 18—19	Champagne . . . 12—15	Bourgogne . . . 9—11
Porto . . . 18—20	Sauterne . . . 12—15	Palatinat . . . 9—10
Ténériffe . 16—18,5	Lacryma Christi 12—15	Bordeaux . . . 9—12
Malaga . . . 12—16	Constance . . . 17—19	Château Margaux 8—10
Lunel . . . 10—13	Ohio 8—10	Vin de Grèce . . 15—18
Tokay . . . 10—20	Missouri 8—10	Vin de Californie 10—14
Vin de Hon-	Vin de Rhin . . . 8—10	Vin de Moselle . 8—10
grie . . . 9—10		
	Vin de l'Aar . . . 7,9—11,1	

Sucre. Les vins français et les vins allemands renferment de 0,05—0,5 % de sucre; les vins du Midi en contiennent davantage.

On dose approximativement le sucre glucose au moyen de la solution cuivrique alcaline. On neutralise, par le carbonate sodique, 100 g. de vin blanc, ou de vin rouge, décoloré au moyen du charbon, puis on titre au moyen de la liqueur de Fehling. On ne rapporte à la glucose que les $\frac{3}{10}$ de la liqueur titrée, s'il s'agit d'un vin blanc, et les $\frac{8}{9}$, si l'on a affaire à un vin rouge, le vin renfermant des substances étrangères (par exemple l'œnotannin), qui agissent comme la glucose sur la solution cuivrique.

Si le polarimètre avait décelé la présence de sucre de canne, on intervertirait ce sucre, en faisant bouillir le vin avec une petite quantité d'acide chlorhydrique, puis on neutraliserait la liqueur par le carbonate sodique et l'on doserait de nouveau le sucre par la liqueur de Fehling. Par différence, on obtient la quantité de saccharose contenue dans le vin.

Polarisation. 1^o Vin blanc : 60 c.c. de vin sont additionnés de 3 c.c. de sous-acétate de plomb liquide; il se forme un précipité que l'on sépare par filtration. On ajoute à 30 c.c. du liquide filtré 1,5 c.c. de solution saturée de carbonate sodique, on filtre une seconde fois et l'on soumet le liquide filtré à la polarisation. Le résultat doit être multiplié par la fraction $\frac{44}{10}$.

2^o Vin rouge : 60 c.c. de vin sont additionnés de 6 c.c. de solution d'acétate basique de plomb; on filtre et l'on ajoute au liquide filtré 3 c.c. de solution saturée de carbonate sodique, on filtre de nouveau et l'on soumet à la polarisation. Le résultat doit être multiplié par $\frac{6}{5}$.

Les quantités sont choisies de façon que le liquide filtré soit suffisant pour remplir les tubes de 22 centimètres (capacité : 28 c.c.) du polaristrobomètre de Wild.

Au lieu de l'acétate basique de plomb, on peut aussi employer du charbon animal purifié, en quantité aussi petite que possible; on évite de cette façon l'addition de solution de carbonate sodique et le volume du vin n'est pas modifié.

Si l'on constate au polarimètre (en couche de 22 centimètres) une déviation vers la droite, supérieure à 0,3° Wild, on opère de la façon suivante : on évapore au bain-marie à consistance sirupeuse, 210 c.c. de vin, que l'on a additionnés de quelques gouttes de solution (1 : 5) d'acétate potassique. On ajoute peu à peu au résidu, en agitant continuellement 200 c.c. d'alcool à 90 vol. % et lorsque le liquide est entièrement clarifié, on le filtre dans un matras et l'on réduit, par l'évaporation, à 5 c.c. environ. On traite le résidu par 15 c.c. d'eau environ, on ajoute un peu de charbon animal purifié, on filtre dans une éprouvette graduée, et on lave au moyen d'eau distillée jusqu'à ce que la quantité de liquide atteigne 30 c.c. Si le liquide montre une déviation supérieure à -1- 0,5° Wild, le vin renferme de l'amyline, substance dextrinoïde, non fermentescible, qui accompagne toujours la glucose du commerce. Un vin semblable aurait été gâllisé, c'est-à-dire additionné de glucose.

Si dans l'essai par la liqueur de Fehling, on a rencontré plus de 0,3 g. de

sucres en 100 c.c., la déviation vers la droite due à l'amyline peut avoir été plus ou moins masquée par la déviation du sucre vers la gauche; on devrait alors traiter par l'alcool de la façon indiquée, même lorsque la déviation vers la droite est inférieure à 0,3° Wild.

Lorsqu'on a constaté (par la liqueur de Fehling) un contenu important en sucre et une déviation peu considérable vers la gauche, la diminution du pouvoir lévogyre peut être produite par le sucre de canne, la dextrine et l'amyline. On décèle la saccharose en faisant bouillir le vin (50 c.c.) avec l'acide chlorhydrique dilué pes. spéc. 1,10 (5 c.c.) et en soumettant de nouveau à la polarisation. Si le pouvoir rotatoire vers la gauche a augmenté, il faut attribuer ce fait à la présence de la saccharose.

D'après Landolt, on constate la relation suivante entre les degrés des différents polarimètres :

1° Wild	=	4,6043°	Soleil
1° Soleil	=	0,217189°	Wild
1° Wild	=	2,89005°	Ventzke
1° Ventzke	=	0,346015°	Wild

On peut aussi doser le sucre en éliminant l'alcool du vin par l'évaporation, puis en ajoutant au résidu un peu de levure de bière bien lavée et en faisant fermenter. On recueille l'anhydride carbonique qui se dégage, dans l'eau de baryte.

Comme 180 p. de sucre de raisin répondent à 394 p. de carbonate barytique, la quantité de carbonate barytique formée, multipliée par 0,457, donne le poids correspondant de glucose fermenté.

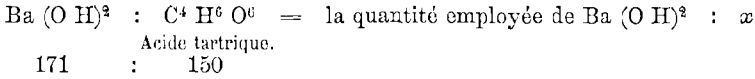
Glycérine. — Les vins naturels peuvent en renfermer jusqu'à 1,5 ‰. Généralement, ils en contiennent 0,8—0,9 ‰. De très petites quantités de glycérine (0,15—0,08—0,05 ‰) indiquent un vin artificiel; de fortes quantités, un vin schéélisé.

Pour doser la glycérine, on évapore à siccité, au bain-marie, 100 c.c. de vin blanc ou de vin rouge décoloré, mélangés de 5 g. de chaux fraîchement délitée; on pulvérise le résidu desséché, on le fait bouillir au bain-marie avec 50 c.c. d'alcool à 96 vol. ‰, on laisse déposer, on filtre, on lave le résidu avec le même alcool, on filtre de nouveau et l'on évapore les solutions alcooliques jusqu'à consistance pâteuse, puis on reprend le résidu par 10—20 c.c. d'alcool absolu; on sépare le liquide alcoolique, on l'introduit dans un vase muni d'une bonne fermeture et on y ajoute encore 15 c.c. d'éther. Aussitôt que la solution alcoolico-éthérée est redevenue limpide, on la sépare, on l'évapore avec précaution dans un petit vase de verre pesé et l'on dessèche à 100° le résidu qu'elle abandonne, jusqu'à pesanteur constante.

Acides. — La réaction acide du vin est due principalement au tartrate acide de potassium; l'acide tartrique ne s'y trouve guère que pour 0,05 ‰; l'acide succinique, pour 0,06—0,15 ‰; l'acide acétique, pour 0,02—0,18 ‰. Dans les mauvaises années, le vin renferme aussi de l'acide malique. Le contenu total en acides ne dépasse pas 0,6 ‰; il est en moyenne de 0,2—0,3 ‰.

On détermine ordinairement les acides comme acide tartrique, de la façon suivante : On place 20 c.c. de vin blanc dans une capsule en porcelaine, puis on y ajoute quelques gouttes de solution alcoolique d'acide rosolique (1 : 100) ou de solution alcoolique (1 : 100) de phénolphtaléine : $C^{20}H^{14}O^4$. On fait ensuite arriver, d'une burette graduée, une quantité de solution normale de baryte, suffisante pour amener la coloration rouge.

Si c'est un vin rouge que l'on doit examiner, on ajoute de la solution normale de baryte, jusqu'à ce qu'un papier de tournesol sensible n'indique plus de réaction acide; le changement de réaction est aussi indiqué par le changement de coloration que subit le vin; il passe généralement au vert sale :



Pour déceler l'acide acétique en même temps que les autres acides volatils, on traite 500 c.c. de vin par 3 g. d'acide tartrique et l'on distille en recueillant au moins 460 c.c.; on dose le liquide distillé par la méthode acidimétrique; on détermine le tout comme acide acétique.

Cendres. Le contenu des vins en cendres varie de 0,15—0,25 %; les vins plâtrés en contiennent jusqu'à 0,6 %; les vins artificiels en renferment peu. Généralement, le contenu en cendres forme environ $\frac{1}{10}$ du poids de l'extrait.

Pour déterminer la quantité de cendres, on évapore 100 c.c. de vin dans un creuset en platine, puis on chauffe le résidu au rouge sombre, au contact de l'air, jusqu'à ce que les cendres soient devenues entièrement blanches.

Les cendres des vins se composent de potasse, de magnésie, de chaux, parfois de traces d'alumine, unies aux acides phosphorique, sulfurique, chlorhydrique.

L'acide phosphorique (en moyenne 0,025 %) se dose, dans la solution nitrique des cendres (obtenues de 100 c.c. de vin), au moyen de molybdate ammonique. Si les cendres n'étaient pas franchement alcalines, on évaporerait le vin avec du carbonate sodique et du nitrate potassique, on incinérerait faiblement le résidu, on le reprendrait par l'acide nitrique dilué et on traiterait alors par le molybdate ammonique.

L'acide sulfurique se dose directement dans le vin acidulé par l'acide chlorhydrique; en moyenne, il en existe 0,02—0,05 %.

Acide sulfureux. On le rencontre parfois dans le vin. Il provient soit du soufrage des tonneaux, soit du bisulfite sodique que l'on ajoute parfois pour ralentir ou modifier la fermentation. Pour le doser, on soumet 100 c.c. de vin à la distillation dans un courant d'anhydride carbonique, après avoir ajouté de l'acide phosphorique, et l'on reçoit les produits de la distillation dans quelques c.c. de solution normale d'iode; la distillation étant terminée, on acidule la liqueur (qui doit renfermer de l'iode en excès) par l'acide chlorhydrique, on la chauffe et on la traite par le chlorure barytique. L'acide sulfureux, transformé en acide sulfurique par l'iode, donne un précipité de sulfate barytique. Le poids du sulfate barytique desséché, multiplié par 0,27468, donne la quantité correspondante d'anhydride sulfureux.

L'acide salicylique est parfois employé pour conserver le moût avant la fermentation, ou même introduit dans le vin. Pour le reconnaître, on ajoute au vin débarrassé de son alcool, un peu d'acide phosphorique et de sulfate sodique, puis on l'agite avec de l'éther ou de l'alcool amylique; on décante et l'on ajoute à quelques gouttes du liquide décanté 1—2 gouttes de solution de chlorure ferrique, diluées de 10 c.c. d'eau; il se manifeste bientôt une coloration violette, ou bleu noir foncé. Si le vin renferme du tannin, il est préférable d'agiter avec du benzol ou du sulfure de carbone, qui ne dissolvent pas le tannin.

Différentes espèces de vins. On distingue les vins en vins rouges, vins blancs et vins-liqueurs. Pour préparer les vins rouges, on fait fermenter le raisin écrasé avec ses enveloppes, qui seules renferment la matière colorante; le vin rouge se distingue ainsi du vin blanc, en ce qu'il renferme la matière colorante rouge et le tannin des enveloppes du fruit. Les vins blancs sont préparés soit avec du raisin blanc, soit avec le suc de raisins colorés, que l'on soumet à la fermentation après l'avoir débarrassé des enveloppes. Les vins-liqueurs se distinguent par un contenu plus considérable en alcool et parfois aussi en sucre. Ceux de ces vins qui renferment beaucoup de sucre,

prennent le nom de vins doux; ceux qui en renferment peu, se nomment vins secs.

Un vin de bonne qualité doit être limpide, posséder une odeur et une saveur particulières; il doit renfermer 9—10 vol. % d'alcool (vin blanc et vin rouge), 2—3 % d'extrait, 0,15—0,20 % de sucre de raisin, 0,6—0,8 % de glycérine, 0,5—0,6 % d'acides, environ 0,2 % de cendres, 0,02—0,025 % d'acide phosphorique et 0,02—0,03 % d'acide sulfurique. Sa pes. spéc. doit être de 0,995—0,996. Au polaristrobomètre, il doit donner une déviation de 0,1—0,3° vers la droite.

Les vins du Midi renferment de 14—20 % d'alcool, une assez forte proportion de sucre, d'extrait et de cendres.

Matières colorantes artificielles du vin. Différentes matières sont employées pour colorer le vin rouge, notamment : le suc de myrtilles (*Vaccinium myrtillus*), les fleurs de rose trémière (*Alcea rosea*), le suc de baies de sureau (*Sambucus nigra*), le suc de betterave, le bois de campêche, la cochenille, le fernambouc, l'indigo, la fuchsine. Dans le midi de la France et en Espagne, on se sert beaucoup du fruit du *Phytolacca decandra*. Généralement, ces substances ne se rencontrent pas en assez grandes quantités pour exercer une action pernicieuse sur l'organisme.

1° Le vin rouge pur, agité fortement dans un flacon incolore, donne une mousse blanchâtre ou à peine rosée. Les vins colorés artificiellement donnent une mousse plus ou moins rouge, violette, bleuâtre; toutefois, quelques vins français, comme le Roussillon, donnent une mousse rouge sans être colorés artificiellement.

2° On dilue le vin de 9 vol. d'eau, puis on ajoute à ce liquide $\frac{1}{3}$ de son vol. d'une solution concentrée de sulfate cuivrique; un vin rouge naturel est décoloré. La matière colorante des baies de *Ligustrum* devient bleue; celle des cerises, de la mauve, de la fuchsine, devient violette; celle de la myrtille ne subit pas de changement. Une matière colorante du vin qui n'aurait pas subi la fermentation (ajoutée par après), devient d'un violet intense (Böttger).

3° On ajoute au vin 1 vol. d'acide nitrique pur à 30 %; la matière colorante du vin pur se conserve pendant 1 heure environ, tandis que la coloration produite par la fuchsine, l'alizarine, la mauve, les baies du myrtiller, la betterave, le bois rouge, la cochenille, disparaît en quelques secondes (Sulzer).

4° On peut encore traiter le vin par voie dialytique de la façon suivante : On dissout 5 g. de gélatine dans 90—100 c.c. d'eau bouillante, puis on verse la solution sur une assiette plate. Après refroidissement, on découpe la masse gélatineuse en cubes, on place quelques-uns de ces cubes dans le vin et on les y laisse pendant 2 jours. Après ce temps, on décante le vin et l'on place les cubes sur une surface en porcelaine. Si la matière colorante du vin est naturelle, les cubes ne sont colorés qu'à la surface; si elle est due à la fuchsine, à la cochenille, au bois de campêche, à l'indigo, au chou-rouge, à la betterave, aux feuilles de mauve, les cubes se montrent profondément colorés : en rouge intense, pour la fuchsine, la betterave et le chou; en jaune brun, pour le bois de campêche; en bleu, pour l'indigo, etc.

5° Quand on l'évapore dans une capsule en porcelaine, le vin rouge naturel abandonne sur les bords un dépôt brun rouge; ce dépôt est rouge ou violet en présence d'une matière colorante artificielle.

6° On traite 10 c.c. de vin rouge par 20 c.c. d'eau et 5 c.c. d'ammoniaque à 10 %; la couleur, d'abord verdâtre, devient, après $\frac{1}{4}$ d'heure, vert-bouteille et enfin brune. Les vins de Roussillon passent du bleu verdâtre au vert sale. Les vins colorés par la cochenille et le campêche deviennent rouge violet par l'ammoniaque; la matière colorante de la mauve passe au vert, puis au jaune; celle

Réactions des matières colorantes

RÉACTIFS.	BAIES DU MYRTILLER.	BAIES DU SUREAU.	BAIES D'YÈBLE.	FLEURS DE ROSE TRÉMÈRE.
Zinc et acide chlor- hydrique.	Peu à peu faible- ment décoloré.	Décoloré.	Rouge brun.	Rouge.
Ammoniaque.	Vert brun.	Noir verdâtre.	Noir verdâtre.	Vert foncé.
Acide nitrique.	A froid, rouge de sang; par ébul- lition, rapide- ment orangé.	Rouge; par ébullition, jaune.	Rouge; par ébullition, jaune.	Rouge de sang; par ébullition, jaune.
Baryte.	—	Précipité gris vert; liqueur incolore.	Précipité gris vert; liqueur verdâtre.	Précipité vert; liqueur verte.
Soude.	Vert brun.	Brun rougeâtre; dilué, jaune verdâtre.	Brun rougeâtre; dilué, jaune verdâtre.	Précipité vert.
Sous-acétate de plomb.	Précipité bleu.	Précipité gris vert foncé; liqueur jaunâtre.	Précipité gris vert foncé; liqueur jaunâtre.	Précipité bleu violet; liqueur violette.
Sulfate cuivrique.	Violet.	Liqueur brun rouge foncé.	Liqueur brun rouge foncé.	Précipité bleu; liqueur bleu violet.
Carbonate sodique.	Noir bleu.	Gris vert foncé.	Vert brunâtre.	Vert olive foncé.
Borax.	Rouge amaran- the.	Rouge.	Rouge.	Rouge brun foncé.

artificielles des vins (Griessmayer).

FLEURS DE MAUVE.	BETTERAVE.	COCHENILLE.	FERNAMBOUC.	FUCHSINE.
Rouge.	Décoloré.	Brun rouge tirant sur orangé.	D'abord rouge, puis décoloré.	Rapidement décoloré.
Jaune brun.	Rouge brun pâle sale.	Rouge pourpre foncé, tirant sur le bleu violet.	Rouge de sang.	Rapidement décoloré.
Rouge; par ébullition, jaune.	A froid, déjà décoloré.	A froid, plus pâle; par ébullition, jaune.	Rouge; après échauffement, jaune.	A froid, rien de particulier; à chaud, orangé à jaune foncé.
Précipité jaune verdâtre; liqueur jaune.	Précipité gris; liqueur incolore.	Précipité rouge amaranthe; liqueur rouge.	Brun rouge sale.	—
Jaune brunâtre.	Gris brun pâle.	Rouge pourpre foncé avec pointe violette.	Rouge.	—
Précipité vert pré; liqueur jaune.	Précipité brun floconneux; liqueur incolore.	Précipité bleu violet.	Précipité rouge chair.	—
Précipité brun foncé; liqueur vert sale.	Liqueur verte; un peu de précipité en suspension.	Liqueur bleu violet.	Liqueur bleu violet.	—
Vert olive clair.	Rouge noirâtre.	Rouge pourpre.	Rouge de sang.	—
Vert.	Rouge.	Rouge de sang.	Rouge rubis.	—

des myrtilles devient d'abord violette, puis rouge, puis brune; celle du *Phytolacca* devient aussitôt jaune; la fuchsine se décolore peu à peu.

7° Le vin rouge, dilué de son poids d'eau et traité par un égal volume de solution de carbonate sodique (1 p. de sel cristallisé : 10) se colore progressivement en vert, même en présence de suc des baies du *Sambucus ebulus*, du sureau et des fleurs de mauve. Si le vin renfermait du suc de myrtilles, de baies de *Phytolacca*, ou de betterave, sa couleur passe au violet, au rose rouge, ou au violet verdâtre. Si l'on dissout dans le vin un peu d'alun avant de le traiter par le carbonate sodique, il se forme un précipité bleu violet foncé, en présence de suc de baies de sureau ou d'yble.

8° On ajoute à 50 c.c. du vin, 10 c.c. d'une solution de sous-acétate de plomb à 1,320 pes. spéc., on chauffe sans aller jusqu'à l'ébullition, on filtre et quand le mélange est presque entièrement refroidi, on ajoute 10 gouttes d'acide acétique et 10 c.c. d'alcool amylique. On agite, puis on laisse reposer. Après quelque temps, l'alcool amylique s'est rassemblé à la partie supérieure du liquide. Il est incolore, quand le vin est pur; rose ou rouge, quand le vin renferme de la fuchsine; jaune, quand il renferme de l'acide rosolique; rose ou rouge violet, lorsqu'il renferme de l'orseille.

On décante l'alcool amylique coloré; on y ajoute 1 volume d'ammoniaque, on agite, puis on laisse reposer. Lorsque l'alcool amylique se décolore, sans colorer la couche ammoniacale, la matière colorante est de la fuchsine. Lorsque l'alcool amylique étant décoloré, la couche ammoniacale a pris une coloration rouge violet, c'est indice d'acide rosolique; si la couche ammoniacale est bleu violet, c'est indice d'orseille.

9° Le vin rouge, traité par 10 vol. d'eau de chaux, devient brun jaune s'il est pur; en présence de suc de myrtilles, il devient d'abord d'un bleu intense, puis vert. En présence de la matière colorante des fruits de sureau ou de mauve, il devient vert. En présence de suc des baies du *Phytolacca*, du suc de betteraves, il devient jaune. Dans ce dernier cas, on traite la liqueur par un léger excès d'acide chlorhydrique; la matière colorante de la betterave se colore en rouge. La couleur de la fuchsine est détruite par l'eau de chaux et le mélange est incolore.

10° On traite le vin par du peroxyde de manganèse pulvérisé, on agite de temps en temps et l'on chauffe; le vin fuchsiné n'éprouve guère de changement de coloration, tandis que le vin naturel et celui qui renferme d'autres matières colorantes devient incolore ou presque incolore.

11° Pour reconnaître la fuchsine, on évapore 100 c.c. de vin à demi-volume, on traite, après refroidissement, par 5 g. d'ammoniaque liquide, et, après un quart d'heure, on ajoute $\frac{1}{2}$ vol. d'éther; on agite fortement, on laisse déposer, on décante la couche éthérée et l'on en imbibe des filaments incolores de laine ou de soie que l'on fait ensuite sécher; ils se colorent peu à peu en rouge plus ou moins foncé.

12° On peut aussi traiter 20 c.c. de vin par 1 g. de magnésie calcinée, et agiter ensuite avec un mélange d'alcool amylique et d'éther; après repos, on décante la couche éthérée dont on imbibe des filaments de laine, comme il est dit ci-dessus.

13° On débarrasse par la chaleur, le vin de l'alcool qu'il renferme, puis on l'agite avec l'alcool amylique. La matière colorante des myrtilles, de la mauve, la fuchsine, passent presque en entier dans l'alcool; la matière colorante du vin y est très peu soluble, celle du *Phytolacca* ne l'est pas du tout.

Le vin sert à la préparation des vins médicinaux. La pharmacopée belge (1854) emploie le vin rouge pour préparer le vin aromatique, le vin blanc pour le vin antiscorbutique, et le vin de Malaga pour tous les autres vins. Elle fait macérer les substances avec un poids égal

d'alcool avant d'ajouter le vin. L'addition d'alcool favorise la conservation du vin. Le codex français ajoute aux substances 2 fois leur poids d'alcool, excepté lorsqu'il prépare le vin au moyen du vin de Grenache qui renferme 15 % d'alcool.

Bière.

Cerevisia.

On désigne sous le nom de bière, une liqueur renfermant quelques % d'alcool, que l'on prépare en soumettant à la fermentation alcoolique le moût obtenu de différentes céréales (orge, épeautre, etc.), après l'avoir additionné de houblon.

Préparation. — Elle comprend les opérations suivantes :

1^o Préparation du malt, d'après le procédé indiqué à l'article : alcool, en faisant germer les céréales pour produire la diastase et en interrompant ensuite la germination par la dessiccation des graines.

2^o Préparation du moût. On divise le malt, on le traite par de l'eau à la température de 60—65°, et l'on maintient cette température, jusqu'à ce que la saccharification soit terminée. On fait alors bouillir le mélange, on décante la partie liquide, après déposition, et, pour l'aromatiser, on la porte à l'ébullition après l'avoir additionnée de houblon.

3^o Fermentation. La liqueur, séparée du houblon, est refroidie aussi rapidement que possible et additionnée de levure de bière. Lorsqu'on abandonne le mélange à lui-même sans le refroidir artificiellement, il s'échauffe au point d'atteindre la température de 25° et au delà, et la fermentation se termine en un court espace de temps. On obtient, par ce procédé, les bières à fermentation haute, d'une conservation difficile; telles sont, par exemple, les bières belges. Si, au contraire, on refroidit le liquide fermentescible au moyen de flotteurs, ou de doubles fonds remplis de glace, la fermentation se prolonge pendant plusieurs jours; le *Saccharomyces cerevisiae* de la levure, au lieu de se multiplier rapidement comme dans le premier cas, végète beaucoup plus lentement, et l'on obtient les bières à fermentation basse, de conservation facile. La plupart des bières allemandes sont préparées par fermentation basse.

Quand la fermentation principale est terminée, la bière est clarifiée et introduite dans des tonneaux dans lesquels la fermentation se continue lentement; en même temps, la bière se sature d'anhydride carbonique.

Composition de la bière. — Les principaux constituants de la bière sont : l'eau, l'alcool, la glucose (maltose), la dextrine, l'anhydride carbonique; elle renferme aussi des matières albuminoïdes, extractives, amères, de petites quantités de glycérine, d'acides acétique, lactique, succinique, des substances résineuses et grasses provenant du houblon, des phosphates alcalins et alcalino-terreux.

Le tableau suivant, donné par J. Kœnig, indique la composition de quelques bières :

Composition moyenne de quelques bières, résultant de plus de cent analyses.
(Koenig.)

	Pesanteur spécifique	Eau.	Anhydride carbonique.	Alcool.	Extrait.	Matières albuminoïdes.	Sucre.	Dextrine et gomme.	Acide lactique.	Glycérine.	Cendres.	Acide phosphorique.	
	°/o	°/o	vol °/o	°/o	°/o	°/o	°/o	°/o	°/o	°/o	°/o	°/o	
Bières allemandes.	Bière d'hiver.	1,0142	91,84	0,228	3,206	4,088	0,844	0,442	2,924	0,416	0,202	0,200	0,066
	Bière d'été (Lagerbier)	1,0139	90,74	0,248	3,679	3,642	0,491	0,872	4,390	0,428	0,248	0,223	0,070
	Bière d'exportation.	1,0237	88,72	0,245	4,066	7,227	0,710	0,900	—	0,166	—	0,267	0,082
Porter et Ale .	1,0153	88,52	0,213	5,164	6,324	0,730	0,884	—	0,325	—	0,273	0,088	

Une bonne bière doit être entièrement limpide, d'une couleur variant du jaune pâle au brun foncé; elle ne doit avoir ni odeur, ni saveur acide, elle ne doit pas posséder d'arrière goût amer-âcre, ni de saveur douce accentuée.

Les procédés de dosage des différents constituants de la bière, sont sensiblement les mêmes que ceux qui nous ont servi à déterminer les éléments du vin.

1° Alcool. On le détermine, comme dans le vin, en soumettant à la distillation une quantité connue de bière; 200—300 c.c. sont ici nécessaires, et la bière doit être rendue légèrement alcaline par la soude, avant d'être soumise à la distillation; on distille environ les $\frac{2}{3}$ de la liqueur. Si le liquide distillé possédait une odeur désagréable d'huile de fusel, ce serait un indice que l'on a employé à la préparation de la bière, au lieu de malt, du sucre ou du sirop de fécule, de la fécule de pomme de terre, qui fournissent à la fermentation beaucoup plus d'huile de fusel que le malt.

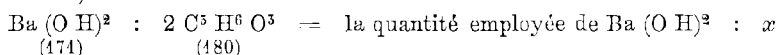
2° Extrait. On le détermine par évaporation, comme on le fait pour le vin. On peut aussi déduire approximativement la quantité d'extrait de la pes. spéc. que possède la bière; l'erreur ne dépasse en aucun cas 0,015 °/o. On se sert, à cet effet, de la table suivante, donnée par Balling.

Pes. spéc. à 17,5° c.	Extrait en °/o.	Pes. spéc. à 17,5° c.	Extrait en °/o.	Pes. spéc. à 17,5° c.	Extrait en °/o.	Pes. spéc. à 17,5° c.	Extrait en °/o.
1,0080	2,0	1,0160	4,0	1,0240	6,0	1,0320	8,0
1,0088	2,2	1,0168	4,2	1,0248	6,2	1,0328	8,2
1,0096	2,4	1,0176	4,4	1,0256	6,4	1,0336	8,4
1,0104	2,6	1,0184	4,6	1,0264	6,6	1,0344	8,6
1,0112	2,8	1,0192	4,8	1,0272	6,8	1,0352	8,8
1,0120	3,0	1,0200	5,0	1,0280	7,0	1,0360	9,0
1,0128	3,2	1,0208	5,2	1,0288	7,2	1,0368	9,2
1,0136	3,4	1,0216	5,4	1,0296	7,4	1,0376	9,4
1,0144	3,6	1,0224	5,6	1,0304	7,6	1,0384	9,6
1,0152	3,8	1,0232	5,8	1,0312	7,8		

Ordinairement, la quantité d'extrait comporte au moins $1\frac{1}{2}$ fois celle de l'alcool.

3° Glycérine. On la détermine comme dans le vin, en employant 200 g. de bière. Dans les bières riches en extrait, le contenu en glycérine atteint 0,25—0,3 %; il ne dépasse pas le $\frac{1}{25}$ de l'extrait total.

4° Acides. Outre l'acide carbonique, la bière renferme surtout de l'acide lactique et très peu d'acides acétique et succinique. On les dose ordinairement à l'état d'acide lactique : $C^5 H^6 O^5$. A cet effet, on prend 100 c.c. de bière, on en chasse l'anhydride carbonique par l'agitation et par l'application d'une chaleur modérée, puis on fait arriver, d'une burette graduée, la solution normale de baryte, jusqu'à ce qu'une goutte de liquide ne rougisso plus un papier bleu de tournesol, sensible :



Généralement, la quantité d'acide ne dépasse pas $\frac{1}{50}$ de l'extrait dans les bières d'hiver, et $\frac{1}{25}$ dans les bières d'été. Griessmayer, qui s'est beaucoup occupé de l'examen des bières, a rencontré tant d'acide dans certaines bières belges, que ces dernières seraient considérées, en Allemagne, comme n'étant pas potables.

5° Matières albuminoïdes. Pour les déterminer, on évapore à siccité 50 c.c. de bière, on mélange le résidu de chaux sodée, puis on le soumet à l'analyse élémentaire. Par la chaux sodée, l'azote des matières albuminoïdes est transformé en ammoniaque, que l'on titre par la solution normale d'acide sulfurique. L'azote de l'ammoniaque, multiplié par 6,2, donne approximativement la quantité de matières albuminoïdes contenue dans la bière.

6° Les cendres et l'acide phosphorique se dosent comme dans le vin. Les bières allemandes renferment normalement 0,2—0,3 % de cendres, dont le tiers environ est de l'acide phosphorique. Quand le contenu d'une bière en cendres est hors de proportion avec son contenu en extrait, la bière a probablement été additionnée de bi-carbonate sodique, de carbonate potassique, de sulfite calcique, de marbre, de borax, d'acide borique, de chlorure sodique, etc., soit afin d'en diminuer l'acidité, soit pour favoriser sa conservation.

7° Sirop de fécule ou sucre de fécule. On le décèle par l'amyline qu'il renferme toujours; comme nous l'avons dit, l'amyline est une substance non fermentescible, qui possède la propriété de dévier la lumière polarisée vers la droite, trois fois plus fortement que le sucre glucose. On traite l'extrait laissé par l'évaporation de la bière, par l'alcool, afin d'en précipiter la dextrine; puis, après avoir éliminé l'alcool de la liqueur, on additionne le résidu d'eau et de levure de bière et on le fait fermenter pendant 4 jours; après ce temps, la glucose de l'extrait est entièrement décomposée. On décolore la liqueur au charbon, puis on filtre; le liquide filtré dévie fortement la lumière polarisée vers la droite.

8° Acide salicylique. On l'ajoute à la bière pour la conserver. Kolbe a constaté qu'il était absorbé et décomposé par le bois des tonneaux. Pour le déceler, on concentre la bière, on prend environ 10 c.c. du liquide concentré, on les acidule par 10—15 gouttes d'acide sulfurique dilué; on agite la liqueur avec de l'éther, que l'on décante, puis que l'on ajoute à une solution très diluée de chlorure ferrique; une coloration violette indiquerait l'acide salicylique.

9° Recherche des alcaloïdes, des matières amères et des substances employées pour remplacer le houblon (*Dragendorff*). On évapore, à demi-volume, au bain-marie 2 litres de bière et l'on ajoute au liquide encore chaud de l'acétate de plomb très basique, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. On filtre rapidement à l'abri de l'air. La matière du houblon est précipitée par l'acétate de plomb, d'autant plus complètement que cet acétate

est plus riche en oxyde. On traite le liquide filtré par de l'acide sulfurique dilué, en quantité suffisante pour précipiter l'excès de plomb, après avoir ajouté 40 gouttes de solution de gélatine (1 : 20), qui favorise la déposition rapide du précipité. On filtre de nouveau; le liquide ne doit plus posséder de saveur amère. On l'additionne d'ammoniaque, jusqu'à ce que l'excès de l'acide sulfurique et une partie de l'acide acétique soient neutralisés (*), puis on évapore jusqu'à volume de 250 - 300 c.c. Le résidu est additionné de 4 volumes d'alcool absolu, qui précipite la dextrine et d'autres substances analogues. On agite, on laisse déposer pendant un jour dans un endroit frais et l'on filtre. On distille le liquide filtré pour en retirer la plus grande partie de l'alcool, puis, après s'être assuré qu'il est encore acide, on l'agite successivement avec de l'essence de pétrole, du benzol et du chloroforme. On le rend ensuite alcalin par l'ammoniaque et l'on agite de nouveau et successivement avec les mêmes dissolvants.

Lorsque la bière est pure, elle cède peu de chose à l'essence de pétrole et le résidu de l'évaporation, qui est à peine amer, se dissout dans l'acide chlorhydrique en donnant une liqueur incolore. Lorsqu'on le traite par l'acide sulfurique concentré, par le sucre et l'acide sulfurique concentré, et par l'acide nitrique, il ne prend qu'une teinte jaunâtre. Le benzol n'enlève qu'une très petite quantité d'une matière résinoïde faiblement amère, qui se comporte, en présence des acides, comme le résidu obtenu de l'essence de pétrole. Dissous dans l'acide sulfurique étendu (1 : 50), il ne donne pas de précipité par les réactifs généraux des alcaloïdes et ne réduit pas le chlorure d'or à chaud. Seul, l'acide phosphomolybdique donne un léger trouble après quelque temps. Le résidu du chloroforme se comporte d'une façon semblable. Les dissolvants n'enlèvent presque rien à la solution alcaline; le benzol dissout une trace d'une substance sans action physiologique et qui ne donne pas de coloration caractéristique sous l'influence des réactifs. Les matières amères étrangères sont décelées de la manière suivante :

Absinthe. Dans l'extrait de la solution acide, abandonné par l'essence de pétrole, se trouve l'essence d'absinthe, reconnaissable à son odeur, et une partie de la matière amère. L'acide sulfurique concentré colore ce résidu en brun; à la longue, la coloration passe au violet. L'acide sulfurique et le sucre produisent graduellement une coloration violet rouge. Une portion du résidu, dissoute dans un peu d'eau, réduit la solution ammoniacale filtrée de nitrate d'argent; elle ne donne qu'un trouble faible, lorsqu'on la traite par le tannin, l'iodure potassique ioduré et le nitrate mercurieux; elle précipite le chlorure d'or et l'iodure mercurico-potassique. Le benzol et le chloroforme enlèvent une partie de la matière amère, qui présente les mêmes réactions.

Matière amère du *Ledum palustre*. L'essence de pétrole enlève l'essence à odeur particulière; le benzol et le chloroforme, la matière qui donne une coloration violet rouge par l'acide sulfurique et le sucre et dégage l'odeur particulière de l'éricinol, lorsqu'on la fait bouillir avec de l'acide sulfurique dilué (1 : 10). Cette matière amère réduit le chlorure d'or et la solution cuprico-alcaline et précipite par le tannin et l'iodure potassique ioduré. Les extraits abandonnés par le benzol et le chloroforme, non plus que les solutions alcalines, ne fournissent de réaction caractéristique.

Trèfle d'eau, *Menyanthes trifoliata*. Le benzol et surtout le chloroforme enlèvent la ményanthine, matière très amère. Le résidu de l'évaporation, chauffé avec l'acide sulfurique dilué (1 : 10), développe l'odeur d'amandes amères, particulière au ményanthol. Il réduit la solution ammoniacale de nitrate d'argent, la solution cuprico-alcaline; sa solution aqueuse est précipitée par le

(*) Ce degré de neutralisation est atteint lorsque quelques gouttes de la liqueur ne colorent plus en bleu le violet de méthyle.

tannin, l'iode potassique ioduré, l'iode mercurico-potassique et le chlorure d'or. L'essence de pétrole ne dissout que des traces de matière amère.

Coloquinte. La colocynthine est dissoute par le chloroforme. Le résidu, dissous dans l'eau et agité avec du chloroforme, donne les réactions de la colocynthine (voyez : Coloquinte).

Quassia. Le benzol et surtout le chloroforme enlèvent la quassine, dont la saveur est très amère.

Coque du Levant. La picrotoxine est enlevée par le chloroforme (voyez : Picrotoxine).

Ecorce de saule. La salicine est difficilement enlevée par les dissolvants dont nous avons parlé jusqu'à présent; l'alcool amylique la dissout aisément.

Aloès. Pour déceler l'aloès dans la bière, on la traite par l'acétate neutre de plomb; on filtre et l'on agite le liquide avec l'alcool amylique. Le résidu de l'évaporation de ce dissolvant possède la saveur caractéristique de l'aloès, réduit le chlorure d'or et la solution cuprico-alkaline et donne des précipités avec le bromure potassique bromuré, l'acétate basique de plomb et le nitrate mercurieux. Bouilli avec de l'acide nitrique concentré, il donne de l'acide picrique.

Gentiane. On précipite également par l'acétate neutre de plomb, on élimine l'excès de plomb par l'acide sulfurique, on évapore le liquide filtré à consistance sirupeuse, on l'acidule par l'acide nitrique et on le soumet à la dialyse. Le liquide dialysé, neutralisé, est traité par l'acétate neutre de plomb et filtré. On précipite ensuite l'amer de gentiane par l'acétate basique de plomb et l'ammoniaque. On lave le précipité, on le décompose par l'acide sulfhydrique, on filtre et on agite le liquide filtré avec le benzol ou le chloroforme. L'amer de gentiane, traité par la solution de chlorure ferrique ne précipite pas, mais donne une liqueur brune; il réduit la solution ammoniacale d'argent, la solution cuprico-alkaline et il est précipité par le bromure potassique bromuré, le nitrate mercurieux, le chlorure d'or et l'acide phospho-molybdique.

Strychnine. Pour déceler la strychnine dans la bière, on fait digérer pendant 24 heures 1—2 litres de bière avec 50 g. de charbon animal purifié, puis on filtre, on lave le charbon au moyen d'eau froide, et on le fait bouillir avec de l'alcool. La liqueur alcoolique est évaporée et le résidu qu'elle abandonne est agité avec le chloroforme; on volatilise ce dernier dissolvant et l'on essaie le résidu par l'acide sulfurique et le dichromate potassique (voyez : Strychnine).

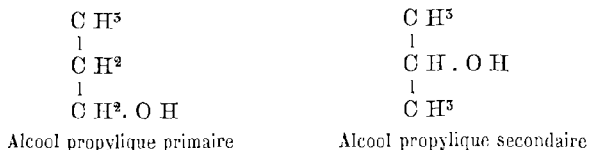
Colchicine. Elle est enlevée de la solution acide par le benzol et le chloroforme; on la purifie en reprenant par l'eau le résidu laissé par ces deux dissolvants, en précipitant l'alkaloïde par le tannin, en lavant, en ajoutant au précipité de l'oxyde de plomb humide et en l'extrayant par l'alcool, l'éther ou le chloroforme. On soumet aux réactions de la colchicine (voyez cet alkaloïde), et notamment à l'acide nitrique (1,4 pes. spéc.), qui colore la colchicine en bleu violet.

Il existe dans le houblon une substance qui donne les principales réactions de la colchicine, est enlevée par les mêmes dissolvants, précipite par le tannin, le chlorure d'or, l'iode potassique ioduré, l'iode mercurico-potassique, l'acide phospho-molybdique. Cette substance, qui n'est pas toxique, donne avec l'acide nitrique concentré une coloration rose rouge et non pas bleu violet.

Acide picrique. On évapore 1 litre de bière à consistance sirupeuse et l'on extrait le résidu par de l'alcool à 90 %, acidulé par quelques gouttes d'acide sulfurique dilué. Le liquide filtré est soumis aux réactions de l'acide picrique (voyez cet acide).

Alcool propylique, $C^3 H^7 O H$.

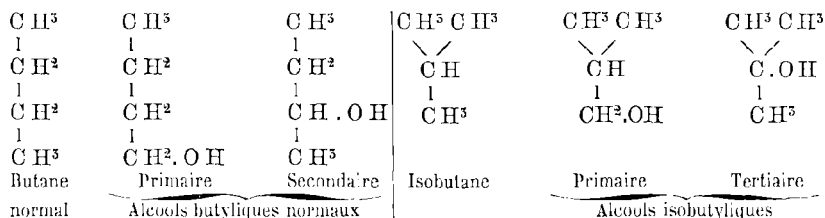
Il peut exister sous deux formes :



Le premier entre en ébullition à $97,41^\circ$, et possède une pes. spéc. de 0,8066. L'alcool secondaire entre en ébullition à $83^\circ - 84^\circ$; sa pes. spéc. est de 0,791 à 15° .

Alcool butylique, $C^4 H^9 O H$.

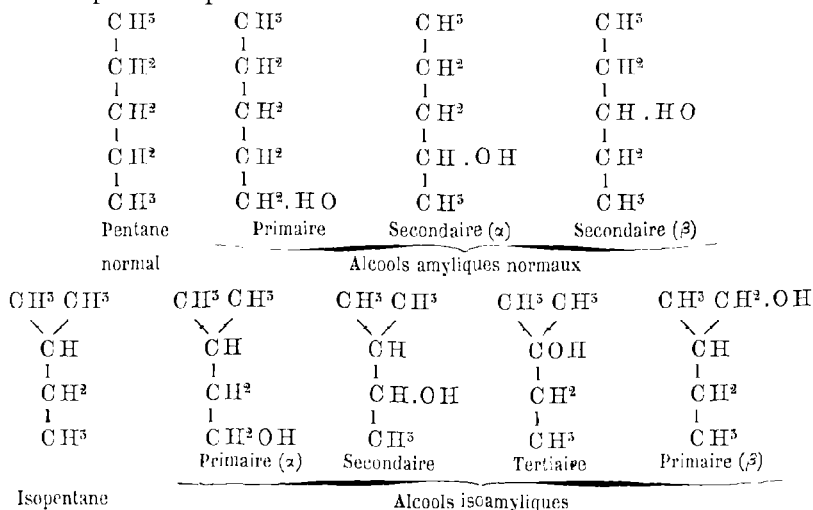
Il en existe 4 isomères :

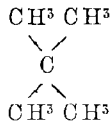


P. d'ébull. $116,9^\circ$ | P. d'ébull. $96^\circ - 98^\circ$ | P. d'ébull. $108^\circ C$ | P. d'ébull. $82^\circ - 83^\circ$
 P. spéc. $0,824$ à 0° | P. spéc. $0,850$ à 0° | P. sp. $0,8003$ à 18° | P. spéc. $0,7788$ à 30°

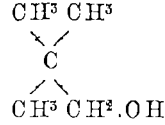
Alcool amylique, $C^5 H^{11} O H$.

Théoriquement il peut en exister 8 isomères :





Tétraméthyl-méthane



Alcool triméthyléthylrique

Les deux derniers alcools ne sont pas connus d'une manière positive.

Alcool isoamylique, $\text{C}^5\text{H}^{11} \cdot \text{OH}$.

Alcool amylique, alcool amylique de fermentation.

Alcohol amylicus.

Historique. — L'alcool amylique de fermentation a été préparé à l'état impur par Scheele (1785). Dumas (1834) a fait connaître sa composition; sa nature d'alcool a été déterminée par les travaux de Cahours, Dumas, Stas.

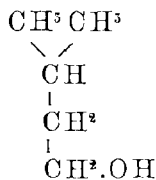
Production. — L'alcool amylique de fermentation constitue la plus grande partie de l'huile de fusel, que l'on recueille comme produit accessoire de la préparation de l'alcool éthylique. Pour le retirer, on agite l'huile de fusel avec une solution de chlorure sodique, afin d'enlever l'alcool éthylique qu'elle a retenu; on décante ensuite l'huile de fusel, on la déshydrate par le chlorure calcique et on la soumet à la distillation fractionnée.

Propriétés. — L'alcool amylique de fermentation est un liquide incolore, mobile, très réfringent, qui brûle avec une flamme éclairante, fuligineuse; il possède une odeur désagréable, particulière, et une saveur brûlante. L'inhalation de ses vapeurs provoque la toux, les maux de tête et l'oppression. Il entre en ébullition à 130—131°, et possède, à 15°, une pes. spéc. de 0,8142. Il est très peu soluble dans l'eau, mais il se mélange en toute proportion avec l'alcool et l'éther.

L'alcool retiré de l'huile de fusel, par distillation fractionnée, est de composition variable, suivant la nature de l'huile de fusel. Son constituant principal est l'alcool α -isoamylique primaire, ou alcool

isopropyléthylrique, représentant l'alcool éthylique : $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{CH}^2 \cdot \text{OH} \end{array}$, dans

lequel un atome d'hydrogène est remplacé par le groupe isopropyl-
 $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \text{ CH}^3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \end{array}$
 lique : $\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \end{array}$. Sa constitution répond donc à la formule :



Cet alcool est optiquement inactif; il renferme des quantités plus

ou moins grandes d'un alcool amylique non encore déterminé, qui dévie à gauche la lumière polarisée. Ce dernier est peut-être l'alcool β -isoamylique primaire. Par oxydation, le premier de ces deux alcools fournit un aldéhyde et un acide valérianique optiquement inactifs; le second, un acide valérianique qui dévie à droite la lumière polarisée. Indépendamment de ces deux alcools, l'alcool amylique de fermentation paraît renfermer de petites quantités d'autres alcools amyliques. Suivant Haitinger, il contient aussi de 0,04—0,1 % de bases organiques, analogues aux bases pyridiques; aussi, lorsque l'alcool amylique doit servir à une recherche toxicologique, doit-on le débarrasser de ces bases, en l'agitant avec l'acide chlorhydrique.

Usages. — L'alcool amylique a été employé à la dose de $\frac{1}{2}$ —1 goutte dans du sirop, pour les enfants de 5—6 mois, et à la dose de 5—6 gouttes pour adultes, plusieurs fois par jour, contre la scrofule, la toux, la dégénérescence graisseuse; il sert surtout à la préparation de l'acide valérianique artificiel et des éthers amyliques composés (essences de fruit). Il est usité en chimie comme dissolvant.

La pharmacopée belge donne à son alcool amylique une pes. spéc. de 0,818.

Alcool hexylique. Alcool caproylique : $C^6H^{13}.OH$. Des 17 isomères théoriquement possibles, quelques-uns seulement sont connus.

L'alcool hexylique normal primaire : $CH^3-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-OH$, se rencontre à l'état d'éther butylique dans l'essence de différents *Heracleum*. Point d'ébullition : 157—158°. Pes. spéc., à 23°, 0,819. Il possède une odeur agréable et par oxydation fournit l'acide capronique normal.

L'huile de marc de raisin renferme un alcool hexylique de constitution encore indéterminée.

Alcool heptylique. Alcool œnanthique : $C^7H^{15}.OH$. En théorie, 39 alcools sont possibles. Très peu d'entre eux sont connus. L'alcool heptylique normal primaire se produit lorsqu'on fait réagir l'hydrogène naissant sur l'œnanthol (aldéhyde de l'acide œnanthique). Il existe un alcool heptylique de constitution indéterminée, dans l'huile de marc de raisin.

Alcool octylique, alcool caprylique : $C^8H^{17}.OH$. 89 isomères sont théoriquement possibles. L'huile de marc de raisin contient l'un d'entre eux, de constitution encore indéterminée. L'alcool octylique normal primaire : $CH^3-(CH^2)^6-CH^2.OH$, existe à l'état d'éther dans certaines essences. L'essence des fruits du *Pastinaca sativa* renferme l'éther butyrique de l'alcool octylique; l'essence des fruits de l'*Heracleum giganteum* renferme son éther acétique; celle de l'*Heracleum sphondylium* renferme, à côté d'acétate d'hexyle, de l'alcool octylique libre, et les éthers octyliques des acides capronique, caprinique et laurique.

Les alcools supérieurs sont peu connus; l'alcool laurylique : $C^{12}H^{25}.OH$, et l'alcool myrylique : $C^{14}H^{29}.OH$, existent dans le blanc de balcine à l'état d'éthers des acides laurique et myristique.

Alcool cétylique, alcool palmitique, éthal : $C^{16}H^{33}.OH$. A l'état d'éther palmitique : $C^{15}H^{31}.COO.C^{16}H^{33}$, il constitue la plus grande partie du blanc de baleine. La cire d'abeilles renferme aussi de petites quantités d'éthers cétyliques.

On l'obtient, en faisant bouillir le blanc de baleine avec une solution alcoolique d'hydrate potassique :



On ajoute de l'eau; l'alcool cétylique se sépare. On le purifie par cristallisation de l'alcool bouillant.

L'alcool cétylique se présente sous forme de lamelles blanches, brillantes, inodores, insipides, insolubles dans l'eau. Il entre en fusion à $49,5^{\circ}$ et en ébullition à 400° environ. Par oxydation, il donne de l'aldéhyde, puis de l'acide palmitique.

Le blanc de baleine renferme, à l'état d'éther stéarique, un alcool de la formule : $C^{18}H^{37}.OH$ — alcool stéarylique —; le même éther se rencontre aussi dans le corps gras que renferme le fruit de la coque du levant.

Alcool cérylique, alcool cérotylique : $C^{27}H^{53}.OH$. A l'état d'éther cérotinique : $C^{26}H^{53}.COOC^{27}H^{53}$, il constitue la majeure partie de la cire de Chine (produite par le *Fraxinus sinensis*, sous l'influence des piqûres d'une espèce de *Coccus*). La cire de l'opium renferme du palmitate de céryle.

On prépare l'alcool cérylique au moyen de la cire de Chine, de la même façon que l'alcool cétylique au moyen du blanc de baleine. C'est une masse analogue à de la cire, qui se transforme par oxydation en acide cérotinique : $C^{27}H^{54}O^2$.

Alcool mélissylique, alcool myricylique : $C^{50}H^{61}.OH$. La partie de la cire d'abeilles qui est insoluble dans l'alcool bouillant, se compose de palmitate mélissylique : $C^{15}H^{31}.COOC^{50}H^{61}$, et de stéarate mélissylique : $C^{17}H^{33}.COOC^{50}H^{61}$.

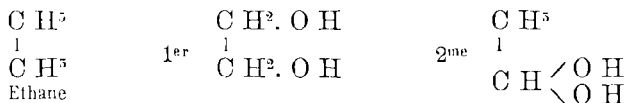
La cire de Carnauba (*Copernicia cerifera*) renferme du cérotate mélissylique : $C^{26}H^{53}.COOC^{50}H^{61}$.

Par oxydation, cet alcool donne l'acide mélissique : $C^{50}H^{60}O^2$.

ALCOOLS BIATOMIQUES, $C^n H^{2n} (OH)^2$.

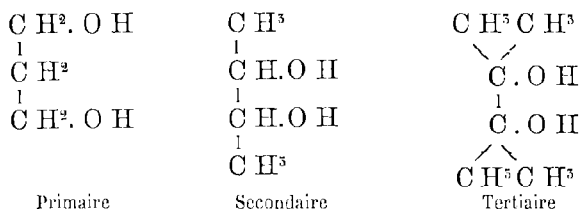
GLYCOLS.

Dans les glycols, les deux groupes hydroxyliques caractéristiques sont fixés sur deux atomes de carbone différents. L'existence de glycols, dont les hydroxyles seraient unis à un même atome de carbone, ne paraît pas possible. Ainsi, théoriquement, l'éthane devrait donner les deux glycols suivants :

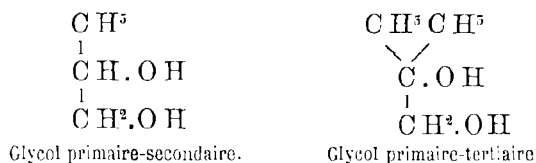


On n'est parvenu à isoler que le premier de ces glycols.

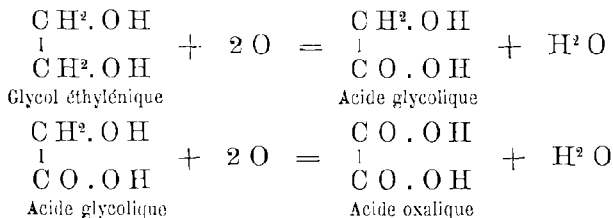
De même qu'il existe des alcools primaires, secondaires, tertiaires, il existe des glycols primaires, secondaires et tertiaires :



Il existe aussi des glycols dans lesquels les hydroxyles se trouvent l'un dans la position primaire, l'autre dans la position secondaire ou tertiaire :

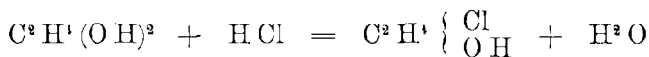


Par oxydation, les glycols primaires fournissent d'abord un acide biatomique, monobasique (acide-alcool); puis, l'oxydation continuant, un acide bibasique :



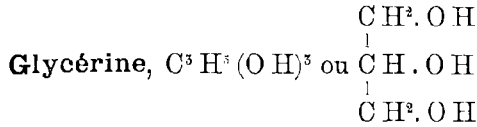
Les glycols, autres que les primaires, surtout ceux dont les atomes de carbone sont nombreux, donnent facilement des combinaisons d'un nombre d'atomes de carbone moins considérable, lorsqu'on les soumet à l'oxydation.

On ne connaît qu'un nombre restreint de glycols. Ce sont généralement des liquides épais, d'une saveur douce, distillables sans décomposition, solubles dans l'alcool et dans l'éther, plus solubles dans l'eau que les alcools. L'acide chlorhydrique les transforme en chlorhydrines, l'un des hydroxyles étant remplacé par 1 atome de chlore :



ALCOOLS TRIATOMIQUES.

Un seul de ces alcools est, jusqu'à présent, parfaitement connu. C'est la glycérine.



Esprit doux des huiles, hydrate lipylique.

Glycerina, glycerinum.

Historique. — En 1799, Scheele découvrit la glycérine dans l'eau qui surnageait un emplâtre de plomb et il la nomma : Esprit doux des huiles. Plus tard, on considéra la glycérine comme un hydrate indifférent d'un radical hypothétique : lipyle ou glycéryle, dont l'oxyde, uni aux acides gras, constituait les graisses animales et végétales. Ce fut Chevreul qui émit l'idée que les graisses possédaient une constitution analogue à celle des éthers. Cette opinion a été confirmée depuis lors. C'est à Pasteur que l'on doit la découverte de la glycérine dans le vin.

État naturel. — La glycérine ne se rencontre dans la nature qu'à l'état combiné. Unie aux acides de la série grasse et de la série de l'acide oléique ($\text{C}^n \text{H}^{2n-2} \text{O}^2$), elle forme des éthers composés, les graisses végétales et animales. Il se produit un peu de glycérine dans la fermentation alcoolique.

Préparation. — On préparait autrefois la glycérine en saponifiant les huiles végétales par la litharge; il se forme un sel de plomb à acides gras (emplâtre de plomb) et la glycérine est mise en liberté. On traitait le liquide aqueux, renfermant la glycérine, par le sulfide hydrique, afin de le débarrasser d'un peu de plomb resté en solution, puis on le concentrait après l'avoir décoloré au moyen du charbon animal. Ce procédé de préparation est abandonné. Actuellement, la glycérine du commerce est obtenue comme produit accessoire de la préparation des bougies stéariques.

C'est l'huile de palme (produite par les fruits de l'*Elaëis guineensis*) qui sert généralement à la préparation de la glycérine. Cette huile se compose surtout de glycérides des acides stéarique, palmitique et oléique; on la traite par un courant de vapeur d'eau surchauffée à la température de 288—315°; elle se décompose en glycérine et en acides gras, qui passent à la distillation avec la vapeur d'eau. Le liquide distillé se compose d'une couche inférieure, renfermant la glycérine en solution dans l'eau, surmontée d'une couche solide, constituée par les acides gras. La couche aqueuse est recueillie, évaporée et purifiée ultérieurement.

Ailleurs, on sépare la glycérine des acides gras par saponification, soit au moyen de la chaux (saponification calcaire), soit au moyen de l'acide sulfurique (saponification sulfurique). Dans la saponification calcaire, on traite les corps gras par un lait de chaux, et l'on soumet le mélange à un courant de vapeur d'eau surchauffée à 182°. On obtient de cette façon un liquide aqueux, formé par la glycérine tenant en solution de petites quantités de chaux, et, d'un autre côté, des acides gras en partie libres, en partie à l'état de sels calcaïques.

Dans la saponification sulfurique, on chauffe les corps gras à 120°, on les traite par 6 % d'acide sulfurique concentré, on ajoute ensuite de l'eau bouillante au mélange et on le distille à la vapeur d'eau surchauffée.

La glycérine, obtenue de l'une ou de l'autre façon, doit être purifiée. La gly-

cérine dépurée — *glycerinum depuratum* — est préparée au moyen de la glycérine brute, dont on précipite l'acide sulfurique par le carbonate barytique, si elle a été préparée par saponification sulfurique, ou bien dont on élimine la chaux par l'acide oxalique, si elle provient d'une saponification calcaire. On décolore le liquide par le charbon animal et on le concentre dans le vide.

La glycérine pure — *glycerinum purum* — est obtenue de la façon suivante : On évapore d'abord la glycérine brute à une température aussi basse que possible, jusqu'à ce qu'elle possède une pes. spéc. de 1,15; puis on y fait passer un courant de vapeur, de façon à la porter à 100—110°, et l'on maintient cette température jusqu'à ce que les vapeurs qui se dégagent ne possèdent plus de réaction acide. Enfin, on distille la glycérine en continuant à y faire arriver de la vapeur d'eau comprimée. Dans ces conditions, les vapeurs de glycérine se dégagent vers 180°, mélangées à la vapeur d'eau; on les dirige dans un système de condensateurs, construits d'après les mêmes principes que les colonnes à distiller l'alcool éthylique. Les produits sont fractionnés; les condensateurs les plus rapprochés de l'appareil distillatoire contiennent de la glycérine presque anhydre; les condensateurs suivants reçoivent une glycérine de plus en plus diluée.

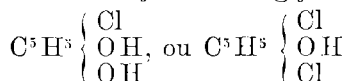
La glycérine la plus pure du commerce — *glycerinum cristallisatum s. purissimum* — est obtenue par cristallisation de la glycérine distillée. Pour amener la glycérine à l'état cristallin, on la place, aussi anhydre que possible, dans un vase en fer, on la refroidit à 0°, puis on y laisse tomber un petit fragment de glycérine cristallisée; après quelque temps, la totalité ou une grande partie de la glycérine, suivant la pureté et la concentration, est transformée en une masse cristalline. Lorsque celle-ci a cessé de s'accroître, on la recueille, on la débarrasse de l'eau-mère par la force centrifuge, puis on la liquéfie par la chaleur.

Propriétés. — La glycérine constitue un liquide incolore, inodore, de consistance sirupeuse, d'une saveur sucrée. Lorsqu'on la refroidit brusquement, elle ne donne pas de cristaux et, à —40°, ne forme encore qu'une masse amorphe plus ou moins molle. Par contre, lorsqu'on abandonne longtemps la glycérine anhydre à la température de 0°, elle peut cristalliser dans le système rhombique, et les cristaux ainsi formés sont susceptibles de transformer en cristaux de grandes quantités de glycérine, refroidie à 0°. Ces cristaux entrent en fusion à la température de 20—21°, en donnant une glycérine liquide d'une pes. spéc. de 1,262. À 15°, la pes. spéc. de la glycérine est de 1,267. La glycérine entre en ébullition à 290°; mais, à 100° déjà, elle se volatilise abondamment avec la vapeur d'eau. En vase fermé, elle peut distiller sans décomposition; mais, lorsqu'on la distille dans un espace rempli d'air, elle se décompose partiellement en formant de l'acroléine : C³H⁴O, et des polyglycérines; lorsqu'on la chauffe à l'air libre, en vase ouvert, la glycérine anhydre s'enflamme vers 150° et brûle avec une flamme bleue peu éclairante. La glycérine est soluble en toute proportion dans l'eau, l'alcool et l'éther alcoolique; elle est insoluble dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone et la benzine de pétrole: généralement, ses propriétés dissolvantes sont analogues à celles de l'eau.

L'acide sulfurique concentré transforme la glycérine en acide sulfo-glycérique : C³H⁵ } $\begin{matrix} (\text{OH})^2 \\ \text{O.S.O}_2\text{H} \end{matrix}$; l'acide nitrique, suivant sa

concentration, donne de l'acide glycérique : $\begin{array}{c} \text{CH}^2.\text{OH} \\ | \\ \text{CH}.\text{OH}, \text{ ou de la} \\ | \\ \text{CO}.\text{OH} \end{array}$
 nitroglycérine (éther nitrique de la glycérine) : $\text{C}^3\text{H}^5(\text{O}.\text{NO}^2)^3$.

L'acide chlorhydrique, suivant sa concentration, donne la monochlorhydrine ou la dichlorhydrine de glycérine :

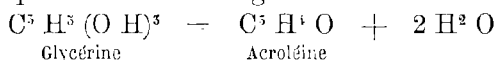


L'hydrate potassique transforme les deux chlorhydrines en épi-

chlorhydrine $\begin{array}{c} \text{CH}^2 \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{CH}^2\text{Cl} \end{array} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} \end{array}$. L'acide bromhydrique forme des composés

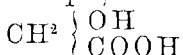
analogues; par contre, l'acide iodhydrique donne de l'iodure isopropylique : $\text{C}^3\text{H}^5\text{I}$, et de l'iodure d'allyle : $\text{C}^3\text{H}^5\text{I}$.

L'acide métaphosphorique donne de l'acide phosphoglycérique : $\text{C}^3\text{H}^5 \begin{cases} \text{O}.\text{P}.\text{O}^3\text{H}^2 \\ (\text{OH})^2 \end{cases}$, liquide sirupeux. Les substances avides d'eau (anhydride phosphorique) transforment, avec le concours de la chaleur, la glycérine en acroléine : $\text{C}^3\text{H}^4\text{O}$, liquide incolore, bouillant à 52° et qui attaque fortement les organes de la vue et de l'odorat :

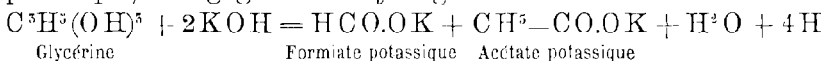


Avec les acides gras, la glycérine donne des éthers mono-, di- ou triacides. Les glycérides des acides gras riches en carbone (acides palmitique, stéarique), ainsi que ceux de l'acide oléique forment la plus grande partie des graisses animales et végétales.

Lorsqu'on traite la glycérine en solution alcaline (additionnée d'hydrate calcique) par l'oxyde d'argent, il se forme du glycolate calcique, dont on peut retirer aisément l'acide glycolique :



La potasse fondue transforme la glycérine en acétate et en formiate potassique, en dégagant de l'hydrogène :



Différents oxydes, tels que ceux de calcium, de baryum, de plomb et de cuivre, se dissolvent dans la glycérine, avec laquelle ils paraissent contracter une combinaison. Lorsqu'on distille 300 p. de glycérine avec 45 p. de chlorure calcique, il se forme du phénol et de l'éther glycérique : $(\text{C}^3\text{H}^5)^2\text{O}^3$, liqueur incolore, bouillant à 172° . Lorsqu'on abandonne pendant longtemps une solution aqueuse de glycé-

rine avec de la levure, à la température de 20—30°, il se forme des quantités notables d'acides propionique, formique et acétique. A la température de 40°, en présence de carbonate calcaïque et de sels ammoniques, les bactéries peuvent provoquer une fermentation vigoureuse dans la solution aqueuse de glycérine; il se dégage de l'anhydride carbonique et de l'hydrogène et il se forme de l'alcool butylique normal, à côté d'acide butyrique normal, d'acide caproïque et, vraisemblablement, d'acide lactique.

Lorsqu'on dissout un borate acide dans la glycérine, de l'acide borique devient libre, il se forme un borate basique et, lorsqu'on porte une petite goutte de la solution dans la flamme de Bunsen, celle-ci se colore en vert.

Tableau donnant en % le contenu en glycérine d'un mélange de glycérine et d'eau, d'une pes. spéc. déterminée. Température 12—15° (Lenz).

Glycérine.	PES. SPÉC.	Glycérine.	PES. SPÉC.	Glycérine.	PES. SPÉC.	Glycérine.	PES. SPÉC.	Glycérine.	PES SPÉC.
%		%		%		%		%	
100	1,2691	80	1,2159	60	1,1582	40	1,1045	20	1,0498
99	1,2664	79	1,2122	59	1,1556	39	1,1017	19	1,0471
98	1,2637	78	1,2106	58	1,1530	38	1,0989	18	1,0446
97	1,2610	77	1,2079	57	1,1505	37	1,0962	17	1,0422
96	1,2584	76	1,2042	56	1,1480	36	1,0934	16	1,0398
95	1,2557	75	1,2016	55	1,1455	35	1,0907	15	1,0374
94	1,2531	74	1,1999	54	1,1430	34	1,0880	14	1,0349
93	1,2504	73	1,1973	53	1,1403	33	1,0852	13	1,0322
92	1,2478	72	1,1945	52	1,1375	32	1,0825	12	1,0297
91	1,2451	71	1,1918	51	1,1348	31	1,0798	11	1,0271
90	1,2425	70	1,1889	50	1,1320	30	1,0771	10	1,0245
89	1,2398	69	1,1858	49	1,1293	29	1,0744	9	1,0221
88	1,2372	68	1,1826	48	1,1265	28	1,0716	8	1,0196
87	1,2345	67	1,1795	47	1,1238	27	1,0689	7	1,0172
86	1,2318	66	1,1764	46	1,1210	26	1,0663	6	1,0147
85	1,2292	65	1,1733	45	1,1183	25	1,0635	5	1,0123
84	1,2265	64	1,1702	44	1,1155	24	1,0608	4	1,0098
83	1,2238	63	1,1671	43	1,1127	23	1,0580	3	1,0074
82	1,2212	62	1,1640	42	1,1100	22	1,0553	2	1,0049
81	1,2185	61	1,1610	41	1,1072	21	1,0525	1	1,0025

Essai. — La glycérine doit être inodore et incolore. Elle ne doit pas laisser de résidu lorsqu'on la chauffe dans une petite capsule. Sa pes. spéc. doit répondre aux exigences des différentes pharmacopées. Le codex français réclame une pes. spéc. de 1,242, répondant à un contenu de 90 % en glycérine.

La pharmacopée germanique exige que sa glycérine possède une pes. spéc. de 1,225—1,235, ce qui répond à une glycérine renfermant de 16 à 12 %, d'eau.

La glycérine doit se dissoudre en toutes proportions dans un mélange de 3 p. d'alcool et de 1 p. d'éther — absence de gomme, de sels —.

Diluée de 5 p. d'eau, elle ne doit précipiter après 5 minutes, ni par le nitrate d'argent — absence de chlorures —, ni par le chlorure barytique — absence de sulfates —, ni par l'oxalate ammonique — absence de sels calciques —, ni par l'acétate calcique — absence d'oxalates et d'acide oxalique —, ni par le sulfide hydrique, même après addition d'ammoniaque — absence de métaux —.

On a rencontré de la glycérine renfermant de très petites traces de fer; pour les constater, on dilue la glycérine de 1 p. d'eau, on ajoute un peu de tannin et l'on chauffe modérément; dans l'espace de une à plusieurs heures, il se dépose un faible précipité noir bleuâtre.

On ajoute à 3 c.c. de glycérine 0,3 c.c. d'ammoniaque liquide et 10 gouttes de solution de nitrate d'argent et l'on abandonne le mélange au repos pendant $\frac{1}{4}$ d'heure, dans un endroit dont la température ne doit pas dépasser 20°. Le mélange ne doit ni se troubler, ni brunir, ni précipiter de l'argent réduit — absence d'acroléine, de formiate ou d'acide formique, d'aldéhydes, etc. —

On chauffe au bain-marie, dans un tube à réaction, volumes égaux de glycérine et de solution concentrée d'hydrate sodique, et l'on ferme le tube au moyen d'un cône de papier à filtrer dont le sommet est mouillé de solution neutre de nitrate mercurieux; le cône ne doit pas noircir — absence de sels ammoniques —, et la liqueur ne doit pas se colorer en brun plus ou moins foncé — absence de glucose, de saccharose —. On ajoute à la liqueur alcaline de la liqueur de Fehling et l'on continue à chauffer au bain-marie; il ne doit pas se précipiter d'oxyde cuivreux rouge — absence de glucose —.

On peut reconnaître spécialement la saccharose en chauffant la glycérine avec un égal volume d'acide sulfurique concentré. La liqueur ne doit ni brunir, ni noircir.

Un mélange de glycérine avec quelques gouttes d'acide sulfurique dilué, chauffé à 100° au bain-marie, ne doit pas dégager d'odeur rance, désagréable — absence d'acide butyrique et d'autres acides gras volatils —. Enfin lorsqu'on traite la glycérine par un égal volume d'alcool et d'acide sulfurique concentré, il ne doit pas se former d'éther butyrique, reconnaissable à son odeur agréable de fruit.

Usages.—Parfois à l'intérieur, contre la dysenterie, les indigestions, les douleurs d'estomac, les gastrites chroniques, à la dose de 3—5 g. pendant ou après le repas; au lieu de sucre, dans le diabète; à l'extérieur, comme excipient et lubrifiant. Les substances que l'on dissout dans la glycérine paraissent absorbées plus lentement par la peau et en moins grande quantité, que lorsqu'on les dissout dans l'eau ou dans le beurre de cacao.

ALCOOLS TÉTRATOMIQUES, $C_n H^{2n-2} (OH)^4$

On ne connaît qu'un seul alcool tétratmique, l'érythrite.

Erythrite, $C^4 H^6 (OH)^4$ ou $CH^2.OH-CH.OH-CH.OH-CH^2 OH$

L'érythrite (phycite, érythroglucine) se rencontre dans une algue, le *Protococcus vulgaris*. Elle se produit quand on décompose par les alcalis ou les terres alcalines, l'érythrine, combinaison de

l'acide orsellique avec l'érythrite qui existe dans différents lichens des genres *Rocella* et *Lecanora*.

L'érythrite forme de grands cristaux, à saveur douce, d'une pes. spéc. de 1,449—1,452, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Vers 250°, la potasse la transforme en acides acétique et oxalique.

On ne connaît pas d'alcool pentatomique, répondant à la formule : $C^n H^{2n-3} (OH)^5$.

ALCOOLS HEXATOMIQUES, $C^n H^{2n-4} (OH)^6$.

Mannite, $C^6 H^8 (OH)^6$.

Mannites, mannitum.

La mannite est très répandue dans le règne végétal; elle existe dans les organes souterrains de l'*Aconitum napellus*, du *Daucus carotta*, de l'*Apium graveolens*, du *Meum athamanticum*, du *Cyclamen europæum*, du *Scorzonera hispanica*, du *Triticum repens*, du *Poly-podium vulgare*; dans l'écorce de la racine du *Punica granatum*, dans l'écorce de la tige du *Canella alba*, du *Fraxinus excelsior*; dans l'aubier du *Larix europæa*, dans la miellée exsudée par le tilleul, le pommier, le cerisier, dans les feuilles du *Syringa vulgaris*, du *Ligustrum vulgare*, dans beaucoup de champignons, notamment dans l'*Agaricus integer*, qui en renferme jusqu'à 20% de son poids, dans des algues, des plantes marines, etc. Il a été longtemps considéré dans ces différentes plantes comme une matière spéciale, à laquelle on a donné les noms de fraxinine, primuline, syringine, granatine, triticine, etc.

Préparation. — La mannite est surtout abondante dans la sève du frêne à la manne, le *Fraxinus ornus*; la sève desséchée de cet arbre — la manne —, en renferme de 30—45%. Pour l'en retirer, on dissout la manne dans l'alcool bouillant et l'on filtre à chaud. Par refroidissement, le liquide filtré dépose des cristaux de mannite que l'on purifie par solution dans l'alcool bouillant et cristallisation.

Artificiellement, on prépare la mannite en faisant réagir l'hydrogène naissant sur le sucre de raisin; il s'en produit aussi dans quelques fermentations (mucilageuse, butyrique et lactique).

Propriétés. — La mannite cristallisée de l'alcool, forme des aiguilles blanches d'un éclat satiné; cristallisée de l'eau, elle forme de gros prismes transparents. Elle possède une pes. spéc. de 1,521; elle entre en fusion à 165°; elle se dissout dans 6,5 p. d'eau à 16°; elle est plus soluble encore dans l'eau bouillante. Elle est peu soluble dans l'alcool froid, mais elle se dissout très aisément dans l'alcool bouillant. Elle possède une saveur sucrée. Différents Schizomycètes, en présence

de la craie, décomposent la mannite en alcool éthylique et en acide formique. A la température de 40°, la craie et le vieux fromage transforment la mannite en acides lactique, butyrique, acétique et en alcool éthylique, en dégageant de l'hydrogène et de l'anhydride carbonique.

Lorsqu'on abandonne la mannite en solution aqueuse, en contact avec du noir de platine, elle se transforme d'abord en un liquide sirupeux, susceptible de fermenter, qui est un sucre, la mannitose : $C^6H^{12}O^6$. L'oxygène transforme cette dernière en acide mannitique : $C^6H^{12}O^7$. La mannite ne réduit pas la solution cuprico-alkaline. Traitée par un mélange d'acides sulfurique et nitrique concentrés, elle se transforme en nitro-mannite (éther nitrique de la mannite) : $C^6H^8(O.NO^2)^6$. Chauffée avec de l'acide iodhydrique concentré, elle donne un iodure, de l'alcool hexylique normal secondaire : $C^6H^{13}I$, d'où la mannite doit être considérée comme un dérivé de l'hexane normal. Sa constitution répond donc à la formule :
 $CH^2.OH-CH.OH-CH.OH-CH^2.OH$.

Lorsqu'on chauffe la mannite à 200° avec de l'acide chlorhydrique concentré, elle perd une molécule d'eau et se transforme en une liqueur sirupeuse, la mannitane : $C^6H^{12}O^5$.

En solution alcaline, le permanganate potassique transforme la mannite en un mélange d'acides formique, oxalique et tartrique.

Par la distillation sèche, en présence du chlorure ammonique, elle fournit la mannitine : $C^6H^8N^2$, liquide incolore, bouillant à 170°, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et qui possède une saveur très amère. C'est un poison violent qui agit sur le système nerveux et les poumons et produit un abaissement considérable de la température.

Au nombre des alcools hexatomiques se trouvent la dulcité et la sorbite. La première existe dans les *Melampyrum*, la *Scrophularia nodosa*, certains *Rhinantus*, l'*Evonymus europæus*, et dans la manne de Madagascar. On la prépare artificiellement par l'action de l'hydrogène naissant sur la lactose. A 200°, elle donne la dulcitané : $C^6H^{12}O^5$.

La sorbite : $C^6H^8(OH)^6 + \frac{1}{2}H^2O$, existe dans les fruits du *Sorbus aucuparia*.

On rencontre dans le règne végétal quelques corps cristallins, isomères de la mannitane et de la dulcitané, que l'on doit, comme ces derniers, rattacher aux alcools polyatomiques; telle est, par exemple, la substance suivante :

Quercite : $C^6H^{12}O^5$ ou $C^6H^7(OH)^5$. On la rencontre dans les fruits de différents chênes. Pour la retirer, on épuise par l'eau les glands pulvérisés, on précipite le tannin par un lait de chaux, on filtre et l'on additionne le liquide filtré de levure, afin de détruire le sucre fermentescible qui accompagne la quercite.

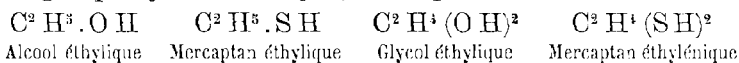
On filtre lorsque la fermentation est terminée, on évapore la liqueur à consistance sirupeuse. Après quelque temps, des cristaux de quercite se déposent. On les recueille et on les purifie en les faisant cristalliser de l'alcool dilué bouillant.

La quercite est soluble dans 8—10 p. d'eau; en présence des réactifs, elle se comporte comme un alcool pentatomique.

La pinite : $C^6H^{12}O^3$, est analogue à la quercite; on la rencontre dans la résine du *Pinus Lambertiana* de la Californie.

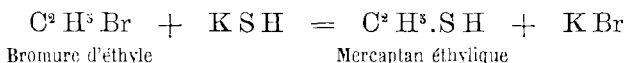
MERCAPTANS ou THIOALCOOLS.

Les mercaptans constituent un groupe de combinaisons sulfurées, en relation très intime avec les alcools. Ce sont des alcools dont l'atome d'hydrogène de l'hydroxyle est remplacé par un atome de soufre (groupe hydrosulfuryle). Exemple :

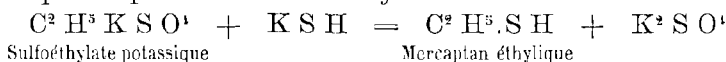


Comme les alcools, les mercaptans sont mono- ou polyatomiques, lorsqu'ils renferment un ou plusieurs hydrosulfuryles.

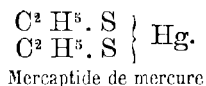
Ils se produisent lorsqu'on fait réagir le sulfhydrate potassique sur les bromures ou les iodures des radicaux alcooliques :



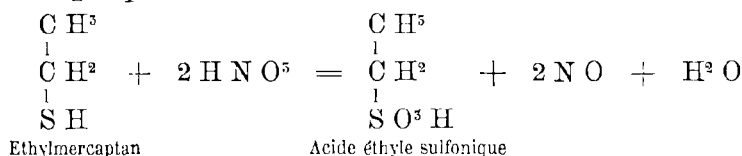
ou par la distillation d'un mélange de solution concentrée de sulfhydrate potassique avec un sulfo-éthylate alcalin :



Les mercaptans sont généralement des liquides peu solubles dans l'eau, d'une odeur alliagée, extrêmement désagréable. Ils échangent facilement les atomes d'hydrogène de leurs groupes hydrosulfuryles contre des atomes de mercure, de plomb, d'argent, de cuivre. Ils s'unissent surtout aisément au mercure, d'où leur nom de mercaptans (*mercurio aptum*) :

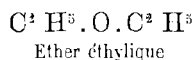
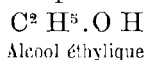


Par oxydation, les mercaptans donnent des acides sulfonés, le groupe hydrosulfuryle s'adjoignant 3 atomes d'oxygène, pour constituer le groupe sulfoné : SO^3H . Ainsi :

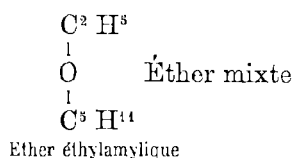
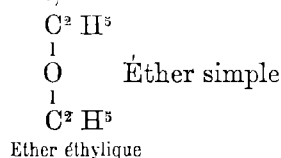


ÉTHERS.

On désigne sous ce nom, un groupe de composés très volatils, facilement inflammables, constitués par la réunion de deux radicaux alcooliques monoatomiques avec un atome d'oxygène. On peut aussi considérer les éthers comme des alcools monoatomiques, dans lesquels l'atome d'hydrogène de l'hydroxyle a été remplacé par un radical alcoolique monoatomique :

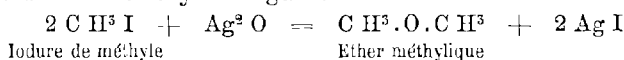


Lorsque les deux radicaux alcooliques qui composent l'éther sont semblables, on donne à ce dernier le nom d'éther simple; lorsqu'ils sont différents, on nomme l'éther mixte.

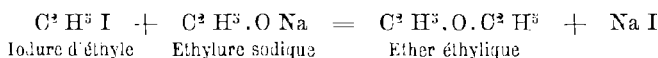


Préparation. — On obtient les éthers :

1° Par l'action de l'oxyde d'argent sur les iodures des radicaux alcooliques :

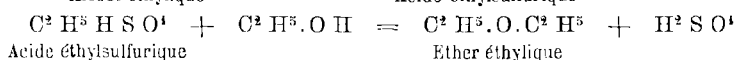
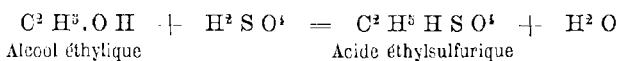


2° Par l'action des combinaisons sodiques des radicaux alcooliques sur les combinaisons iodurées des alcools :



3° Le mode le plus aisé de préparation des éthers simples consiste à chauffer l'alcool correspondant avec de l'acide sulfurique concentré.

Il se forme d'abord un sulfate acide du radical alcoolique et celui-ci, traité par une nouvelle quantité d'alcool, donne un éther, en régénérant l'acide sulfurique :



On connaît les éthers simples suivants de la formule : $\text{C}^n \text{H}^{2n+4} \cdot \text{O} \cdot \text{C}^m \text{H}^{2m+4}$.

Ether méthylique	$\text{C}^1 \text{H}^3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}^1 \text{H}^3$
Ether éthylique	$\text{C}^2 \text{H}^5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}^2 \text{H}^5$
Ether propylique	$\text{C}^3 \text{H}^7 \cdot \text{O} \cdot \text{C}^3 \text{H}^7$
Ether butylique	$\text{C}^4 \text{H}^9 \cdot \text{O} \cdot \text{C}^4 \text{H}^9$
Ether amylique	$\text{C}^5 \text{H}^{11} \cdot \text{O} \cdot \text{C}^5 \text{H}^{11}$
Ether cétylique	$\text{C}^{16} \text{H}^{33} \cdot \text{O} \cdot \text{C}^{16} \text{H}^{33}$

En dehors des combinaisons dont nous venons de parler, il existe une catégorie particulière d'éthers, auxquels on a donné le nom d'éthers composés ou salins.

Les éthers composés sont le résultat de la combinaison d'un acide avec un alcool; ce sont de véritables sels dans lesquels l'alcool joue le rôle de base et dont on peut isoler les constituants. Nous les décrivons à la suite des acides organiques.

Ether méthylique : $\text{CH}^3.\text{O}.\text{CH}^3$. C'est un gaz incolore, d'une odeur éthérée, d'une pes. spéc. de 1,617 (air = 1), que l'on peut condenser en un liquide à la température de -21° . Erlenmayer et Kriechbaumer le préparent en chauffant graduellement jusqu'à 140° un mélange de 1,3 p. d'alcool méthylique et de 2 p. d'acide sulfurique. L'appareil est pourvu d'un réfrigérant ascendant. Le gaz qui se dégage est lavé à la soude caustique. On peut le recueillir dans l'acide sulfurique concentré qui en dissout 600 vol. et en restitue 92 %, lorsqu'on le verse, en un mince filet, dans son poids d'eau.

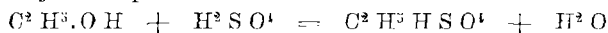
Ether éthylique, $\text{C}^2\text{H}^5.\text{O}.\text{C}^2\text{H}^5$.

Ether sulfurique.

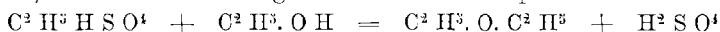
Æther, æther sulfuricus.

Historique. — L'éther paraît avoir été connu de Raymond Lull (xiii^e siècle). Ce n'est qu'au milieu du xvi^e siècle, toutefois, que Valerius Cordus fit connaître son mode de préparation (*oleum vitrioli dulce*) par la distillation d'un mélange d'alcool et d'acide sulfurique. Stahl et Hoffmann perfectionnèrent le procédé de préparation de l'éther; cependant le composé nouveau resta inconnu jusqu'en 1730, époque à laquelle Frobenius, pharmacien à Londres, retrouva le procédé de préparation de l'éther. Au commencement de ce siècle, Boullay remarqua qu'en faisant arriver de l'alcool dans un mélange bouillant d'alcool et d'acide sulfurique, on pouvait continuer l'éthérification jusqu'à certaines limites. On considéra longtemps l'éther comme un produit de transformation de l'acide sulfurique, d'où le nom d'éther sulfurique qu'on lui donne encore aujourd'hui. En 1800, Rose découvrit qu'il ne renfermait pas de soufre. La théorie actuelle de l'éthérification est due à Williamson.

Préparation. — Dans les fabriques de produits chimiques, on chauffe à 140° ou 145° , dans une cucurbitte de plomb, un mélange de 9 p. d'acide sulfurique concentré et de 5 p. d'alcool à 96 %; on fait ensuite arriver du même alcool par petites portions, de façon à ne pas interrompre l'ébullition. Il se forme d'abord de l'acide éthylsulfurique :



A la température de $140-145^\circ$, l'acide éthylsulfurique, réagissant sur l'excès d'alcool, donne de l'éther en régénérant l'acide sulfurique :



Dans les laboratoires, l'éther peut se préparer au moyen d'une cornue de verre, munie d'un réfrigérant de Liebig. La distillation a lieu au bain de sable, et l'on fait affleurer le bain de sable avec le niveau du liquide dans l'intérieur de la cornue; on possède, de cette façon, un point de repère, qui sert à régler l'afflux de l'alcool.

Lorsque l'arrivée de l'alcool est en retard, le point d'ébullition du mélange s'élève, et l'acide éthylsulfurique est décomposé en éthylène et en acide sulfurique :



En même temps, il se produit de l'anhydride sulfureux et de l'anhydride carbonique. L'éthylène peut se polymériser, en se transformant en éthérine (solide, entrant en fusion à 110° et en ébullition à 260°) et en éthérol, liquide. Les deux composés possèdent la formule : $n(\text{C}^2 \text{H}^4)$. Il se produit également de petites quantités d'éthers sulfureux et sulfurique : $(\text{C}^2 \text{H}^5)^2 \text{S} \text{O}^3$ et $(\text{C}^2 \text{H}^5)^2 \text{S} \text{O}^4$. Le mélange de ces éthers avec l'éthérine et l'éthérol constitue l'huile lourde de vin.

Si pendant la préparation de l'éther on faisait arriver une trop grande quantité d'alcool, le point d'ébullition du mélange s'abaisserait et la production de l'éther serait diminuée ou même suspendue.

Nous avons vu que l'acide sulfurique se régénérerait dans la préparation de l'éther, au fur et à mesure que l'on ajoutait de nouvelles quantités d'alcool au liquide en ébullition. Il en résulte qu'une petite quantité d'acide sulfurique peut transformer une grande quantité d'alcool en éther. Théoriquement, l'éthérification devrait continuer indéfiniment avec une même quantité d'acide sulfurique; mais l'alcool employé n'est pas anhydre; il renferme 4 % d'eau qui sont retenus par l'acide sulfurique et diluent ce dernier, de façon qu'à la fin, il devient incapable de réagir sur l'alcool. Enfin les produits accessoires de la distillation absorbent ou décomposent aussi de petites quantités d'acide. Quoi qu'il en soit, les fabriques de produits chimiques qui opèrent en grand, peuvent, dans l'espace de 40 jours, éthérifier 40.000 kilogrammes d'alcool à 96 %, au moyen de 600 kil. d'acide sulfurique à 1,840 pes. spéc.

La molécule d'eau enlevée à l'alcool, lors de sa transformation en acide éthylsulfurique, distille avec l'éther. Par le repos, le liquide distillé se sépare en 2 couches, l'une inférieure, aqueuse, contenant peu d'éther; l'autre supérieure, qui se compose d'éther éthylique renfermant de l'alcool, de l'eau, de petites quantités d'acide sulfureux, d'éthérine, d'éthérol et d'éthers sulfureux et sulfurique. On décante la couche supérieure et on l'agite avec un lait de chaux qui fixe l'acide sulfureux, décompose les éthers sulfureux et sulfurique et retient une partie de l'alcool. Pour éloigner complètement ce dernier, on agite à plusieurs reprises, avec de l'eau, l'éther provenant de la purification précédente, puis on le laisse plusieurs jours en contact avec du chlorure calcique fondu; enfin on le rectifie au bain-marie.

Dans les fabriques de produits chimiques, on débarrasse ordinairement l'éther de l'alcool et de l'eau qu'il renferme, par distillation fractionnée à la colonne; de cette façon, on évite la perte notable qui se produit lorsque l'on agite l'éther avec l'eau.

Pour obtenir un éther entièrement anhydre, on ajoute au meilleur éther du commerce, quelques rognures de sodium et on le rectifie après plusieurs jours de contact.

D'autres acides que l'acide sulfurique, entre autres les acides phosphorique, arsénique et généralement les acides peu volatils, produisent l'éthérification de l'alcool.

Propriétés. — L'éther éthylique est un liquide incolore, mobile, réfringent, qui possède une odeur particulière, pénétrante, et une saveur brûlante et un arrière-goût amer. Il entre en ébullition à 34,9°; mais il émet déjà des vapeurs à la température ordinaire et se volatilise en produisant un froid considérable. Les vapeurs d'éther et l'éther lui-même sont très inflammables et brûlent avec une

flamme brillante; avec l'air, elles fournissent un mélange qui peut faire explosion lorsqu'on l'enflamme. La pes. spéc. de l'éther liquide est à 0°, de 0,736; à 15°, de 0,720; à 20°, de 0,716. L'éther est encore liquide à -99°. Il se mélange en toute proportion à l'alcool, mais il ne se dissout que dans 10 p. d'eau; 36 p. d'éther dissolvent 1 p. d'eau. Lorsqu'on agite fortement un mélange des deux liquides, puis qu'on l'abandonne au repos, il se produit rapidement une séparation en deux couches; l'inférieure est de l'eau saturée d'éther, la supérieure, de l'éther saturé d'eau. L'éther dissout le brome, l'iode, l'ammoniaque, les chlorures ferrique, mercurique, platinique, aurique, etc., il dissout aussi beaucoup de substances organiques: résines, graisses, huiles grasses, paraffine, cire, beaucoup d'alcaloïdes, etc.; il dissout très peu de soufre et de phosphore.

L'acide sulfurique concentré et chaud transforme l'éther éthylique en un mélange d'acide éthylsulfurique: $C^2H^5HSO^4$, et d'acide isoéthionique: $\frac{1}{CH^3.OH}$. L'acide nitrique chaud donne des acides

acétique et oxalique, et de l'éther nitreux: $C^2H^5NO^2$, en dégageant de l'anhydride carbonique et des vapeurs rouges. Quand on sature l'éther d'acide chlorhydrique gazeux, puis qu'on le soumet à la distillation, il se forme de grandes quantités de chlorure d'éthyle: C^2H^5Cl . A la lumière diffuse, le chlore donne différents produits de substitution. Lorsqu'on dissout du brome dans l'éther et que l'on refroidit fortement la solution, on obtient une masse cristalline, rouge, instable, de la formule: $(C^1H^{10}O)^2Br^6$. Les oxydants transforment l'éther en aldéhyde et en acides acétique et formique; l'oxygène de l'air exerce graduellement une action analogue; aussi, l'éther que l'on a conservé pendant longtemps dans un flacon renfermant de l'air, acquiert une réaction acide. Le potassium et le sodium sont sans action; en présence de l'air, la solution de potasse transforme lentement l'éther en acétate potassique.

Lorsqu'on fait passer les vapeurs d'éther à travers un tube chauffé au rouge, on obtient de l'aldéhyde, de l'eau, de l'acétylène, de l'éthylène, du méthane, etc.

Essai. — L'éther du commerce ou officinal renferme des traces d'eau et d'alcool; il possède, à 17,5°, une pes. spéc. de 0,725 (0,728 à 15). Il doit être entièrement incolore et se volatiliser rapidement, à la température ordinaire, sur un verre de montre, sans laisser de résidu.

Il ne doit pas rougir une solution sensible, très diluée, de tournesol, avec laquelle on l'agite.

Quelques g. d'éther, versés sur un linge ou sur du papier à filtrer, doivent se volatiliser sans laisser d'odeur désagréable — absence d'huile de fusel —. On traite une petite quantité d'éther par du carbonate potassique fraîchement incinéré; celui-ci ne doit pas devenir humide — absence d'eau —. L'altération par l'eau peut se constater au moyen du tannin, qui reste pulvérulent dans l'éther anhydre et devient sirupeux dans l'éther contenant de l'eau, ou mieux

encore par l'huile de paraffine, qui donne une liqueur trouble avec l'éther, lorsque celui-ci renferme de l'eau.

Alcool. — On ajoute quelques grains de fuchsine à l'éther; si celui-ci est entièrement privé d'alcool, il ne se colore pas; l'éther officinal prend généralement une teinte rosée très légère, dans l'espace de quelques minutes.

On peut doser approximativement l'alcool en agitant 10 c.c. d'éther avec 10 c.c. d'eau; l'essai s'accomplit dans une éprouvette graduée. Après repos, la couche aqueuse inférieure ne doit être augmentée que du $\frac{1}{10}$ de son volume, c'est-à-dire qu'elle ne doit occuper que le volume de 11 c.c. Par contre, le volume d'éther (la couche supérieure) sera réduit à 9 c.c. Lorsque l'éther renferme plus que des traces d'alcool, la disproportion entre les deux couches est plus grande, l'éther alcoolique étant beaucoup plus soluble dans l'eau que l'éther anhydre, et d'autant plus qu'il renferme plus d'alcool. Le tableau suivant fait connaître approximativement la solubilité de l'éther dans l'eau, à la température de 15° environ.

10 p.	eau dissolvent	0,8	éther de	0,719—0,721.	
10	»	»	1,0	»	0,724—0,726.
10	»	»	1,3	»	0,729—0,731.
10	»	»	1,6	»	0,733—0,735.
10	»	»	2,0	»	0,738—0,741.
10	»	»	2,3	»	0,743—0,746.
10	»	»	2,6	»	0,748—0,750.

Pour déceler l'alcool méthylique dans l'éther, on mélange 10 vol. d'éther avec 1 vol. de solution de nitrate d'argent à 2 % et on abandonne le mélange au repos pendant 24 heures. En présence d'alcool méthylique, la liqueur prend une couleur rose violet faible, et il s'est formé un précipité brun rouge d'oxyde d'argent, correspondant à la quantité d'alcool méthylique contenue dans l'éther. On doit conserver l'éther dans un endroit frais et dans des flacons d'une contenance pas trop considérable. Il faut éviter avec le plus grand soin d'en approcher des flammes.

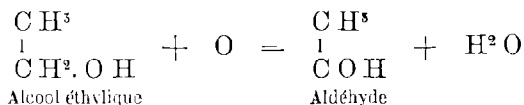
Usages. — L'éther est très employé à l'intérieur comme calmant, antinévralgique, à la dose de 10—20 gouttes en une fois, de 2—3 g. en un jour; à l'extérieur, il est anesthésique.

ALDÉHYDES.

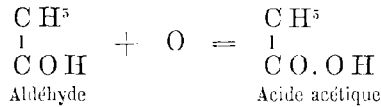
ALDÉHYDES SIMPLES : $C^n H^{2n} O$ ou $C^n H^{2n-1} . COH$.

Les aldéhydes simples, ordinairement nommés aldéhydes, sont des combinaisons intermédiaires entre les alcools primaires monoatomiques et les acides organiques monobasiques qui en dérivent.

Lorsqu'on soumet un alcool primaire monoatomique à une oxydation progressive, il perd 2 atomes d'hydrogène et donne d'abord une aldéhyde :



L'oxydation continuant, l'aldéhyde fixe un atome d'oxygène en se transformant en un acide organique, monobasique, qui renferme le même nombre d'atomes de carbone :



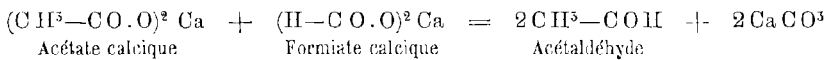
Les aldéhydes simples renferment, par conséquent, 2 atomes d'hydrogène de moins que les alcools correspondants et 1 atome d'oxygène en moins que les acides correspondants. L'hydrogène naissant régénère l'alcool.

Le groupe $\text{CH}^2.\text{OH}$, qui caractérise les alcools primaires, se transforme dans les aldéhydes en COH , et dans les acides en CO.OH , carboxyle. Les aldéhydes sont donc des hydrocarbures, dont un atome d'hydrogène est remplacé par le groupe aldéhydique : COH .

Les aldéhydes se préparent :

1° Par oxydation des alcools primaires monoatomiques (voyez ci-dessus).

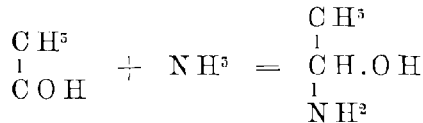
2° Par la distillation sèche d'un mélange intime des sels calciques des acides monobasiques avec du formiate calcique :



3° Par l'action de l'amalgame de sodium sur un mélange d'acides correspondants avec l'anhydride ou le chlorure des mêmes acides.

Les aldéhydes simples sont en général des liqueurs incolores, d'une odeur pénétrante, qui, sous l'influence de l'air et des oxydants, se transforment aisément en acides correspondants. Lorsqu'on les traite par une solution faiblement ammoniacale de nitrate d'argent, elles en précipitent l'argent à l'état métallique — miroir d'argent —, en formant un sel ammonique correspondant à l'acide de l'aldéhyde. Lorsqu'on traite à froid, par une aldéhyde, une solution de fuchsine décolorée par l'acide sulfureux, et que l'on agite le mélange pendant quelque temps, il se produit une coloration d'un violet rouge magnifique. Cette réaction est caractéristique.

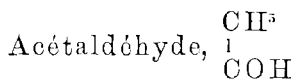
La plupart des aldéhydes peuvent s'unir directement à l'ammoniaque pour former des combinaisons cristallines, auxquelles on a donné le nom d'aldéhydes ammoniacques (aldéhydates d'ammoniaque ou acétylures d'ammoniaque).



Beaucoup d'aldéhydes possèdent aussi la propriété de se polymériser facilement; généralement, la molécule se triple dans cette polymérisation.

Lorsqu'on les traite par les alcalis caustiques, beaucoup d'aldéhydes simples forment des composés particuliers, encore mal connus, les résines d'aldéhyde.

Le nombre des aldéhydes connues de la formule : $C^n H^{2n} O$, n'est pas, jusqu'à présent, très considérable.



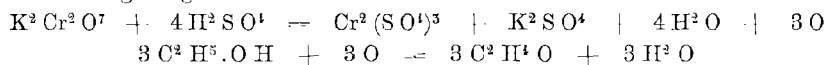
Aldéhyde acétique, aldéhyde.

Historique. — L'acétaldéhyde a été découverte, en 1821, par Döbereiner, qui l'obtint en oxydant l'alcool éthylique par le noir de platine. Sa composition a été déterminée par Liebig, en 1835.

L'acétaldéhyde existe dans l'esprit de bois, ainsi que dans les premiers produits de la rectification de l'alcool. Elle se produit dans l'oxydation de l'alcool et de différents composés organiques (matières albuminoïdes, acide lactique, coniférine, etc.).

Préparation. — On introduit dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, 3 p. de dichromate potassique pulvérisé. On refroidit soigneusement le ballon, puis on y fait arriver un mélange refroidi de 3 p. d'alcool éthylique, 12 p. d'eau et 4 p. d'acide sulfurique concentré. Le mélange s'échauffe de lui-même jusqu'à ~~ébullition~~ ^{au bécot}; au besoin, on refroidit encore le ballon, afin de modérer l'action.

Le réfrigérant ascendant est rempli d'eau, à la température de 40—50°; à cette température, l'alcool et l'eau se condensent, tandis que les vapeurs d'aldéhyde passent et sont condensées dans un second réfrigérant, parfaitement refroidi. Ce dernier est réuni à des flacons de condensation, que l'on entoure d'un mélange de glace et de sel marin :



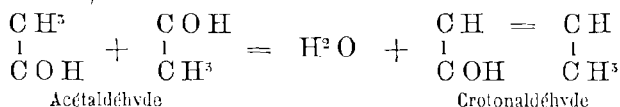
Lorsque la réaction se ralentit, on peut chauffer légèrement le ballon.

On purifie l'aldéhyde recueillie en la transformant d'abord en aldéhyde ammoniacque; à cet effet, on la dilue de 2 fois son vol. d'éther, puis on refroidit le mélange et on le sature de gaz ammoniacque sec. On le place ensuite pendant quelques jours dans un endroit frais. On sépare les cristaux d'aldéhyde ammoniacque qui se sont formés, on les lave avec un peu d'éther, on les sèche, puis on les soumet à la distillation avec de l'acide sulfurique dilué (1 1/2 p. d'acide sulfurique concentré, mélangée de 2 p. d'eau, pour 1 p. d'aldéhyde ammoniacque).

Propriétés. — L'acétaldéhyde est un liquide incolore, mobile, combustible, d'une odeur suffocante, d'une pes. spéc. de 0,801 à 0°. Elle entre en ébullition à 21° c.; elle se mêle en toute proportion à l'alcool et à l'éther. Lorsqu'elle est entièrement pure, elle possède une réaction neutre; mais, au contact de l'air et en présence de l'eau, elle ne tarde pas à prendre une réaction acide, en se transformant en acide acétique.

Lorsqu'on ajoute à l'acétaldéhyde une goutte d'acide sulfurique concentré ou un peu de chlorure de zinc, elle se transforme en paral-déhyde : $(C^2 H^3 O)^3$ (voyez ci-dessous). Lorsque la réaction a lieu au-dessous de 0°, l'aldéhyde se transforme en métaldéhyde, une autre modification parfaitement cristallisée, polymère de l'acétaldéhyde, dont la constitution n'est pas encore connue.

Lorsqu'on abandonne longtemps l'aldéhyde en contact avec de l'acide chlorhydrique, elle se transforme en aldol, aldéhyde de l'acide β -oxybutyrique : $\text{CH}^3\text{-CH(OH)-CH}^2\text{-COH}$. Le chlore la transforme en grande partie en butylchloral : $\text{C}^1\text{H}^5\text{Cl}^3\text{O}$. Lorsqu'on chauffe pendant longtemps à 100° un mélange d'aldéhyde avec un peu de zinc et quelques gouttes d'eau, ou bien un mélange d'aldéhyde et d'acétate potassique, il se forme de la crotonaldéhyde : $\text{C}^1\text{H}^5\text{O}$, liquide incolore, bouillant à 104° :



L'acétaldéhyde s'unit à l'alcool éthylique en mettant de l'eau en liberté et en formant de l'acétal ou éther diéthylique de l'éthylidène : $\text{CH}^3\text{-CH} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \cdot \text{C}^2\text{H}^5 \\ \diagdown \text{O} \cdot \text{C}^2\text{H}^5 \end{array}$, liquide incolore entrant en ébullition vers 105° .

Sous l'action de l'hydrate potassique, l'aldéhyde se transforme en résine d'aldéhyde.

L'acétaldéhyde sert à préparer le butylchloral, la paraldéhyde et l'acétal. Dans l'industrie des couleurs, elle sert à obtenir le vert d'aldéhyde.

Paraldéhyde, $(\text{C}^2\text{H}^1\text{O})^3$.

Paraldehydum.

Ainsi que nous l'avons dit ci-dessus, la paraldéhyde est une modification polymérique de l'aldéhyde formée par la réunion de 3 molécules de ce dernier composé. En effet, la densité de vapeur de la paraldéhyde est de 4,583, répondant à la formule : $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^3$. Suivant Kékulé et Zincke, la constitution de la paraldéhyde doit être représentée par la formule $\text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}(\text{CH}^3)\text{O} \\ \diagdown \text{CH}(\text{CH}^3)\text{O} \end{array} \text{CH}-\text{CH}^3$.

Préparation.— On obtient la paraldéhyde lorsqu'on fait réagir sur l'aldéhyde, à la température ordinaire, de très petites quantités de différents composés, tels que : chlore, acide chlorhydrique, acide sulfureux, chlorure de zinc, traces d'acides nitreux, hyponitrique ou nitrique, chlorure de carbonyle : COCl^2 , etc. 1 goutte d'acide sulfurique concentré produit la même transformation, en causant un bouillonnement brusque et violent. On refroidit au-dessous de 0° le produit impur obtenu, on l'exprime fortement pour en chasser la portion liquide qui renferme la plus grande partie du composé employé pour produire la polymérisation. On peut aussi distiller la paraldéhyde, mais autant que possible dans le vide, attendu que par la distillation elle se transforme aisément en aldéhyde ordinaire, surtout en présence de l'acide sulfurique.

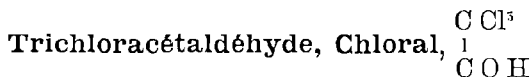
Propriétés.— La paraldéhyde est un liquide incolore, limpide, neutre ou à peine acide, d'une odeur particulière, éthérée, d'une saveur d'abord fraîche, puis brûlante. Elle possède une pes. spéc. de

0,992—0,998; elle entre en ébullition à la température de 124°. Lorsqu'on la refroidit, elle se prend en une masse cristalline qui fond à +10,5°. Elle est soluble à la température de 13° dans 8 fois son poids d'eau, à 15° dans 8 $\frac{1}{2}$ fois. Elle est moins soluble à chaud, aussi sa solution aqueuse saturée à froid se trouble-t-elle lorsqu'on la chauffe. A 100°, la moitié de la paraldéhyde se sépare. Elle est soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Lorsqu'on la distille avec l'acide sulfurique, elle se convertit entièrement en aldéhyde ordinaire.

Essai. — La paraldéhyde solidifiée par le refroidissement doit se liquéfier à +10,5°. Elle doit se dissoudre dans 10 p. d'eau en donnant une solution limpide; après quelque temps on ne doit pas apercevoir de gouttelettes oléagineuses à la surface du liquide — absence de valéraldéhyde —. La réaction d'une solution aqueuse de paraldéhyde doit être à peine acide.

Usages. — La paraldéhyde est un excellent hypnotique. Elle paraît préférable au chloral dont elle ne possède pas les effets accessoires; elle diminue moins que ce dernier la fréquence des mouvements respiratoires, enfin elle ne paraît pas avoir d'action sur la pression sanguine. Dose maxima, 1 seule fois par jour : 5 g. La paraldéhyde agit comme antidote de la strychnine. Elle doit être conservée à l'abri de l'air. On doit s'assurer quelle ne renferme pas de valéraldéhyde, qui possède des propriétés toxiques.

La commission permanente de la pharmacopée germanique a adopté la paraldéhyde, pour une prochaine revision de cette pharmacopée.

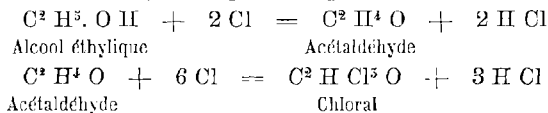


Chloralum.

Historique. — Le chloral et l'hydrate de chloral ont été découverts en 1832 par Liebig, qui les obtint en faisant réagir le chlore sur l'alcool éthylique. En 1834, Dumas détermina la composition du chloral. Plus tard, Städeler le prépara, en faisant réagir le chlore sur l'amidon. Ce fut Liebreich qui l'introduisit dans la thérapeutique.

Préparation. — Le chloral s'obtient difficilement par l'action directe du chlore sur l'acétaldéhyde; on le prépare en faisant réagir le chlore sur l'alcool éthylique très concentré. Le chlore se dirige d'abord dans un flacon laveur contenant un peu d'eau destinée à retenir l'acide chlorhydrique qui pourrait être entraîné, il se dessèche ensuite en passant à travers un flacon de Woulf, à demi rempli d'acide sulfurique concentré; il traverse enfin un troisième flacon de Woulf, entièrement vide, qui sert de flacon de sûreté. Ce 3^{me} flacon est suivi d'une cornue remplie aux trois quarts d'alcool; viennent ensuite de nouveau un flacon vide, puis un dernier flacon, à demi rempli d'eau, dans laquelle se dissout l'acide chlorhydrique dégagé par la réaction. On place l'appareil dans un endroit bien éclairé; on l'expose, si possible, aux rayons directs du soleil; l'action du chlore est alors activée.

On fait arriver le chlore, lentement d'abord, sa première action sur l'alcool étant énergique et pouvant produire une élévation considérable de température. Quand le dégagement de chlore est trop violent, il se dégage de l'alcool des gaz qui produisent de petites explosions et brûlent en donnant une flamme rouge et une vapeur brun jaune; en même temps, il se précipite du carbone sur les parois. Si cette éventualité se présente, il faut refroidir le vase à alcool, ou bien interrompre le courant de chlore, et le diriger dans une solution alcaline au moyen d'une bifurcation établie à la sortie du ballon (*). Les 2 branches de la bifurcation sont réunies au tube par des bouts en caoutchouc munis de pinces, qui permettent de diriger à volonté le courant dans l'appareil ou dans la solution alcaline. Au commencement de l'opération, lorsque le chlore arrive abondamment, l'alcool se colore en vert; si la réaction s'opère trop rapidement, il s'échauffe et redevient incolore. Cette décoloration indique qu'il faut ralentir la marche de l'opération ou refroidir la cornue à la température de 30° environ. Lorsque la coloration verte reparaît et persiste, on peut chauffer la cornue à 45°; vers la fin, on élève la température à 60° ou 70°. L'opération dure de nombreuses heures; elle est terminée, lorsqu'on ne voit plus de stries d'acide chlorhydrique descendre dans l'eau du dernier flacon, et que le flacon de sûreté, qui suit la cornue à alcool, se remplit de vapeurs verdâtres :



Les réactions ne sont pas aussi simples que l'indique le *schema* ci-dessus. La liqueur renferme, outre le chloral, des quantités variables de chlorure d'éthyle : $\text{C}^2 \text{H}^5 \text{Cl}$, de chlorures d'éthylène et d'éthylidène : $\text{C}^2 \text{H}^4 \text{Cl}^2$, de trichloréthane : $\text{C}^2 \text{H}^5 \text{Cl}^3$, de dichloréthylène : $\text{C}^2 \text{H}^2 \text{Cl}^2$, d'acide trichloracétique : $\text{C}^2 \text{H} \text{Cl}^3 \text{O}^2$, de chlorure de carbonyle : $\text{CO} \text{Cl}^2$, etc.; une partie de ces produits se volatilise avec l'acide chlorhydrique. Après refroidissement, le contenu de la cornue constitue une masse cristalline, composée, pour la plus grande partie, d'alcoolat de chloral : $\text{CCl}^3 - \text{CH} \begin{array}{l} \text{O} \text{H} \\ \text{O} \cdot \text{C}^2 \text{H}^5 \end{array}$ et d'un peu d'hydrate de chloral :

$\text{CCl}^3 - \text{CH} \begin{array}{l} \text{O} \text{H} \\ \text{O} \text{H} \end{array}$ Le mélange est additionné d'un égal volume d'acide sulfurique concentré, et chauffé dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs d'acide chlorhydrique. On distille ensuite le résidu à la température de 95°. Le chloral obtenu peut en grande partie servir à la préparation de l'hydrate; au besoin, on le rectifie.

On peut aussi purifier le chloral en le transformant en métachloral; à cet effet, après l'avoir lavé une fois à l'acide sulfurique concentré, on le mélange avec 6-8 vol. du même acide concentré et on laisse en contact pendant 24 heures. Après ce temps, le métachloral recouvre l'acide d'une couche blanche porcellanée. Cette couche, qui renferme aussi de la chloralide, est recueillie, pulvérisée, lavée au moyen de l'eau froide, qui enlève l'excès d'acide, puis au moyen d'alcool et transformée en chloral liquide normal par la distillation à 180-200°.

Propriétés. — Le chloral est un liquide incolore, mobile, d'une odeur piquante, qui entre en ébullition à 94,4° et possède, à 18°, une pes. spéc. de 1,502. Quand on l'agite avec plusieurs fois son vol. d'acide sulfurique concentré, ou lorsqu'on le conserve pendant long-

(*) Du reste, un afflux trop considérable de chlore, au commencement de l'opération, diminue le rendement en chloral.

temps, le chloral se transforme en une substance solide, blanche, d'aspect cireux, le métachloral, dont la constitution répond probablement à la formule : $(\text{CCl}^3-\text{COH})^3$, trichloral. Le métachloral est insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther; par la distillation, il se transforme en chloral ordinaire, ainsi que nous l'avons vu ci-dessus.

Lorsqu'on chauffe 3 p. de chloral avec 1 p. d'acide sulfurique fumant, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, il se transforme en chloralide : $\text{C}^3\text{H}^2\text{Cl}^6\text{O}^3$, substance incolore qui cristallise en prismes allongés, entre en fusion à 114—115°, et en ébullition à 268°. La chloralide est de l'acide trichlorolactique (éther trichloréthylidénique) : $\text{CCl}^3-\text{CH}\left\langle\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{O} \\ \text{O} \end{array}\right\rangle\text{CH}-\text{CCl}^3$.

Quand on ajoute de l'eau au chloral, il se transforme en hydrate : $\text{CCl}^3-\text{CH}\left\langle\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array}\right\rangle$. Le choral s'unit aussi aux alcools monoatomiques, pour former des alcoolats; par exemple : $\text{CCl}^3-\text{CH}\left\langle\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{O} \cdot \text{C}^2\text{H}^5 \end{array}\right\rangle$. Ce dernier est solide, incolore, cristallin; il entre en fusion à 56° et en ébullition à 114—115°.

Les propriétés chimiques du chloral sont celles des aldéhydes; par oxydation, il donne de l'acide trichloracétique : $\text{CCl}^3-\text{CO}_2\text{OH}$; il forme avec l'ammoniaque et les amines, des combinaisons cristallines, répondant aux aldéhydes ammoniacs. Ainsi :

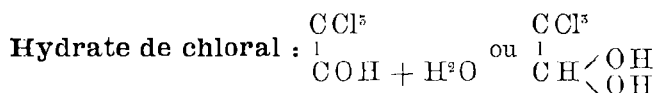
$\text{CCl}^3-\text{CH}\left\langle\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{NH}^2 \end{array}\right\rangle$, chloral-ammoniaque; $\text{CCl}^3-\text{CH}\left\langle\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{NH}(\text{C}^2\text{H}^5) \end{array}\right\rangle$, chloral-méthylamine.

Le pentachlorure de phosphore transforme le chloral en pentachloréthane : $\text{CCl}^5-\text{CCl}^2\text{H}$; l'hydrogène naissant en acétaldéhyde, et le sulfure hydrique en sulfhydrate de chloral, prismes incolores ou cristaux foliacés entrant en ébullition à 77° : $\text{CCl}^5\text{CH}\left\langle\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{SH} \end{array}\right\rangle$.

Lorsqu'on traite le chloral par une solution aqueuse d'hydrate alcalin ou alcalino-terreux, ou par l'oxyde magnésique, il se décompose en chloroforme et en formiate :



Le chloral sert surtout à préparer le produit suivant :



Chloralum hydratum crystallisatum, chloralum hydratum.

Préparation. - On prépare l'hydrate de chloral officinal en mêlant 12,2 p. d'eau distillée avec 100 p. de chloral anhydre. La solution s'échauffe d'elle-

même (au besoin, on porterait sa température à 45°); on la laisse refroidir lentement, jusqu'à la température de 30—35°. Il se sépare des cristaux isolés d'hydrate de chloral; on décante la partie restée liquide; elle ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline. Pour obtenir de beaux cristaux isolés, on peut faire cristalliser l'hydrate de chloral d'une solution chaude dans le chloroforme, dans le sulfure de carbone ou la benzine de pétrole.

Propriétés. — L'hydrate de chloral se présente sous forme de cristaux rhomboédriques, incolores, transparents, d'une pes. spéc. de 1,901, qui entrent en fusion à 58°. Il possède une odeur faible, piquante, une saveur désagréable, amère, un peu caustique. L'eau dissout 2—3 fois son poids d'hydrate de chloral, en donnant une solution dont la réaction devient rapidement acide. Au contraire, la solution alcoolique ainsi que la solution éthérée, conservent une réaction neutre. L'hydrate de chloral se dissout en quantités notables dans l'éther et la benzine de pétrole, le chloroforme, le sulfure de carbone, le benzol. Il se volatilise déjà à la température ordinaire; à la température de 96—98°, il entre en ébullition en se décomposant en eau et en chloral anhydre. Ses propriétés chimiques ressemblent entièrement à celles de ce dernier composé.

Lorsqu'on chauffe pendant longtemps l'hydrate de chloral avec une solution concentrée d'acide cyanhydrique, il se dégage de l'eau et il se forme du cyanhydrate de chloral : $\text{CCl}_3 - \text{CH} \begin{matrix} \diagup \text{CN} \\ \diagdown \text{HO} \end{matrix}$. L'acide chlorhydrique concentré transforme ce dernier en acide trichloro-lactique.

Quand on triture l'hydrate de chloral avec du camphre, on obtient un liquide épais, de la consistance de la glycérine, dont l'eau sépare les deux constituants. Après l'ingestion de l'hydrate de chloral, les urines renferment de l'acide urochloralique : $\text{C}^7\text{H}^{12}\text{Cl}^2\text{O}^1$, cristallisé en aiguilles satinées.

Lorsqu'on ajoute du sulfhydrate calcique : $\text{Ca}(\text{HS})^2$, à une solution d'hydrate de chloral, il se forme, dans l'espace d'une $\frac{1}{2}$ minute, une coloration rouge, qui devient d'un rouge pourpre et passe dans le liquide filtré. On obtient une réaction plus faible, mais très distincte, en traitant une solution d'hydrate de chloral par le sulfide hydrique, puis en ajoutant de l'eau de chaux. Après 1 minute environ, la liqueur se colore en rose (Hirschfeld).

Essai. — L'hydrate de chloral officinal doit se présenter sous forme de cristaux lâches, incolores, secs, non déliquescents à l'air; il doit se fondre à 58° et se volatiliser sur la lame de platine ou dans une cuillère d'argent, sans que les vapeurs qu'il dégage s'enflamment. L'alcoolat de chloral s'enflamme facilement et brûle avec une flamme jaune, fuligineuse. On peut encore constater l'alcoolat en chauffant la solution aqueuse d'hydrate de chloral avec de l'hydrate potassique; on décante le liquide aqueux du chloroforme qui s'est séparé et on le traite par la solution d'iode dans l'iodure potassique, jusqu'à ce qu'il prenne une coloration jaune faible; il ne doit pas se précipiter de cristaux d'iodoforme, reconnaissables sous le microscope.

L'hydrate de chloral doit se dissoudre dans l'eau, sans donner au préalable de gouttelettes huileuses. L'alcoolat se transforme d'abord en gouttelettes oléagineuses qui se dissolvent lentement dans l'eau.

La solution de l'hydrate de chloral dans 10 p. d'alcool à 90 %, ne doit pas rougir un papier bleu de tournesol sensible. La solution aqueuse ne peut posséder qu'une faible réaction acide — absence de traces trop importantes d'acide chlorhydrique —.

La même solution alcoolique ne doit pas précipiter par la solution de nitrate d'argent — absence d'acide chlorhydrique, de combinaisons chlorées —. Au plus, peut-on tolérer une très légère opalescence.

Lorsqu'on chauffe l'hydrate de chloral avec de l'acide sulfurique concentré et pur, le mélange ne doit pas brunir — absence de combinaisons organiques chlorées, d'alcoolat, etc. —.

L'hydrate de chloral qui devient humide à l'air, a probablement retenu des traces d'acide sulfurique.

Usages. — L'hydrate de chloral est un hypnotique certain et un sédatif; il produit le sommeil sans causer de céphalalgie. Dose : 0,5—1—2—5 g.; on l'ordonne aussi en injections sous-cutanées.

Tribromacétaldéhyde, Bromal : $\text{CBr}^3\text{—COH}$.

Bromalum.

Le bromal et l'hydrate de bromal ont été découverts, en 1832, par Löwig.

Préparation. — La préparation du bromal est analogue à celle du chloral. On fait arriver du brome gazeux dans l'alcool éthylique, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus d'acide bromhydrique. On distille le liquide obtenu, d'abord au bain-marie, puis au bain de sable, et l'on recueille les produits qui passent entre 165° et 180°. Ces portions, soumises à des distillations fractionnées répétées, donnent le bromal pur.

Les produits accessoires qui se forment, sont les suivants : acide bromhydrique, bromure d'éthyle, bromures d'éthyle bromurés, bromoforme, bromure de carbone : CBr^4 , acide dibromacétique : $\text{CHBr}^2\text{—CO.OH}$, etc.

On peut encore préparer le bromal en ajoutant par petites portions 350 p. de brome à 100 p. d'alcool absolu; on abandonne le mélange au repos pendant 15 jours, puis on le soumet à la distillation et l'on recueille 330 p. environ (les portions qui passent au-dessous de 140°). Le liquide resté dans la cornue est additionné de 20 p. d'eau distillée chaude et abandonné, pendant 12—24 heures, à la cristallisation. Après ce temps, on recueille les cristaux d'hydrate de bromal qui se sont séparés, on les purifie par solution dans l'eau bouillante et cristallisation, ou bien, on les distille avec de l'acide sulfurique concentré pour en préparer le bromal anhydre. Les portions qui ont distillé au-dessous de 140° et que l'on a recueillies à part, renferment de l'acide bromhydrique, que l'on sature par la potasse, afin d'en obtenir du bromure potassique.

Enfin, on peut encore préparer le bromal en mélangeant de l'alcool, du bromure et du bromate potassique, et en faisant arriver goutte à goutte de l'acide sulfurique concentré dans le mélange; on obtient du bromal altéré par de l'éther acétique, du bromure d'éthyle, une aldéhyde moins bromurée que le bromal. On sépare le bromal par la distillation fractionnée et on le rectifie sur de l'acide sulfurique très concentré.

Propriétés. — Le bromal anhydre est un liquide incolore, d'une odeur pénétrante, qui entre en ébullition à 172—173°, sans se

décomposer. Il est encore liquide à -20° . Ses propriétés chimiques sont très analogues à celles du chloral. Quand on l'additionne d'eau, il se transforme en un hydrate cristallin : l'hydrate de bromal : $\text{CBr}^3-\text{CH} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$. Ce dernier, qui est le produit officinal, entre en fusion à $53,5^{\circ}\text{C}$. Lorsqu'on le chauffe à $100-110^{\circ}$, il se décompose en bromal et en eau. Lorsqu'on le traite par les hydrates alcalins, l'hydrate de bromal se décompose en bromoforme et en formiate. Par oxydation, il se transforme en acide tribromacétique : $\text{CBr}^3-\text{CO}.\text{OH}$. Quand on mélange le bromal avec de l'alcool absolu, on obtient un alcoolat : $\text{CBr}^3-\text{CH} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{O}.\text{C}^2\text{H}^5 \end{matrix}$, qui cristallise en aiguilles épaisses et qui entre en fusion à 44° .

La saveur de l'hydrate de bromal est analogue à celle de l'hydrate de chloral, mais plus désagréable encore.

L'essai s'accomplit comme pour l'hydrate de chloral.

Usages. — Le bromal est employé aux mêmes usages que le chloral : on le donne aussi contre l'épilepsie.

On n'a pas obtenu jusqu'à présent d'iodal : CI^3-COH , répondant au chloral et au bromal.

L'aldéhyde butyrique normale : $\text{CH}^3-\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{COH}$, se produit lorsqu'on soumet à la distillation un mélange intime de butyrate normal et de formiate de calcium. C'est un liquide incolore d'une pes. spéc. de 0,834 à 0° , qui entre en ébullition à 75°C .

Butylchloral, $\text{C}^4\text{H}^5\text{Cl}^3\text{O}$.

Croton-Chloral.

Butylo-chloralum, crotono-chloralum.

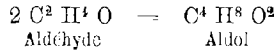
Le butylchloral a été découvert en 1870 par Krämer et Pinner, qui le considérèrent d'abord comme de l'aldéhyde crotonique trichlorée, et lui donnèrent le nom de Croton-chloral. Des recherches ultérieures de Pinner (1875) ont montré que ce composé renfermait 2 atomes d'hydrogène de plus qu'on ne l'avait admis. Il en résulte qu'il doit être considéré non plus comme un dérivé de l'aldéhyde crotonique, mais bien comme un dérivé de l'aldéhyde butyrique normale.

Préparation. — On obtient le butylchloral en faisant arriver dans de l'aldéhyde, ou mieux dans de la paraldéhyde, un courant lent de chlore, jusqu'à ce que ce gaz cesse d'être absorbé. On refroidit d'abord la cornue dans laquelle s'accomplit l'opération, puis on élève progressivement sa température, de façon à la porter à 100° vers la fin de la réaction. On purifie la liqueur ainsi obtenue,

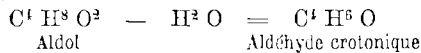
en l'agitant avec de l'acide sulfurique concentré, puis en la soumettant à la distillation fractionnée, après l'avoir séparée aussi bien que possible de l'acide sulfurique.

La formation du butylchloral est très probablement le résultat des réactions suivantes :

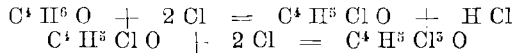
L'aldéhyde en se polymérisant donne d'abord l'aldol (aldéhyde de l'acide β -oxybutyrique) :



L'aldol perd une molécule d'eau en se transformant en crotonaldéhyde (aldéhyde crotonique) :

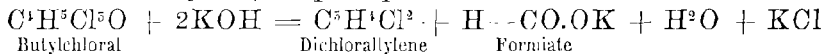


Par l'action du chlore, l'aldéhyde crotonique est graduellement transformée en aldéhyde crotonique monochlorée, puis en butylchloral :



Propriétés. — Le butylchloral est un liquide incolore, oléagineux, d'une odeur particulière, analogue à celle du chloral. Il entre en ébullition à la température de 163—165°.

Il se combine à l'eau pour former un hydrate cristallin : $\text{C}^4 \text{H}^5 \text{Cl}^2 \text{O} + \text{H}^2 \text{O}$; il contracte plus difficilement combinaison avec l'alcool éthylique. Les alcalis caustiques le transforment en formiate et en dichlorallylène, composé qui entre en ébullition à 75° C :



L'acide nitrique le transforme en acide trichlorobutyrique : $\text{C}^4 \text{H}^5 \text{Cl}^3 \text{O}^2$.

Hydrate de butylchloral, $\text{C}^4 \text{H}^5 \text{Cl}^2 \text{O} + \text{H}^2 \text{O}$.

Hydrate de croton-chloral.

Butylo-chloralum hydratum.

On l'obtient en mélangeant 9 p. de butylchloral avec 1 p. d'eau. Il se forme une masse cristalline que l'on peut purifier par cristallisation de l'eau bouillante.

L'hydrate de butylchloral se présente en petits cristaux foliacés, légers, blancs, d'un éclat soyeux, d'une odeur particulière, rappelant un peu celle des myrtilles, d'une saveur amère, chaude. Il se dissout dans 30 p. d'eau à 15°; il est soluble dans l'alcool et l'éther; sa solution est neutre. Il entre en fusion à 78°, et se volatilise complètement avec la vapeur d'eau en dégageant des vapeurs qui attaquent fortement les yeux et les organes respiratoires.

Essai. — Le butylchloral doit posséder les propriétés physiques et organoleptiques que nous avons énumérées ci-dessus; il doit se volatiliser sans laisser de résidu. Sa solution alcoolique (1:10) possède une réaction neutre et ne doit pas se troubler lorsqu'on y ajoute de la solution de nitrate d'argent — absence d'acide chlorhydrique et de combinaisons chlorées —.

Lorsqu'on le chauffe légèrement avec de l'acide sulfurique concentré et pur, il sépare des gouttelettes oléagineuses de butylchloral anhydre sans prendre une coloration brune — absence de combinaisons chlorées étrangères—.

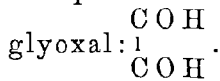
Le butylchloral doit être conservé dans des vases bien fermés.

Usages. — Ils sont analogues à ceux du chloral ; comme ce dernier, le butylchloral influence les appareils respiratoires et circulatoires. L'expérience a démontré qu'il est inférieur au chloral comme hypnotique, et que ses propriétés anesthésiques sont incertaines. Dose maxima : 1,5 g.; en un jour : 5 gr.

ALDÉHYDES DOUBLES, $C^n H^{2n-2} O^2$ ou $C^n H^{2n} (COH)^2$.

On peut les considérer comme des hydrocarbures dans lesquels 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par 2 groupes aldéhydiques, COH. Elles constituent les premiers produits d'oxydation des glycols primaires. Lorsqu'on les oxyde, on obtient des acides bibasiques.

Le premier terme de la série est l'aldéhyde de l'acide oxalique, le

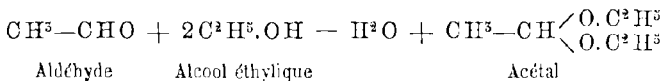


On ne connaît jusqu'à présent que quelques aldéhydes doubles.

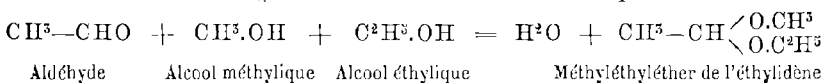
ACÉTALS, $C^n H^{2n} (O . C^n H^{2n+1})^2$.

Les aldéhydes peuvent s'unir directement aux alcools, en abandonnant de l'eau et en formant des acétals. Les acétals sont des liquides volatils, d'une odeur aromatique, présentant une grande stabilité. Ils sont assez peu solubles dans l'eau, dont ils sont séparés par le chlorure calcique; ils ne sont pas décomposés à la température de l'ébullition par les solutions aqueuses des alcalis caustiques. Lorsqu'on les chauffe en tube fermé avec l'acide acétique, ils donnent de l'aldéhyde et un éther acétique de l'alcool qui entre dans leur composition.

Production. — On obtient les acétals comme produits accessoires de la préparation des aldéhydes, une partie de l'aldéhyde formée s'unissant à l'état naissant avec l'alcool :



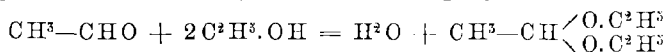
Lorsque l'on soumet à l'oxydation un mélange de deux alcools différents, on obtient un acétal mixte, renfermant deux radicaux alcooliques différents :



L'union des aldéhydes avec les alcools est favorisée par l'addition d'acide acétique.

Ether diéthylique de l'éthylidène. Acétal : $C^6H^{14}O^3$. On désigne généralement cette combinaison sous le nom d'acétal, qui est celui du groupe entier.

L'acétal existe dans l'alcool brut et dans le vieux vin. Suivant Frøhde, il s'en produirait dans l'oxydation des matières albuminoïdes par le peroxyde de manganèse. Pour le préparer, on soumet à la distillation un mélange de 2 p. d'alcool avec 3 p. de peroxyde de manganèse, 3 p. d'acide sulfurique et 2 p. d'eau; on cesse de distiller lorsque 3 p. ont passé. On rectifie le liquide distillé, on le traite par le chlorure calcique et on le soumet à une nouvelle distillation. On traite le liquide distillé par le chlorure calcique pour séparer l'acétal, puis on chauffe ce dernier à 100° dans un tube fermé, avec une solution concentrée d'hydrate sodique, pour décomposer l'éther acétique et l'aldéhyde que renferme l'acétal (Würtz). On peut aussi préparer l'acétal en chauffant à 100° 1 vol. d'aldéhyde, 3 vol. d'alcool et $\frac{1}{2}$ vol. d'acide acétique glacial :



L'acétal est un liquide éthéré, incolore, d'une odeur suave particulière, d'une saveur fraîche avec arrière-goût de noisette. Sa pes. spéc. est de 0,821 à $22,4^\circ$ (Stas). Il entre en ébullition à 104° . A la température de 25° , il se dissout dans 18 vol. d'eau. Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Il se conserve sans altération dans l'air sec ou humide; mais les oxydants : noir de platine, acide chromique, acide nitrique faible, le transforment en acide acétique. Il ne réduit pas la solution ammoniacale de nitrate d'argent.

L'acétal a été récemment préconisé comme succédané du chloral. Il paraît constituer dans certains cas, un bon hypnotique. Toutefois les médecins ne sont pas entièrement d'accord au sujet de ses propriétés thérapeutiques.

Ether chlorhydrique alcoolique.

Spiritus ætheris chlorati, æther muriaticus alcoholicus, spiritus salis dulcis.

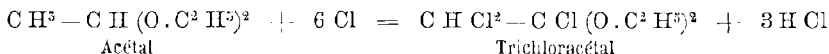
On connaît sous le nom d'éther chlorhydrique, un mélange de composition variable, suivant le mode de préparation employé, qui est usité depuis longtemps dans la pratique médicale. Au xv^e siècle, déjà, Basilius Valentinus, en faisant réagir l'acide chlorhydrique sur l'alcool éthylique, prépara le produit connu sous le nom d'éther chlorhydrique léger, qui se compose essentiellement d'une solution de chlorure d'éthyle : C^2H^5Cl , dans l'alcool. L'éther chlorhydrique des pharmacopées modernes, que l'on obtient en faisant réagir le chlore sur l'alcool éthylique — éther chlorhydrique lourd —, est un produit différent du précédent, qui renferme surtout du chloral, de l'acétal, du chlorure d'éthyle, etc.

Son mode de préparation a été indiqué par Scheele; toutefois, la composition du mélange varie notablement suivant la proportion des substances employées à la préparation et même suivant la température de la distillation. Outre le chloral, l'acétal et le chlorure d'éthyle, déjà cités plus haut, le produit des pharmacopées renferme encore de l'alcoolat de chloral et des quantités variables d'acétaldéhyde, d'acétate éthylique, de produits de substitution chlorés de l'éthane et de l'acétal, etc.

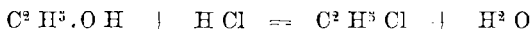
Préparation. — La pharmacopée belge (1854) prépare l'éther chlorhydrique alcoolique en distillant un mélange de 334 p. de chlorure sodique et de 125 p. de bioxyde de manganèse avec un second mélange de 250 p. d'acide sulfurique concentré et de 1000 p. d'alcool à 90 %. On distille 750 p. que l'on rectifie au bain-marie, après les avoir agitées avec un peu d'oxyde magnésique.

La pharmacopée germanique de 1872 préparait l'éther chlorhydrique en distillant un mélange d'alcool à 91 % (24 p.), d'acide chlorhydrique, d'une pes. spéc. de 1,16—1,17 (6 p.), et de peroxyde de manganèse (un excès). Le liquide distillé était traité comme ci-dessus. La dernière édition de la pharmacopée germanique a supprimé ce produit.

Dans cette opération, le chlore mis en liberté transforme une partie de l'alcool en chloral et celui-ci donne, avec l'eau et avec l'alcool du mélange, de l'hydrate et de l'alcoolat de chloral. Une autre partie de l'alcool est transformée par l'action oxydante du chlore, en acétal, et celui-ci, soumis à l'action du chlore, donne du mono-, du di- ou du trichloracétal :



En réagissant sur une partie de l'alcool, l'acide chlorhydrique formé dans cette réaction, ainsi que dans la réaction qui donne naissance au chloral, donne du chlorure d'éthyle :



Sous l'influence de l'excès de chlore, le chlorure d'éthyle, lui-même, donne naissance à des produits de substitution de l'éthane, plus riches en chlore.

Enfin, il se forme aussi de petites quantités d'acide acétique et d'acétate d'éthyle.

La plus grande partie de l'alcool employé passe à la distillation sans être modifiée, de sorte que le produit pharmaceutique est une solution alcoolique, plus ou moins diluée, des composés que nous avons énumérés ci-dessus.

Propriétés. — L'éther chlorhydrique alcoolique est un liquide incolore, neutre, entièrement volatil, d'une odeur particulière éthérée, d'une saveur épicée, dont la pes. spéc. est de 0,838—0,844. On doit le conserver à l'obscurité dans de petits flacons fermant hermétiquement.

Essai. — L'éther chlorhydrique alcoolique doit être entièrement incolore et volatil; il doit posséder une réaction neutre et ne pas être troublé par la solution de nitrate d'argent. On reconnaît son mélange avec l'éther nitreux, au moyen de la solution de sulfate ferreux.

Usages. — Employé rarement, soit comme correctif du goût, soit comme calmant.

ACÉTONES ou KÉTONES.

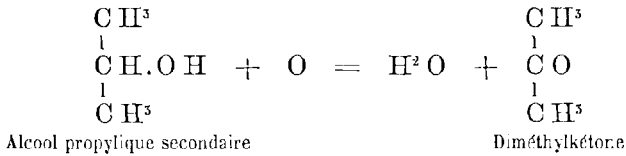
On désigne sous ce nom un groupe de combinaisons formées de deux radicaux alcooliques monoatomiques, réunis par le groupe biatomique : CO (carbonyle). Lorsque les deux radicaux alcooliques sont semblables, l'acétone est dite simple; elle est mixte, quand les deux radicaux sont différents :



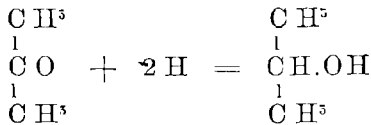
On peut considérer les acétones comme des aldéhydes, dans lesquelles l'atome d'hydrogène du groupe aldéhydique : COH , a été remplacé par un radical alcoolique monoatomique :



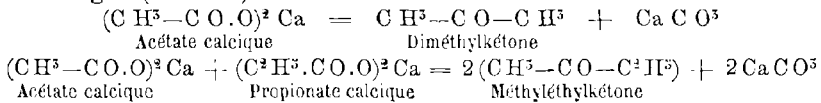
Les acétones sont les premiers produits d'oxydation des alcools secondaires, dont le groupe caractéristique : CH.OH , perd 2 atomes d'hydrogène pour se transformer en CO :



Traitées par l'hydrogène naissant, les acétones prennent 2 atomes d'hydrogène et régénèrent les alcools secondaires :



On prépare généralement les acétones par distillation sèche des sels calciques à acides gras ($\text{C}^n \text{H}^{2n} \text{O}^2$).



On les prépare encore en faisant réagir les combinaisons du zinc avec les radicaux alcooliques monoatomiques, sur les chlorures des acides monobasiques :



Beaucoup d'acétones, comme les aldéhydes, donnent des combinaisons cristallisables avec les bisulfites alcalins; elles ne réagissent pas sur la solution ammoniacale de nitrate d'argent, et lorsqu'on les traite par l'hydrate potassique, elles ne donnent pas de combinaisons comparables aux résines d'aldéhyde. Elles s'oxydent beaucoup plus difficilement que les aldéhydes. Les oxydants énergiques les dédoublent en deux acides au moins, qui possèdent généralement un nombre différent d'atomes de carbone.

Diméthylkétone, acétone : $\text{CH}^3\text{—CO—CH}^3$.

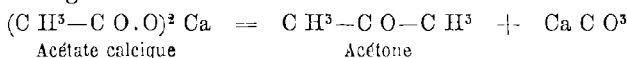
Acétone diméthylque, alcool mésitique.

Acetonum, spiritus pyro-aceticus.

L'acétone paraît avoir été connue dès le xv^e siècle. Liebig (1832) déterminâ sa composition.

On la rencontre dans l'urine des diabétiques. Elle se forme dans la distillation sèche du bois et existe, par conséquent, dans l'acide acétique empyreumatique (esprit de bois) et dans l'alcool méthylque brut. Différentes substances organiques, riches en carbone, telles que le sucre, les gommes, les acides tartrique, citrique, etc., donnent de l'acétone lorsqu'on les soumet à la distillation, après les avoir mélangées de chaux vive.

Préparation. — On obtient l'acétone en distillant de l'acétate calcique dans une cornue de verre peu fusible, ou mieux encore, dans une cornue de fer chauffée au rouge sombre :



Le liquide distillé est déshydraté sur le chlorure calcique et soumis à la distillation fractionnée; on recueille les parties qui passent entre 56° et 58°.

Pour obtenir l'acétone chimiquement pure, on combine avec le bisulfite sodique, le produit obtenu dans l'opération précédente; il se forme des cristaux qu'on lave à l'alcool et à l'éther, puis que l'on soumet à la distillation après les avoir additionnés d'une solution concentrée de carbonate sodique. On déshydrate et l'on rectifie de la façon décrite ci-dessus.

Propriétés. — L'acétone est un liquide incolore, mobile, d'une odeur particulière, agréable, soluble en toute proportion dans l'eau, l'alcool et l'éther; elle possède une saveur rappelant celle de la menthe poivrée. On la sépare facilement de sa solution dans l'eau par addition de différents sels très solubles (chlorure calcique, carbonate potassique, etc.).

L'acétone possède une pes. spéc. de 0,800 à 15°; elle entre en ébullition à 56,5°. Elle dissout des résines, des graisses, des matières colorantes, le camphre, etc. Par oxydation, elle donne des acides acétique et formique. Quand on traite l'acétone en solution aqueuse par l'amalgame de sodium, elle se transforme en alcool isopropylique :



Les acides minéraux forts, ainsi que les alcalis caustiques, enlèvent de l'eau à 1 ou plusieurs molécules d'acétone, en donnant notamment: de l'oxyde mésitylique: $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}$ ou $2\text{C}^3\text{H}^6\text{O—H}^2\text{O}$, liquide incolore, d'une odeur de menthe; du phorone: $\text{C}^9\text{H}^{14}\text{O}$ ou $3\text{C}^3\text{H}^6\text{O—}2\text{H}^2\text{O}$, cristaux prismatiques, fondant à 28°; enfin, chauffée avec le chlorure de zinc, l'acétone peut donner l'hexaméthylbenzol: $\text{C}^{12}\text{H}^{18}$.

Essai. — L'acétone ne doit pas rougir un papier de tournesol bleu — absence d'acide acétique libre —. Chauffée modérément avec la solution ammoniacale de nitrate d'argent, elle ne doit pas réduire d'argent — absence de produits empyreumatiques —. Elle doit donner avec l'eau une solution limpide — absence d'huile pyrogénée —. Elle ne doit pas laisser de résidu lorsqu'on l'évapore au bain-marie — absence de substances fixes ou peu volatiles —. Enfin le carbonate potassique, fraîchement calciné, ne doit pas devenir humide lorsqu'on l'agite avec l'acétone — absence d'eau —.

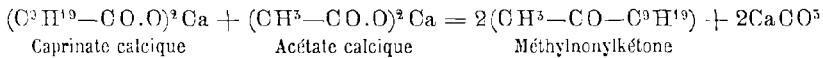
Usages. — L'acétone a été employée pour calmer la toux; elle est surtout usitée comme dissolvant.

Acétone méthyl-nonylique : $\text{CH}^5\text{—CO—C}^9\text{H}^{19}$.

Méthylnonylkétone.

Elle constitue la plus grande partie de l'essence de rue (*Ruta graveolens*). On peut l'en séparer au moyen d'une solution concentrée de bisulfite sodique. On l'isole ensuite en la distillant avec une solution de carbonate sodique.

On l'obtient artificiellement par la distillation sèche d'un mélange intime d'acétate et de caprinat calciques :



Caprinat calcique

Acétate calcique

Méthylnonylkétone

La méthylnonylacétone est une essence liquide à la température ordinaire, qui se prend en une masse cristalline par le refroidissement. Elle possède une fluorescence bleue et une odeur agréable; sa pes. spéc. est de 0,8295 à 17,5°; elle entre en ébullition à 224°. Par oxydation, elle donne de l'acide acétique et de l'acide nonylique (pélargonique) : $\text{C}^9\text{H}^{18}\text{O}^2$.

HYDRATES DE CARBONE.

On désigne sous ce nom un groupe de combinaisons organiques, renfermant 6 atomes de carbone ou un nombre d'atomes de carbone multiple de 6, et dans lesquelles le rapport entre les atomes d'hydrogène et d'oxygène est le même que dans la molécule d'eau.

Les hydrates de carbone peuvent être considérés comme des dérivés de l'alcool hexatomique : $\text{C}^6\text{H}^8(\text{OH})^6$ (mannite). Quelques-uns d'entre eux (glucose, lévulose), possèdent les caractères d'une aldéhyde de cet alcool : ils renferment 2 atomes d'hydrogène en moins et, lorsqu'on les traite par l'amalgame de sodium, ils absorbent de l'hydrogène en donnant de la mannite. Comme les aldéhydes, ils réduisent la solution argentique, en formant un miroir d'argent. Lorsqu'on l'oxyde par le chlore, la glucose prend 1 atome d'oxygène en formant de l'acide gluconique : $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^7$. Toutes ces réactions s'expliquent aisément lorsque l'on considère la glucose comme un aldéhyde de la formule : $\text{CH}^2(\text{OH})\text{—}(\text{CHOH})^4\text{—COH}$.

Toutefois, la glucose ne donne pas la réaction caractéristique des aldéhydes, lorsqu'on la traite par la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux, et, suivant Meyer, on devrait peut-être la considérer

comme une acétone-alcool de la formule : $\text{C H}^2 (\text{O H}) - \text{C O} - (\text{C H O H})^3 - \text{C H}^2 (\text{O H})$.

On a rangé les hydrates de carbone en 3 groupes qui répondent à une composition chimique particulière : 1° le groupe de la glucose : $\text{C}^6 \text{H}^{12} \text{O}^6$; 2° le groupe de la saccharose (sucre de canne) : $\text{C}^{12} \text{H}^{22} \text{O}^{11}$; 3° le groupe de la cellulose : $\text{C}^6 \text{H}^{10} \text{O}^5$.

1er groupe.	2e groupe.	3e groupe.
$\text{C}^6 \text{H}^{12} \text{O}^6$.	$\text{C}^{12} \text{H}^{22} \text{O}^{11}$.	$\text{C}^6 \text{H}^{10} \text{O}^5$.
+ Glucose.	+ Saccharose (sucre de canne).	Cellulose.
- Lévéulose (sucre de fruits).	+ Sucre de lait.	+ Amidon.
+ Lactose.	+ Maltose.	+ Dextrine.
- Sorbine.	+ Mélitose.	- Gommés.
0 Inosite.	+ Mélécitose.	- Inuline.
+ Arabinose.	+ Mycose ou tréhalose.	0 Lichenine.
Dambose.	0 Synanthrose.	+ Glycogène.
Bornéo-Dambose.		Paramyline.

Les signes + ou - indiquent que l'hydrate de carbone dévie la lumière polarisée vers la droite ou vers la gauche.

Les hydrates de carbone du groupe de la glucose : $\text{C}^6 \text{H}^{12} \text{O}^6$, doivent être considérés comme les aldéhydes de l'alcool hexatomique : $\text{C}^6 \text{H}^8 (\text{O H})^6$; un certain nombre d'entre eux donnent cet alcool quand on les soumet à l'action de l'hydrogène naissant.

Les hydrates de carbone du groupe de la saccharose : $\text{C}^{12} \text{H}^{22} \text{O}^{11}$, sont les anhydrides des précédents : $2 \text{C}^6 \text{H}^{12} \text{O}^6 - \text{H}^2 \text{O}$.

Les combinaisons du groupe de la cellulose : $\text{C}^6 \text{H}^{10} \text{O}^5$, ou $(\text{C}^6 \text{H}^{10} \text{O}^5)^n$, peuvent être envisagées comme formées par la réunion de 2 molécules de l'un des deux autres groupes, ayant perdu 1 molécule d'eau.

On n'est pas encore parvenu à transformer, par soustraction d'eau, les composés de la formule : $\text{C}^6 \text{H}^{12} \text{O}^6$, en composés des 2 autres groupes; mais, les hydrates de carbone du groupe de la saccharose et de la cellulose se transforment aisément, sous l'influence des ferments ou de l'acide sulfurique dilué, en hydrates de carbone de la formule : $\text{C}^6 \text{H}^{12} \text{O}^6$.

On divise parfois les hydrates de carbone des deux premiers groupes, c'est-à-dire les sucres, en trois catégories, d'après la façon dont ils se comportent en présence de la levure :

Sucres fermentescibles		Sucres non fermentescibles
directement	indirectement	
$\text{C}^6 \text{H}^{12} \text{O}^6$	$\text{C}^{12} \text{H}^{22} \text{O}^{11}$	$\text{C}^6 \text{H}^{10} \text{O}^5$
Glucose	Saccharose	Sorbine
Lévéulose (sucre de fruits)	Sucre de lait	Inosite
	Mélitose	Lactose
	Mélécitose	Arabinose
	Mycose (tréhalose)	Dambose
Maltose ($\text{C}^{12} \text{H}^{22} \text{O}^{11}$)	Synanthrose	Bornéo-Dambose

GROUPE DE LA GLUCOSE.

Les hydrates de carbone qui composent ce groupe peuvent être subdivisés en différentes catégories, suivant leur manière de se comporter en présence de la levure, du réactif de Fehling et de l'acide nitrique :

Glucose	} Réduisent la liqueur de Fehling.	} Fermentent avec la levure	} Donnent de l'acide saccharique par l'acide nitrique.
Lévulose			
Arabinose	} Réduisent la liqueur de Fehling.	}	} Donne de l'acide mucique par l'acide nitrique.
Sorbine			
Lactose	} Ne fermentent pas avec la levure.	}	}
Inosite			
Dambosé			

Glucose, $C^6 H^{12} O^6$.

Sucre de raisins, dextrose, sucre de fécule, glycose.

État naturel. — La glucose se rencontre dans le suc du raisin, des prunes, des cerises, des figues et d'autres fruits sucrés, dans le miel, dans la manne, dans l'urine diabétique (parfois jusque 10 %); en petite quantité dans le sang, etc. Elle se produit quand on fait réagir les acides dilués sur les saccharoses et les celluloses, ainsi que par dédoublement des différents glucosides.

Préparation. — On peut l'obtenir en neutralisant le suc des raisins mûrs par la craie, en filtrant et en évaporant à siccité; mais généralement, on la prépare par l'un des procédés suivants :

1° Au moyen du sucre de canne. — On ajoute à 500—600 c.c. d'alcool à 90 %, 30 c.c. d'acide chlorhydrique fumant; on chauffe le mélange à 45°, et l'on y ajoute du sucre de canne pulvérisé, autant qu'il s'en dissout (160—175 g.). On agite; après deux heures environ, la saccharose est entièrement dissoute et transformée en glucose. Après refroidissement, on introduit dans la liqueur, une petite quantité de glucose anhydre cristallisée, provenant d'une opération antérieure. Après 2 jours, on recueille les cristaux qui se sont précipités, on les lave à l'alcool et on les dessèche. On peut les purifier en les faisant cristalliser de l'alcool méthylique bouillant.

Si l'on n'introduisait pas de glucose cristallisée dans la liqueur, les premiers cristaux demanderaient une dizaine de jours pour se former; ils seraient en quantité moins considérable.

2° Au moyen de l'amidon. — On introduit dans un mélange bouillant de 100 p. d'eau avec 5 p. d'acide sulfurique concentré, 50 p. d'amidon de pommes de terre. On cesse de chauffer la liqueur, lorsqu'elle ne se colore plus en bleu par l'iode et ne précipite plus par l'alcool. L'amidon se transforme d'abord en dextrine, et après une ébullition de quelques heures, en glucose. On neutralise alors l'acide libre par de la craie; on sépare la solution sucrée du sulfate calcique déposé, on la décolore par le charbon animal et on l'évapore à la pes. spéc. de 1,23 à chaud, ou 1,3 à froid.

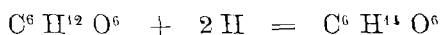
Pour obtenir la glucose solide, on évapore le sirop précédent à la densité de 1,309 à chaud (1,38 à froid).

Propriétés. — La glucose, cristallisée de l'eau, renferme 1 molécule d'eau de cristallisation : $C^6 H^{12} O^6 + H^2 O$. C'est une masse blanche,

tendre, grumeleuse cristalline ou verruqueuse. Cristallisée de l'alcool, elle est anhydre et forme des masses verruqueuses, composées de petits prismes réunis. Sa saveur est beaucoup moins sucrée que celle de la saccharose (comme 1 : 2 $\frac{1}{2}$). Elle se dissout dans 1 partie d'eau, dans 50 p. d'alcool à 85°. La solution fraîche de glucose anhydre dévie la lumière polarisée vers la droite, de $[\alpha]D = +104^\circ$; la solution ancienne donne une déviation beaucoup moindre. La solution de glucose hydratée : $C^6H^{12}O^6 + H^2O$, possède à l'état frais un pouvoir dextrogyre de : $[\alpha]D = +90$ à 96° .

La glucose hydratée entre en fusion à 82° ; la glucose anhydre, à 144° . Chauffée pendant longtemps à 160 — 170° , la glucose perd de l'eau et se transforme en une masse amorphe, de saveur amère, la glucosane : $C^6H^{10}O^5$; celle-ci régénère la glucose, quand on la chauffe avec un acide dilué. A une température plus élevée, la glucose donne du caramel.

La glucose se mêle à froid avec l'acide sulfurique, sans noircir; l'acide nitrique la transforme en acides saccharique et oxalique; le chlore et le brome donnent de l'acide gluconique : $C^6H^{12}O^7$; les hydrates et les carbonates alcalins, en solution aqueuse, la dissolvent en formant des combinaisons analogues à des sels. A la longue, ces solutions alcalines brunissent en formant de l'acide glucique : $C^{12}H^8O^9$. L'hydrogène naissant, produit par l'amalgame de sodium, transforme la glucose en mannite :



La glucose réduit les solutions des métaux nobles. En présence des alcalis, elle réduit le bismuth du sous-nitrate et décompose les solutions cuivriques, surtout à l'ébullition, en précipitant de l'oxyde cuivreux rouge. Elle précipite le mercure de la solution alcaline de cyanure mercurique et d'iodure mercurico-potassique et transforme les sels ferriques en sels ferreux. Lorsqu'on l'additionne de chlorure sodique, elle s'unit à ce dernier pour former une combinaison cristallisable : $NaCl + 2C^6H^{12}O^6 + H^2O$.

Par la fermentation, la glucose donne de l'alcool et de l'anhydride carbonique ou de l'acide lactique.

On caractérise la glucose par ses propriétés réductrices, notamment sur la solution alcaline de nitrate basique de bismuth, sur la solution cuprico-alcaline de Fehling et sur la solution d'acétate cuivrique (réactif de Barfoed). Cette dernière solution est sans action sur la dextrine et la maltose, même lorsque l'on chauffe, tandis qu'elle est réduite par la glucose.

Usages. - La glucose sert surtout à sucrer les liqueurs que l'on soumet à la fermentation alcoolique : moût de vin ou moût de bière. Sous forme de caramel, elle est employée pour brunir la bière.

Recherche de la glucose dans l'urine.

Analyse qualitative. Avant de procéder à la recherche de la glucose dans l'urine, on doit s'assurer que cette dernière ne renferme ni sulfide hydrique, ni albumine; on constate le sulfide hydrique au moyen de quelques gouttes d'acétate basique de plomb — il ne doit pas se former de précipité noir ou brun — et l'albumine, en faisant bouillir quelques c.c. d'urine filtrée avec quelques gouttes d'acide nitrique — la liqueur doit rester limpide; si elle contenait de l'albumine, il s'y formerait un précipité floconneux —. On se débarrasse de l'albumine, en traitant l'urine soumise à l'essai par l'acide nitrique, comme nous venons de le dire, en filtrant, puis en neutralisant le liquide filtré par une solution diluée d'hydrate sodique. Quant au sulfide hydrique, on l'éliminerait en agitant l'urine avec du carbonate de plomb finement pulvérisé, puis en la filtrant.

On peut constater la glucose par différents réactifs :

1° Par la liqueur de Fehling (voyez ci-dessous le dosage de la glucose par cette liqueur). En présence de glucose, ce réactif précipite à l'ébullition de l'oxyde cuivreux rouge. Pour accomplir l'essai, on fait bouillir quelques c.c. de liqueur de Fehling dans un vase de Berlin, on y ajoute un égal volume d'urine et l'on fait encore bouillir le mélange pendant un moment. En l'absence de glucose, le mélange reste limpide et ne change pas de couleur; il devient rouge, en présence de cette substance.

Avant de procéder à l'essai, on doit chauffer à l'ébullition, pendant quelques minutes, la liqueur de Fehling additionnée de 2 fois son volume d'eau, afin de s'assurer qu'elle ne donne pas lieu à réduction d'oxyde cuivreux.

De grandes quantités d'acide urique ou d'acide urochloralique (provenant de l'ingestion d'hydrate de chloral), réduisent faiblement la liqueur de Fehling. On doit vérifier les résultats obtenus en faisant un nouvel essai avec la liqueur suivante, sur laquelle l'acide urique et l'acide urochloralique sont sans action.

2° Méthode de Boettger. On traite 10 c.c. d'urine, débarrassée de sulfide hydrique et d'albumine, par un égal volume de solution de carbonate sodique saturée à froid (carbonate sodique cristallisé, 1 p.; eau, 2 p.), puis on ajoute un peu de sous-nitrate de bismuth (la quantité que l'on peut enlever sur la pointe d'un petit couteau), et l'on fait bouillir pendant quelques minutes. La présence de la glucose se manifeste par la coloration grise ou noire que prend le sel de bismuth, par suite de la réduction d'un peu de métal. On peut aussi opérer l'essai au moyen d'une solution alcaline de tartrate bismuthique, que l'on obtient en chauffant à une température voisine de l'ébullition un mélange de 1 p. de sous-nitrate bismuthique avec 1 p. d'acide tartrique et 5 p. d'eau, puis en ajoutant goutte à goutte et sous agitation une quantité de solution d'hydrate potassique suffisante pour donner une liqueur limpide. On ajoute 20 gouttes de ce réactif à 10 c.c. d'urine et l'on chauffe quelques minutes à l'ébullition; en présence de glucose, la liqueur brunit ou noircit.

À l'ébullition, la glucose et l'urine qui en renferme réduisent les réactifs de Knapp et de Sachsse. Le premier de ces réactifs est une solution de 10 g. de cyanure mercurique dans 100 c.c. de solution d'hydrate sodique à 1,145 pes. spéc. (15 g. d'hydrate sec), que l'on dilue à 1000 c.c. Le réactif de Sachsse renferme, pour 100 c.c., 1,8 g. d'iodure mercurique, dissous dans un peu d'eau tenant en solution 2,5 g. d'iodure potassique et 8 g. d'hydrate potassique fondu.

Analyse quantitative. On peut l'exécuter par les différentes méthodes suivantes :

1° Par la liqueur de Fehling. La liqueur primitive de Fehling pour le dosage de la glucose, perdant de son titre par la conservation, est remplacée par les deux solutions suivantes : a) Une solution aqueuse renfermant pour $\frac{1}{2}$ litre, 34,639 g. de sulfate cuivrique cristallisé, pur, et b) une solution que l'on obtient en dissolvant 173 g. de sel de Seignette dans l'eau, en ajoutant une solution

aqueuse de 60 g. d'hydrate sodique sec et la quantité d'eau nécessaire pour former $\frac{1}{2}$ litre de liqueur. Cette dernière solution se conserve elle-même assez mal, de sorte qu'il est préférable de n'en préparer qu'une petite quantité et de la renouveler souvent. Pour chaque essai, on mélange un égal volume des deux solutions; le mélange constitue la liqueur de Fehling. Ainsi que nous l'avons dit précédemment, lorsqu'on fait bouillir cette liqueur avec une solution de glucose, il se produit un précipité d'oxyde cuivreux, d'autant plus considérable que la liqueur renferme plus de glucose. 1 mol. de glucose : $C^6H^{12}O^6 = 180$, suffit pour réduire 5 mol. de sulfate cuivrique cristallisé : $5 [CuSO^4 + 5 H^2O] = 1246$. Il en résulte qu'une solution renfermant par litre 34,639 g. de sulfate cuivrique (mélange des 2 liqueurs *a* et *b*) sera réduite par 5 g. de glucose. En effet :

$$1246 : 180 = 34,639 : 5$$

Puisque 1 litre de liqueur de Fehling est réduit par 5 g. de glucose, 1 c.c. de cette liqueur sera réduit par 0,005 g. de ce sucre.

Pour obtenir un dosage exact au moyen de la liqueur de Fehling, il faut que l'urine soumise à l'essai renferme de $\frac{1}{3}$ —1 % de glucose, pas davantage; il faut de plus que l'on ajoute en une seule fois, à la solution cuivrique, la quantité de liqueur sucrée exactement nécessaire pour réduire tout le sulfate de cuivre qu'elle contient. On réalise ces conditions en opérant de la façon suivante : On introduit dans une série de larges tubes à réaction, 5 c.c. de liqueur de Fehling récemment préparée, ou dilue de 3—4 p. d'eau, puis on fait arriver dans le premier tube 1 c.c. d'urine privée d'albumine et de sulfide hydrique, dans le deuxième tube, 2 c.c. de la même urine et ainsi de suite en augmentant de 1 c.c. à chaque tube. On plonge alors les tubes numérotés, dans un bain-marie rempli d'eau bouillante et on les y maintient pendant 10 minutes au moins. Après ce temps, on examine dans quel tube la décomposition du réactif est complète. La quantité d'oxyde cuivreux et la coloration du liquide qui le surnage (celui-ci ne doit plus être bleu), peuvent donner quelques indications à cet égard. On filtre quelques gouttes du liquide contenu dans les tubes et on les laisse tomber dans autant de godets; on acidule chacune des prises d'essai par l'acide acétique, puis on y ajoute 1 goutte de solution de ferrocyanure potassique; les liqueurs dans lesquelles la décomposition de la liqueur de Fehling n'a pas été complète, renferment un excès de sel cuivrique et donnent avec le ferrocyanure un précipité brun rouge de ferrocyanure de cuivre. Supposons que le tube 3 renferme encore un excès de liqueur de Fehling, tandis que le tube 4 n'en renferme plus, le point neutre, c'est-à-dire celui où la quantité de sucre est suffisante pour réduire 5 c.c. de liqueur de Fehling, est compris entre 3 et 4; c'est-à-dire qu'il répond à une quantité d'urine intermédiaire entre 3 et 4 c.c. On refait une seconde expérience, exactement dans les mêmes conditions, on ajoutant dans les tubes 3,2—3,4—3,6 et 3,8 c.c. d'urine. On examine de nouveau dans quels tubes la réduction est complète, dans quels tubes elle ne l'est pas; au besoin on fait une troisième expérience en se basant sur les résultats fournis par la deuxième. Comme nous l'avons dit ci-dessus, chaque c.c. de liqueur de Fehling répond à 0,005 g. de glucose; par conséquent, les 5 c.c. employés répondront à 0,025 g. de ce sucre et cette quantité sera contenue dans le nombre de c.c. d'urine employé à l'essai.

Si l'urine contenait plus de 1 % de glucose, c'est-à-dire s'il en fallait moins de 2,5 c.c. pour réduire les 5 c.c. de liqueur de Fehling employés aux essais, on devrait la diluer d'une quantité d'eau suffisante pour qu'elle renfermât de 0,5—1 % de glucose. On tient compte de la dilution dans le calcul final. Enfin, si l'urine renfermait moins de 0,5 % de sucre, on en évaporerait une quantité soigneusement déterminée avant de la soumettre au dosage. La quantité de glucose trouvée est naturellement rapportée au nombre des c.c. prélevés d'abord et non pas au volume de l'urine évaporée.

Il est à remarquer que la liqueur de Fehling non diluée, est moins complètement réduite et ne répond, par c.c., qu'à 0,00475 g. de glucose, tandis que la

liqueur diluée est réduite par 0,005 (exactement 0,00495) du même sucre (Soxhlet).

Neubauer et Vogel emploient à la préparation de la liqueur de Fehling, les 3 liqueurs suivantes qu'ils mélangent au moment de s'en servir : a) une solution renfermant par litre 103,92 g. de sulfate cuivrique cristallisé pur et sec; b) une solution renfermant par litre 320 g. de tartrate sodico-potassique (sel de Seignette); — pour empêcher les moisissures de se développer dans cette solution, on y ajoute un peu de phénol qui est sans influence sur le titrage —; c) une solution renfermant par litre 150 g. d'hydrate sodique sec, ou bien une solution d'une pes. spéc. de 1,17. On obtient la liqueur de Fehling en mélangeant volumes égaux de ces trois liqueurs. On procède avec ce mélange de la façon indiquée ci-dessus.

2° Par la liqueur de Knapp, qui renferme, par litre, 10 g. de cyanure mercurique pur et 15 g. d'hydrate sodique sec. Suivant Soxhlet, le titre de la solution dépend du contenu en alcali, de sorte qu'une augmentation de la quantité de soude élève le titre du réactif. On doit opérer comme dans l'essai par la liqueur de Fehling, en ajoutant d'un coup la quantité nécessaire de solution, et avec une urine renfermant de 0,5—1 % de sucre. On se sert comme indicateur, d'une solution fraîchement préparée d'hydrate stanneux, que l'on obtient en dissolvant du chlorure stanneux dans une solution d'hydrate sodique. Si le mélange soumis à l'essai renferme encore du cyanure mercurique en excès, il se colore en gris lorsqu'on en fait tomber une goutte dans la solution d'hydrate stanneux. Chaque c.c. de la liqueur de Knapp est réduit par 0,002 g. de glucose.

3° Par la liqueur de Sachsse. Comme nous l'avons dit déjà, cette liqueur renferme par litre 18 g. d'iodure mercurique, dissous à la faveur de 25 g. d'iodure potassique et de 80 g. d'hydrate potassique. Suivant Soxhlet, 1 c.c. de liqueur de Sachsse est réduit par 0,00325 g. de glucose en solution à 0,5 %, et par 0,0033 g. de glucose en solution à 1 %.

4° Par la polarisation. Pour doser le sucre par la polarisation, on se sert du polarimètre Ventzke-Soleil, ou du polaristrobomètre de Wild (*). On obtient, par ce dernier appareil, la quantité de sucre contenue dans un litre d'urine au moyen de la formule :

$$p = 1773 \times \frac{\alpha}{L}$$

Dans laquelle p , désigne le poids cherché de la glucose; L , la longueur du tube qui renferme l'urine, α l'angle de déviation indiqué par l'instrument. Le nombre 1773 est le coefficient de déviation du sucre glucose.

Le polarimètre Ventzke-Soleil, approprié pour l'analyse des urines, donne directement en % la quantité de glucose contenue dans 100 c.c. d'urine, pour une longueur de tube de 2 décimètres. Chaque degré de l'échelle représente 1 %. Un vernier permet d'obtenir les fractions de dixième %.

Lévéulose. Sucre de fruits : $C^6H^{12}O^6$. La lévéulose se rencontre, en compagnie de la glucose, dans le miel et le suc des fruits mûrs. Lorsqu'on chauffe la saccharose avec un acide dilué, elle se transforme en sucre interverti, mélange par parties égales de glucose et de lévéulose. Il semble qu'un processus analogue se produise dans la maturation des fruits, car la saccharose qui existe dans les fruits non mûrs a disparu dans les fruits arrivés à maturité.

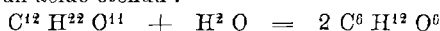
On obtient la lévéulose en traitant 10 p. du sucre interverti par 6 p. d'hydrate calcique et 100 p. d'eau; la combinaison de la glucose avec le calcium reste

(*) Neubauer et Vogel « *Anleitung zur Analyse des Harns* » donnent une description et la figure des différents appareils de polarisation employés.

liquide, celle de la lévulose se précipite; on la sépare, on la presse et on la décompose par l'acide oxalique.

Le sucre de fruits est incristallisable; évaporé à 100°, il forme une masse mucilagineuse, hygrométrique, incolore ou faiblement jaunâtre; il est soluble dans l'eau et dans l'alcool aqueux; il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther absolu; sa solution dévie fortement le rayon polarisé vers la gauche. En présence de la solution cuprico-alcaline et en présence de la levure, il se comporte comme la glucose. L'hydrogène naissant le transforme également en mannite; l'acide nitrique donne des acides saccharique, racémique et oxalique.

Sucre interverti. Ainsi que nous l'avons dit, le sucre interverti est un mélange, par parties égales, de glucose et de lévulose, que l'on obtient en traitant la saccharose par un acide étendu :



Le sucre interverti est un liquide sirupeux, qui dévie la lumière polarisée vers la gauche, le pouvoir rotatoire de la lévulose étant plus considérable que celui de la glucose.

Le miel normal se compose essentiellement d'une solution aqueuse concentrée de sucre interverti, mélangée de petites quantités de saccharose, de résine, de matières colorantes, de substances protéiques et de traces de matières volatiles, d'acides et de sels. La quantité de sucre est d'environ 80 %; la quantité d'eau, de 16—18 % du poids total du miel.

Lactose. Galactose : $C^6H^{12}O^6$. Elle se produit en même temps que la glucose, lorsqu'on fait bouillir le sucre de lait avec l'acide sulfurique dilué. On sature l'acide sulfurique par le carbonate calcique et un peu d'eau de baryte, on précipite l'excès de baryte par l'anhydride carbonique, on évapore la liqueur à consistance sirupeuse, puis on en précipite la lactose par l'alcool; la glucose reste en solution.

Il se forme encore de la lactose (à côté d'arabinose), lorsqu'on fait bouillir la solution de gomme arabique avec un acide dilué.

La lactose forme des cristaux prismatiques d'une saveur sucrée. Elle dévie la lumière polarisée vers la droite et se comporte comme la glucose en présence du réactif cuprico-potassique. L'acide nitrique la transforme en acides mucique et oxalique; l'hydrogène naissant la convertit en dulcite.

Arabinose : $C^6H^{12}O^6$. Elle se produit lorsqu'on fait bouillir la gomme arabique avec l'acide sulfurique dilué. Elle cristallise en prismes, réduit la solution cuprico-alcaline et n'est pas fermentescible.

La sorbine : $C^6H^{12}O^6$, existe dans le suc des baies du sorbier. Elle n'est pas fermentescible et donne par oxydation des acides asorbique, tartrique et racémique.

Inosite : $C^6H^{12}O^6 + 2H^2O$ (Phaseomannite). Elle existe dans les muscles du cœur, les poumons, le foie, etc., et en assez grande abondance dans le règne végétal (fruits non mûrs du *Phaseolus vulgaris*, du *Pisum sativum* (fruits et gousses), de l'*Eryum lens*). On la rencontre aussi dans les feuilles de la *Digitalis purpurea*, du *Taraxacum vulgare*, du *Fraxinus excelsior*, dans les baies de l'asperge, les bourgeons de pommes de terre, etc.

L'inosite forme des cristaux rhombiques, qui se dissolvent dans 16 p. d'eau à 10,5°. Elle n'est pas fermentescible. Lorsqu'on l'évapore presque à siccité avec l'acide nitrique, puis qu'on y ajoute une solution ammoniacale de chlorure calcique et que l'on évapore de nouveau avec précaution, il se produit une coloration rose-rouge. Lorsqu'on évapore, dans une capsule, quelques gouttes de solution d'inosite avec une goutte de solution de nitrate mercurique, il se produit un précipité jaunâtre, qui devient blanc lorsque la liqueur est évaporée à

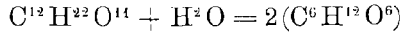
siccité, puis enfin se colore en rouge foncé; la coloration disparaît par le refroidissement, mais elle se reproduit par la chaleur.

Dambose : $C^6H^{12}O^6$. Elle se trouve à l'état d'éther méthylique : $C^6H^{10}(CH^3)^2O^6$, dans le caoutchouc du Gabon, en Afrique.

La Bornéo-Dambose se trouve également à l'état d'éther méthylique : $C^6H^{11}(CH^3)O^6$, dans le caoutchouc de Bornéo.

GRUPE DE LA SACCHAROSE : $C^{12}H^{22}O^{11}$.

Les sucres de ce groupe se distinguent de ceux du groupe précédent par une $\frac{1}{2}$ molécule d'eau en moins. On peut les considérer comme des éthers doubles de ces derniers. Lorsqu'on les chauffe avec les acides dilués, ils absorbent de l'eau et donnent du glucose :



				donnent avec les acides.
Saccharose	$C^{12}H^{22}O^{11}$	Ne réduit pas la liqueur de Fehling et ne brunissent pas par les alcalis.	Ne fermentent pas avec la levure.	glucose et lévulose.
Mélécitose	$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$			glucose.
Tréhalose	$C^{12}H^{22}O^{11} + 2H^2O$	Réduisent la liqueur de Fehling et brunissent par les alcalis.	Fermentent avec la levure.	glucose.
Sucre de lait	$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$			glucose et lactose.
Maltose	$C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$			glucose.
Mélitose	$C^{12}H^{22}O^{11} + 3H^2O$			glucose et eucaline.

Saccharose, $C^{12}H^{22}O^{11}$.

Sucre, sucre de canne.

Saccharum.

Historique. — Bien que le sucre fût déjà connu dans l'antiquité (il paraît avoir été introduit en Grèce à l'époque d'Alexandre-le-Grand), il n'arriva dans l'Europe du Nord qu'après la conquête de l'Amérique. Ce fut Marggraf, en 1747, qui le retira le premier de la betterave.

État naturel. — La saccharose se rencontre en grande quantité dans diverses plantes, notamment dans la canne à sucre (*Saccharum officinarum*), dans le Sorgho (*Sorghum europæum*), dans la betterave à sucre (*Beta vulgaris*), dans la carotte (*Daucus carota*), dans l'érable à sucre (*Acer saccharinum*), ainsi que dans quelques palmiers. Il existe aussi dans la plupart des fruits, dans le miel, dans certaines mannes, etc.

Préparation. — 1° Au moyen de la canne à sucre. Le suc de la canne renferme environ 20 % de saccharose; pour l'en retirer, on broie la canne dans

des moulins particuliers, on l'exprime, puis on fait bouillir le liquide exprimé avec une petite quantité de lait de chaux, qui le débarrasse des acides organiques, des substances albuminoïdes, etc., qui l'accompagnent. Le liquide clarifié est ensuite évaporé à cristallisation. Le produit ainsi obtenu arrive dans le commerce sous le nom de cassonade. Les eaux-mères ou mélasses constituent un liquide brun, sirupeux, à saveur très douce, et renferment de la saccharose, du sucre interverti, ainsi que de petites quantités de caramel et de sels inorganiques. La plus grande partie de cette mélasse est employée sur place à la fabrication du rhum.

La cassonade est généralement purifiée en Europe. On la dissout dans l'eau, on clarifie la liqueur par l'albumine ou au moyen du sang, on la décolore par filtration à travers du charbon animal, puis on l'évapore dans le vide. On l'agite alors fortement pour provoquer la formation de petits cristaux, puis on verse le tout dans les formes à pains de sucre. Après refroidissement, on ouvre la forme à sa partie la plus rétrécie (le sommet du cône), afin d'en faire écouler la partie sirupeuse non cristallisée; on achève l'expulsion de ce sirop par la force centrifuge. On dessèche ensuite les pains.

2° Au moyen de la betterave. La betterave renferme de 10—18 % de sucre, en moyenne 14 %. On la divise, puis on la presse, ou bien on la traite par macération avec l'eau et par diffusion. Le liquide obtenu de l'une ou de l'autre façon, est chauffé avec $\frac{1}{2}$ —1 % de chaux. On sépare au moyen de filtres-presses les matières albuminoïdes et mucilagineuses qui se sont coagulées, puis on fait passer dans la liqueur obtenue un courant d'anhydride carbonique, qui précipite la chaux maintenue en solution à l'état de saccharate. On filtre de nouveau à travers les filtres-presses, puis on décolore le liquide sucré en lui faisant traverser des filtres de charbon d'os, enfin on le concentre à cristallisation dans le vide. Les cristaux obtenus sont purifiés de la même façon que la cassonade du sucre de canne.

Actuellement, dans certaines fabriques, on a renoncé à l'emploi du noir animal et l'on se borne à filtrer le jus à travers des toiles.

Les eaux-mères sont de nouveau évaporées dans le vide et abandonnées à la cristallisation lente. Le liquide non cristallisé est rassemblé dans de grandes citernes où il est abandonné pendant des mois; il donne encore une certaine quantité de cristaux. Les dernières eaux-mères, nommées mélasses de betterave, sont fortement colorées en brun sale et possèdent une odeur et une saveur désagréables; elles servent directement à la préparation de l'alcool, ou bien on en retire encore le sucre par différents procédés industriels (osmose, élution *).

Séparation du sucre par la strontiane. Depuis quelque temps, la plupart des sucreries substituent la strontiane à la chaux pour extraire le sucre du jus de betterave et des mélasses. La liqueur que l'on obtient par ce traitement et qui renferme le saccharate de strontiane est très pure, à tel point que la filtration au noir animal est inutile. Lorsqu'on refroidit la solution renfermant le saccharate de strontium, il se forme un saccharate plus acide, qui reste en solution, et une partie de l'hydrate strontique cristallise. Le saccharate acide, de même que le saccharate plus basique obtenu dans le premier traitement, peuvent servir à l'extraction de nouvelles quantités de sucre. On isole le sucre par l'anhydride carbonique, comme dans le procédé à la chaux. On régénère la strontiane en calcinant le carbonate impur, après l'avoir mélangé de sciure de bois, de suie et de goudron. On lessive ensuite le résidu de la calcination pour enlever la strontiane formée. Le résidu du lessivage renferme encore du phos-

(*) L'osmose est un procédé dialytique. L'élution consiste à additionner la mélasse de chaux pulvérisée et à épuiser le produit ainsi obtenu par l'alcool dilué, qui abandonne du saccharate de chaux presque pur. Ce dernier est ensuite décomposé par l'anhydride carbonique.

phate et du silicate de strontium; on le chauffe avec un carbonate alcalin, qui forme du phosphate et du silicate alcalin solubles et du carbonate strontique, insoluble, qu'on lave et que l'on calcine avec des matières organiques carbonées de la façon indiquée ci-dessus. On peut aussi traiter le liquide sucré par la chaux d'abord et par l'anhydride carbonique, avant de le traiter par la strontiane. On obtient de cette façon du carbonate calcique renfermant tout l'acide phosphorique et qui constitue un excellent engrais. Le carbonate strontique qui se précipite ensuite est entièrement privé d'acides phosphorique et silicique; on en régénère aisément la strontiane.

Le commerce fournit le sucre sous différents états de pureté. Le sucre raffiné, qui constitue le produit des premières cristallisations, arrive sous la forme bien connue de pains coniques; on augmente souvent sa blancheur, en y incorporant un peu de bleu d'outre-mer, de carmin d'indigo ou d'autres matières colorantes bleues. Le sucre cristallisé provient souvent de la 2^{me} cristallisation et constitue de petits prismes bien conformés. Le sucre candi constitue de gros cristaux transparents, durs, réunis en stalactites; il est ordinairement retiré du sucre de canne par cristallisation lente de la solution. Les autres sucres sont généralement de qualité très inférieure.

Propriétés. — La saccharose, obtenue par cristallisation lente, forme de grands prismes monocliniques, incolores, d'une pes. spéc. de 1,595. 100 p. d'eau à 12,5° dissolvent 198,6 p. de saccharose; à 49°, elles en dissolvent 249 p. La saccharose est fort peu soluble dans l'alcool absolu; 100 p. d'alcool absolu bouillant n'en dissolvent que 1 p. environ; 106 p. d'alcool à 90 % en dissolvent 1 p. à la température de 15°. Le sucre est insoluble dans l'éther.

La solution aqueuse de saccharose dévie la lumière polarisée vers la droite. A 100°, le sucre n'est pas modifié, mais à 160°, il entre en fusion et se prend par refroidissement en une masse jaunâtre, vitreuse, hygroscopique, amorphe, qui est le sucre d'orge; par une longue conservation, celui-ci redevient cristallin.

Si l'on maintient pendant longtemps le sucre fondu à la température de 160°, il se dédouble en glucose et en lévulosane :



A la température de 200—220°, la saccharose perd de l'eau, dégage des vapeurs d'une odeur particulière et se transforme en une masse brune hygroscopique, le caramel, qui ne possède plus de saveur sucrée, et ne régénère pas la saccharose par absorption d'eau. Le caramel est un mélange de différents corps; la plus grande partie de sa masse répond à la formule : $C^{12} H^{18} O^9$. Le caramel et sa solution dans l'alcool dilué, servent à colorer les bières, les vins et différentes boissons.

Lorsqu'on chauffe fortement le sucre, il se boursoufle et se charbonne, en dégageant de l'oxyde de carbone, de l'anhydride carbonique, de l'eau, du méthane, de l'acétone, de l'aldéhyde, de l'acide acétique, etc.

L'acide sulfurique concentré brunit la saccharose et la transforme peu à peu en une masse charbonneuse noire — différence de la

glucose et du sucre de lait —. L'acide sulfurique dilué transforme lentement à froid et rapidement à chaud, la saccharose en sucre interverti. Les autres acides minéraux dilués et les acides organiques énergiques produisent la même transformation. La saccharose est encore intervertie, quand on fait bouillir sa solution aqueuse, ou quand on soumet celle-ci à l'action de la levure de bière.

Lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps la saccharose avec de l'acide sulfurique dilué, il se forme une masse floconneuse brune (humine ou ulmine), en même temps que de l'acide formique et de l'acide lévulique : $C^5H^8O^5$ ou $CH^2-CO-CH^2-CH^2-CO.OH$. Ce dernier acide renfermant à la fois le groupe : $CO.OH$, et le groupe : CO , possède en même temps les caractères d'un acide et ceux d'une acétone.

La saccharose soumise à la distillation avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique dilué, dégage de l'acide formique, et du furfureol : $C^5H^4O^2$, aldéhyde de l'acide pyromucique. La saccharose chauffée à 50° , avec 3 p. d'acide nitrique (à 1,25—1,3 pes. spéc.) se transforme entièrement en acide saccharique : $C^6H^{10}O^8$. A une température plus élevée, l'acide saccharique se transforme en acide tartrique : $C^4H^6O^6$, puis en acide oxalique : $C^2H^2O^4$.

Quand on introduit la saccharose pulvérisée dans un mélange d'acides sulfurique et nitrique concentrés, on obtient une substance amorphe, explosible, la nitrosaccharose : $C^{12}H^{18}(NO^2)^4O^{11}$.

A froid, l'hydrate potassique ne brunit pas la saccharose — distinction de la glucose —; mais le mélange brunit lorsqu'on le chauffe.

La saccharose peut échanger une partie de ses atomes d'hydrogène contre du métal, pour former des saccharates. Ces derniers possèdent une réaction alcaline et sont décomposés par l'anhydride carbonique (saccharates calcique, plombique, ferrique).

En présence des alcalis, la saccharose dissout de grandes quantités d'hydrate cuivrique, en formant un liquide bleu foncé, qui ne précipite de l'oxyde cuivreux que par une longue ébullition; aussi, la saccharose est-elle sans action sur la liqueur de Fehling, même lorsqu'on la fait bouillir un moment avec ce réactif. Elle se comporte de la même façon en présence de la solution de tartrate bismuthique, du nitrate d'argent et de l'iodure mercurico-potassique.

Essai. — Le sucre employé en pharmacie doit être du sucre raffiné ou du sucre cristallisé de 1^{re} qualité; il doit être privé de bleu d'outre-mer, qui pourrait donner lieu à un dégagement de sulfide hydrique. Il doit se dissoudre, sans laisser de résidu, dans la moitié de son poids d'eau, en donnant un sirop limpide, incolore, inodore, à saveur sucrée, miscible en toute proportion avec l'alcool, et donnant avec ce dissolvant une solution limpide. La solution aqueuse et la solution alcoolique du sucre doivent être sans action sur le papier de tournesol.

La solution aqueuse de saccharose (1 : 20) ne doit pas être modifiée par le

nitrate d'argent en solution, même lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque et que l'on chauffe. Un précipité blanc proviendrait probablement de chlorure sodique, un précipité gris ou noir d'argent réduit, qui se formerait à l'ébullition, après addition d'ammoniaque, indiquerait la présence de glucose. La solution de saccharose chauffée avec quelques gouttes de solution d'hydrate sodique, ne doit pas se colorer, ou ne doit prendre qu'une teinte jaune paille faible — absence de traces trop considérables de sucre interverti —. La même solution ne doit pas réduire la liqueur de Fehling, ou du moins ne doit donner lieu qu'à une faible réduction.

La solution de saccharose ne doit pas précipiter par le nitrate barytique en solution nitrique — absence d'acide sulfurique ou de sulfate calcique —. Enfin, une autre partie de la solution traitée par la solution d'oxalate ammoniacale, ne doit pas donner de précipité dans les 2 minutes qui suivent l'institution de l'expérience — absence de chaux —.

Usages. — Pour préparer les sirops, les tablettes, etc.

Détermination quantitative de la saccharose. — On dose la saccharose par la méthode optique, au moyen du saccharimètre de Soleil ou de celui de Ventzke-Scheibler. Pour une couche d'une épaisseur constante, la déviation vers la droite est proportionnelle à la quantité de sucre en solution.

On peut aussi doser la saccharose contenue dans un sucre par la liqueur de Fehling, après l'avoir intervertie. A cet effet, on fait bouillir 1 g. de sucre à examiner avec 50 c.c. d'eau et 10 gouttes d'acide chlorhydrique pur. On prolonge l'ébullition pendant $\frac{1}{2}$ heure; après ce temps, on neutralise la liqueur par le carbonate sodique, on la dilue jusqu'à ce qu'elle atteigne le volume de 100 c.c., puis on dose la glucose par la liqueur cuprico-potassique; 360 g. de sucre interverti correspondent à 342 g. de saccharose.

Sucre de lait, $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$.

Saccharum lactis.

Préparation. — Le sucre de lait n'a été rencontré avec certitude que dans le lait. Pour l'en retirer, on écrème le lait, puis on en précipite la caséine en le faisant bouillir avec un acide dilué, ou mieux encore en y introduisant de la caillette de veau. On filtre, on évapore le petit-lait à consistance sirupeuse et on l'abandonne à la cristallisation. Le sucre de lait, ainsi obtenu, doit être purifié par cristallisation de l'eau bouillante. La préparation du sucre de lait est opérée dans certains cantons de la Suisse, du Tyrol et de la Bavière.

Purification. — Lorsque le sucre de lait du commerce n'est pas pur, qu'il est jaunâtre ou qu'il donne avec 7 fois son poids d'eau une solution trouble, on en dissout 1 p. dans 3 p. d'eau distillée bouillante; on filtre la liqueur bouillante et l'on y ajoute 2,5 p. d'alcool à 90 %, en agitant jusqu'à refroidissement complet. On recueille le précipité dans un filtre en toile, on l'égoutte, on l'exprime et on le sèche à une température modérée. On obtient de cette façon un sucre de lait blanc, pur et réduit en poudre.

Propriétés. — Le sucre de lait forme des cristaux rhombiques, durs, d'une pes. spéc. de 1,543, incolores ou faiblement jaunâtres, et renfermant 1 molécule d'eau de cristallisation qui ne se dégage qu'à 130°. Sa solution évaporée à siccité, au bain-marie, abandonne le sucre à l'état anhydre.

Le sucre de lait cristallisé se dissout dans 6—7 p. d'eau à la température de 15° et dans 2 p. d'eau bouillante. Il est peu soluble dans

l'alcool dilué et ne se dissout ni dans l'alcool absolu ni dans l'éther. Sa solution aqueuse ne possède qu'une saveur faiblement sucrée; elle dévie la lumière polarisée vers la droite, et d'autant plus fortement qu'elle est plus récemment préparée. Le sucre de lait anhydre, dissous dans l'eau, se comporte d'une façon différente; son pouvoir rotatoire augmente pendant un certain temps.

A la température de 150—160°, le sucre de lait donne du lactocaramel : $C^{12}H^{20}O^{10}$; à une température supérieure, il subit une décomposition complète. L'acide sulfurique concentré et froid ne colore pas le sucre de lait pendant l'espace de 1—2 heures — différence d'avec la saccharose —. A la longue, surtout lorsque l'on chauffe, il finit par noircir. L'acide sulfurique dilué, à la température de l'ébullition, le transforme en lactose : $C^6H^{12}O^6$, et en glucose : $C^6H^{12}O^6$. Les autres acides minéraux étendus et les ferments produisent la même transformation. Quand on le chauffe avec l'acide nitrique, le sucre de lait fournit de l'acide mucique, de l'acide saccharique; puis, par des oxydations ultérieures, de l'acide tartrique, de l'acide racémique et, enfin, de l'acide oxalique.

Le sucre de lait réduit, comme la glucose, la solution cuprico-alkaline, la solution alcaline de tartrate bismuthique et la solution ammoniacale de nitrate d'argent. Il ne réduit la solution d'acétate cuivrique qu'après une longue ébullition; il ne s'unit pas au chlorure sodique.

Essai. — Le sucre de lait doit être incolore ou faiblement jaunâtre, cristallin. Lorsqu'on en chauffe à l'ébullition 2 g. avec 2,4 g. d'eau distillée, on obtient une solution limpide qui reste telle, lorsqu'on l'additionne de 11,6 p. d'eau froide. Cette solution ne doit pas rougir le papier de tournesol.

Lorsqu'on introduit 0,2 g. de sucre de lait dans une solution bouillante de 4 g. de carbonate sodique dans 4 g. d'eau, la liqueur se colore en jaune; lorsque l'on ajoute ensuite 0,2 g. de nitrate bismuthique basique et que l'on fait bouillir pendant 5 minutes, elle se colore en noir — distinction d'avec la saccharose substituée —.

Lorsqu'on fait bouillir un mélange, à volumes égaux, de sous-acétate de plomb liquide et d'ammoniaque à 10 % et que l'on y introduit 0,2 g. de sucre de lait, on doit obtenir un liquide blanc (pharmacopée germanique); en présence de glucose, la liqueur est brun chamois ou jaune. Suivant Gehe, le sucre de lait le plus pur donne dans cet essai une coloration rosée qui n'est nullement produite par la glucose.

On traite, dans une capsule en porcelaine, un peu de sucre de lait pulvérisé par de l'acide sulfurique concentré et l'on agite. Après plusieurs heures, le mélange doit être resté incolore. Lorsque le sucre de lait renferme de la saccharose, le mélange ne tarde pas à brunir ou à noircir.

La solution aqueuse de sucre de lait ne doit donner qu'une faible opalescence par la solution de nitrate d'argent et la solution de nitrate barytique — absence de traces trop considérables de chlorures et de sulfates —.

Usages. — Il est employé comme véhicule; il présente sur la saccharose l'avantage de ne pas être hygroscopique.

Détermination quantitative du sucre de lait dans le lait. On agite convenablement le lait pour le mélanger, puis on en prélève 50 c.c. que l'on étend

de 150 c.c. d'eau. On fait bouillir le liquide pendant un instant, après l'avoir additionné de quelques gouttes d'acide acétique; la caséine et l'albumine se coagulent. On dilue à 250 c.c., puis on filtre à travers un filtre sec. On introduit alors 5 c.c. de liqueur de Fehling dans une série de 5 ou 6 tubes numérotés et l'on ajoute des quantités croissantes de liquide sucré; on opère exactement comme pour doser la glucose (voyez p. 538); on a soin seulement de faire bouillir pendant 6 minutes. Ce temps est nécessaire pour opérer la réduction du réactif de Fehling. Chaque c.c. employé de ce réactif correspond à 0,00675 g. de sucre de lait à 1 mol. d'eau; les 5 c.c. employés réduisent donc $5 \times 0,00675 = 0,03375$ g. de sucre de lait; comme les 50 c.c. de lait employés à l'essai ont été dilués à 250 c.c., 100 g. de lait correspondraient à 500 c.c. d'une liqueur de même dilution, et ces 500 c.c. renfermeraient en sucre la quantité donnée par la proportion suivante; nous désignons par n le nombre de c.c. de liquide sucré que nous avons trouvés réduire exactement 5 c.c. de liqueur de Fehling :

$$n : 0,03375 = 500 : x$$

Et comme 100 c.c. de lait pèsent 103 g., nous obtenons par une simple proportion la quantité de sucre en % contenue dans le lait examiné.

On peut aussi doser le sucre du lait par pesée, en traitant le lait débarrassé de la caséine et de l'albumine par le réactif de Fehling en excès. On recueille l'oxyde cuivreux, on le lave à l'eau bouillante, on le sèche, on le réduit par calcination dans un courant d'hydrogène, puis on pèse le cuivre obtenu. Soxhlet a donné une table qui indique les quantités de sucre correspondant à un poids déterminé de cuivre réduit.

Maltose : $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$. — Elle se produit en même temps que la dextrine, quand on fait réagir la diastase de l'orge germée sur l'amidon. Elle constitue une masse blanche, dure, formée de cristaux aciculaires; elle possède une saveur sucrée. Sa solution dévie la lumière polarisée vers la droite, plus fortement que celles de la saccharose et de la glucose. Elle réduit la liqueur de Fehling plus lentement que la glucose. Elle fermente directement. Les acides dilués la transforment en glucose.

Mélicitose : $C^{12}H^{22}O^{11} + 3H^2O$. — Elle forme le principal constituant des mannes d'Australie ou mannes d'Eucalyptus.

Mélicéitose : $C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$. — Elle existe dans la manne de Briançon, que l'on retire du mélèze (*Larix Europæa*).

Tréhalose. Mycose : $C^{12}H^{22}O^{11} + 2H^2O$. — Elle existe dans le seigle ergoté, dans quelques autres champignons et dans la manne orientale de Tréhala.

Synanthrose : $C^{12}H^{22}O^{11}$. — Elle existe dans les tubercules des composées (*Dahlia variabilis*, *Helianthus tuberosus*, etc.). C'est une masse amorphe, déliquescente.

GRUPE DE LA CELLULOSE, $C^6H^{10}O^5$.

Il comprend : 1° La cellulose; 2° les amidons ou féculs; 3° les gommes.

Cellulose, $(C^6H^{10}O^5)^n$.

La cellulose est la substance organique végétale la plus répandue; elle ne manque dans aucun organe de la plante; elle constitue la membrane de toutes les cellules, et si cette membrane ne donne pas toujours rigoureusement toutes les réactions de la cellulose, c'est

qu'elle renferme souvent des substances étrangères (substances azotées, éléments des cendres, etc.), dont il est difficile ou impossible de la débarrasser, ou bien c'est qu'elle possède à différents endroits des états d'agrégation différents. Les modifications les plus importantes que montrent les membranes cellulaires sont produites par les substances incrustantes (Lignine ou Xylone), qui constituent, par exemple la plus grande masse du bois et les parties ligneuses du noyau des fruits. Dans le règne animal (ascidies, tuniciers), on rencontre la cellulose sous forme de tunicine.

La cellulose se trouve à l'état assez pur dans les parties molles des plantes, dans la moelle de sureau, par exemple, et dans le coton. Le papier blanc et le papier à filtrer de qualité supérieure, se composent aussi de cellulose assez pure.

Préparation. — Pour obtenir la cellulose pure, on traite du coton ou du papier blanc non collé, successivement par les réactifs suivants : acide chlorhydrique dilué, acide fluorhydrique, eau de chlore, solution diluée d'hydrate potassique; enfin, eau, alcool et éther.

Propriétés. — La cellulose pure est amorphe, blanche un peu translucide, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les acides dilués et les alcalis. Elle se dissout dans une solution ammoniacale d'hydrate cuivrique (réactif de Schweitzer), mais elle est reprécipitée à l'état amorphe, par l'addition d'acides, de sels alcalins, de solution de gomme ou de sucre.

Lorsqu'on traite la cellulose par de l'acide sulfurique concentré, froid, elle se gonfle en donnant une espèce d'amidon, l'amyloïde; après un certain temps, toute la masse prend l'aspect d'un empis homogène. Si on la verse alors dans une grande quantité d'eau, l'amyloïde : $C^3H^{10}O^3$, se sépare sous forme de flocons incolores, que l'iode colore en bleu.

La préparation du papier parchemin est basée sur la formation d'une couche d'amyloïde à la surface du papier.

Lorsqu'on abandonne pendant longtemps la cellulose en contact avec l'acide sulfurique, elle finit par se dissoudre en se transformant en dextrine; lorsqu'on dilue alors la solution et qu'on la soumet à l'ébullition, la dextrine se change en glucose.

L'acide nitrique concentré transforme la cellulose en nitrocellulose; 1 ou plusieurs groupes : NO^2 , se substituent à un nombre correspondant d'atomes d'hydrogène. Lorsque l'action de l'acide nitrique se prolonge, il se forme de l'acide oxalique.

Usages. — La cellulose sert en pharmacie à la préparation de la nitrocellulose. Elle possède de nombreux emplois industriels et domestiques, sous forme de coton, de lin, de chanvre, d'ouate, de papier, et enfin, à l'état impur, sous forme de bois.

Nitrocelluloses.

Comme nous l'avons dit plus haut, lorsqu'on fait réagir l'acide nitrique concentré sur la cellulose, il se produit différents composés de substitution, dans lesquels 1 ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par un nombre correspondant de groupes : NO^2 . Ces composés se nomment nitrocelluloses. Ce nom est impropre, en ce sens que les composés dont nous parlons ne peuvent être considérés comme des produits de substitution analogues au nitrobenzol, par exemple; en effet, lorsqu'on les traite par les réducteurs (sels ferreux, sulfure ammoniac, etc.), on n'obtient pas d'amine, comme c'est le cas pour les nitrobenzols, mais la cellulose est régénérée. On doit donc considérer ces produits comme des nitrates ou des éthers de l'acide nitrique, analogues à la nitroglycérine.

Les plus connues de ces nitrocelluloses sont : la dinitrocellulose : $\text{C}^6\text{H}^8(\text{NO}^2)^2\text{O}^5$; la trinitrocellulose : $\text{C}^6\text{H}^7(\text{NO}^2)^3\text{O}^5$; la pentanitrocellulose : $\text{C}^{12}\text{H}^{15}(\text{NO}^2)^5\text{O}^{10}$, et la trinitrocellulose : $\text{C}^{12}\text{H}^{17}(\text{NO}^2)^3\text{O}^{10}$.

Trinitrocellulose, $\text{C}^6\text{H}^7(\text{NO}^2)^3\text{O}^5$.

Pyroxyline, fulmicoton.

Pyroxylinum.

La trinitrocellulose a été préparée en 1838 par Pelouze qui l'obtint en faisant réagir l'acide nitrique sur le coton et le papier. Pelouze considérait cette substance comme identique avec la xyloïdine, que Braconnot avait obtenue, en 1833, en traitant l'amidon par l'acide nitrique. En 1846, Schönbein prépara méthodiquement le fulmicoton et chercha à introduire son emploi dans les arts.

Préparation. — On obtient la trinitrocellulose, en faisant réagir sur la cellulose l'acide nitrique et l'acide sulfurique, aussi concentrés que possible. On refroidit à 10° un mélange de 3 vol. d'acide sulfurique à 1,840 pes. spéc., et de 1 vol. d'acide nitrique à 1,5 pes. spéc., puis on y introduit du coton, provenant directement des semences du cotonnier, ou bien du coton cardé dégraissé au carbonate sodique, autant que le liquide peut en baigner convenablement.

Après 24 heures, la réaction est terminée; on extrait le fulmicoton, on le jette dans beaucoup d'eau froide et on le lave rapidement une première fois. Pour enlever complètement l'acide, on doit le laver encore pendant plusieurs jours avec de l'eau froide et enfin avec de l'eau bouillante. On l'exprime alors et on le dessèche à une température modérée. 100 g. de coton fournissent environ 175 g. de trinitrocellulose.

Le produit ainsi préparé se compose de trinitrocellulose, renfermant 1,2 à 5,8 % de dinitrocellulose et de pentanitrocellulose. On peut enlever ces deux dernières combinaisons, en soumettant le produit à une longue digestion dans un mélange de 3 p. d'éther et de 1 p. d'alcool.

Propriétés. — Le fulmicoton possède l'aspect du coton qui a servi à le préparer; il est souvent un peu jaunâtre et plus raide au toucher. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le mélange d'alcool et d'éther, le chloroforme, l'alcool méthylique, l'acide et l'éther acétiques, ainsi que dans les acides minéraux et les alcalis caustiques. Il se gonfle dans l'acétone, en formant une masse gélatineuse et finit par se dissoudre dans un grand excès de ce liquide.

La trinitrocellulose s'électrise fortement par le frottement. Elle se distingue des autres nitrocelluloses par un haut degré d'inflammabilité et d'explosibilité. Elle fait explosion par le choc et par la pression. Lorsqu'on la chauffe à 160° ou 170°, elle détonne; quand on l'enflamme, elle brûle sans détoner. 1 g. de fulmicoton fournit, par l'explosion, 700 c.c. de gaz, qui se composent d'oxyde de carbone, d'anhydride carbonique, d'azote, d'oxydes d'azote, de méthane et de vapeur d'eau (1 g. de poudre à tirer fournit environ 200 c.c. de gaz, et 1 g. de nitroglycérine, 6500 c.c.).

L'acide sulfurique concentré attaque la trinitrocellulose, en dégageant de l'acide nitrique et en se substituant à ce dernier. Les alcalis caustiques lui soustraient également de l'acide nitrique; les sels ferreux, le sulfure ammoniac, le sulfhydrate potassique, un mélange de fer et d'acide acétique et d'autres réducteurs régénèrent la cellulose.

Usages. — Le fulmicoton est quelquefois employé au lieu de poudre à tirer, dans les mines, pour la confection des torpilles, etc.

Dinitrocellulose, $C^6H^8(NO^2)^2O^5$.

Colloxyline.

On l'obtient en faisant réagir sur la cellulose un mélange d'acides nitrique et sulfurique pas trop concentrés. On emploie 400 p. d'acide nitrique à 1,380 pes. spéc., et 1000 p. d'acide sulfurique à 1,830 pes. spéc. Lorsque le mélange est refroidi à la température de 20°, on y introduit 55 p. de coton lavé et on laisse en contact pendant 24 heures, à la température de 15—20°. On verse alors le mélange dans un entonnoir de verre et on le fait égoutter pendant un jour. On le lave ensuite au moyen d'eau, jusqu'à ce que toute trace d'acide soit enlevée, puis on l'exprime et on le sèche à une température de 25°.

Autrefois, on préparait généralement la dinitrocellulose par le nitrate potassique et l'acide sulfurique. Ce mode de préparation fournit des résultats moins certains que le précédent, car la durée de l'action doit être calculée suivant la concentration de l'acide sulfurique. Suivant Hager, 1 p. de coton et 10 p. de nitrate potassique desséché, réclament :

Acide sulfurique.		Durée de l'action
Parties.	Pes. spéc.	à la tempér. moyenne.
12	1,841	$\frac{1}{4}$ heure.
13	1,838	$\frac{1}{5}$ »
14	1,835	$\frac{1}{2}$ »
15	1,832	$\frac{3}{4}$ »
16	1,830	1 »

Lorsqu'on fait réagir pendant un temps plus considérable, ou bien lorsqu'on emploie une plus grande quantité d'acide sulfurique ou un acide plus concentré que celui qui est indiqué dans le tableau ci-dessus, il se forme de plus ou moins grandes quantités de pyroxyline, insoluble dans le mélange d'alcool et d'éther.

Propriétés. — La dinitrocellulose (colloxyline) possède des propriétés analogues à celles de la pyroxyline; cependant, elle est moins explosible et brûle plus lentement que cette dernière; elle est insoluble dans l'eau, dans l'éther pur et dans l'alcool pur; mais elle se dissout facilement dans le mélange d'éther et d'alcool, dans l'alcool méthylique et dans l'éther acétique.

Usages. — La dinitrocellulose sert à la préparation du collodion. Elle est également employée à la préparation de la masse cornée élastique, à laquelle on a donné le nom de cellulose, et qui sert à la confection d'objets de toilette.

Pour obtenir cette substance, on dissout 50 p. de dinitrocellulose dans une solution de 25 p. de camphre dans 100 p. d'éther; la masse est au besoin colorée, puis manipulée mécaniquement, jusqu'à ce qu'elle soit devenue entièrement plastique. Abandonnée à l'air, elle finit par devenir dure et susceptible d'acquiescer un beau poli.

Collodion.

Collodium.

On désigne sous ce nom une solution de dinitrocellulose dans un mélange d'éther et d'alcool. Les proportions de ce mélange varient suivant les différentes pharmacopées. La pharmacopée germanique ajoute à 1 p. de colloxyline, 21 p. d'éther; elle fait agiter fortement, puis ajouter encore 3 p. d'alcool à 90-91 %. On agite de nouveau fortement, on abandonne au repos pendant quelques semaines, puis on sépare le liquide limpide du léger dépôt qui a pu se former.

La pharmacopée belge (1854) prépare son collodion en dissolvant 1 p. de colloxyline dans environ 28,5 p. d'éther et 2,5 p. d'alcool.

Le collodion est un liquide épais, légèrement opalescent, neutre, facilement inflammable, qui se volatilise lorsqu'on l'étend sur la peau, en y laissant un enduit adhérent, transparent. Il se mélange en toute proportion avec l'alcool, l'éther, l'huile de ricin, le baume de Canada; de sorte qu'on peut modifier plus ou moins ses propriétés par addition de l'un ou l'autre de ces liquides.

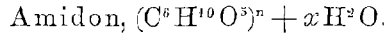
Essai. — Le collodion doit être entièrement neutre, incolore ou faiblement jaunâtre, de consistance sirupeuse. Il doit laisser sur la peau une pellicule incolore, consistante.

Collodion élastique. C'est un mélange de 49 p. de collodion et de 1 p. d'huile de ricin (pharm. germ.).

Collodion cantharidé. On fait macérer pendant 3 jours, en agitant souvent, 50 p. de cantharides, grossièrement pulvérisées, avec 80 p. d'éther; on filtre, puis on fait passer sur les cantharides une quantité suffisante d'éther pour obtenir une colature de 42 p. On ajoute à cette colature, 2 p. de colloxyline et 6 p. d'alcool à 90 %; on agite jusqu'à solution.

C'est un liquide sirupeux, limpide, neutre, vert olive, qui laisse sur la peau une pellicule verte (pharm. germ.).

Il doit être conservé à part.



Fécule.

Amylum.

On rencontre l'amidon dans tout l'ensemble du règne végétal, à l'exception de quelques familles de cryptogames. Il constitue des granulations microscopiques, de forme et de grandeur variables, qui se trouvent en grande abondance dans différents organes de la plante, notamment dans les organes de dépôt : rhizomes, bulbes, racines, graines et fruits. La moelle de certains végétaux en renferme également.

Préparation. — On obtient la fécule en divisant les organes qui la renferment, de façon à déchirer leurs cellules, aussi complètement que possible. On dispose la pulpe obtenue sur un crible à mailles très serrées, reposant sur un grand vase, et on l'arrose d'une grande quantité d'eau, qui entraîne la fécule. Par le repos, cette dernière gagne le fond du vase; on la lave à plusieurs reprises, après décantation, puis on la dessèche au contact de l'air.

Propriétés. — L'amidon forme une poudre blanche, incolore et insipide, d'une pes. spéc. de 1,5 environ. Lorsqu'il a été desséché à l'air, il répond à la formule : $\text{C}^6 \text{H}^{10} \text{O}^5 - 1 \frac{1}{2} \text{H}^2 \text{O}$. Chauffé à 100—110°, il perd entièrement son eau, qu'il reprend lorsqu'on l'abandonne à l'air libre. Cette eau est donc analogue à l'eau de cristallisation des différents sels organiques et inorganiques. Lorsqu'on chauffe pendant longtemps l'amidon à la température de 100°, il se transforme en amidon soluble. A 200°, il donne de la dextrine.

Sous le microscope, l'amidon se montre constitué par des globules, dont la forme et la grosseur varient avec l'origine du produit. Parfois les formes sont caractéristiques. La plupart des grains d'amidon portent une cicatrice particulière, le hile, dont la forme varie aussi dans les différentes sortes de féculs.

L'amidon est insoluble dans l'eau froide, l'alcool et l'éther. L'eau chauffée à 60—70° le transforme en une masse gélatineuse, transparente, amorphe, l'empois. Lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps l'empois d'amidon, il perd peu à peu sa consistance mucilagineuse et se transforme en un liquide limpide, fluide, que l'on peut facilement filtrer et qui est une modification isomérique de l'amidon — amylogène ou amidon soluble —. En ajoutant de l'alcool à cette solution, on en précipite l'amylogène; cette dernière substance ne se dissout plus dans l'eau lorsqu'elle a été fortement desséchée. Comme l'amidon, l'amylogène se colore en bleu intense par l'iode.

L'amylogène se produit encore lorsque l'on maintient, pendant

$\frac{1}{2}$ heure, à la température de 190°, un mélange de 1 p. d'amidon et de 16 p. de glycérine, ou bien lorsqu'on traite l'amidon par la diastase, les acides dilués, etc. Toutefois, dans ce cas, l'amylogène n'a qu'une existence éphémère et il se transforme ultérieurement en dextrine, en maltose et enfin en glucose.

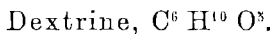
Lorsqu'on abandonne pendant longtemps l'amidon en contact avec les acides minéraux dilués, que l'on décante et qu'on lave le résidu de cette opération à l'eau et l'alcool, on obtient une nouvelle modification isomérique de l'amidon, l'amylo-dextrine, poudre blanchâtre, cristalline, soluble dans l'eau bouillante, et que l'iode colore en violet rouge. A l'état de siccité, l'amylo-dextrine n'est pas colorée par l'iode, ou bien elle n'est teintée qu'en jaune pâle.

Lorsqu'on le traite par une solution d'iode, l'amidon, soit à l'état solide, soit à l'état d'empois, prend une coloration bleue intense qui disparaît par la chaleur et par addition d'alcool. Le brome colore l'amidon en jaune.

L'acide sulfurique concentré et froid dissout l'amidon sans se colorer, en formant une combinaison sulfurique analogue aux éthers; ultérieurement, il se forme de la dextrine et du sucre. L'acide sulfurique concentré, chaud, charbonne l'amidon; l'acide dilué et l'ébullition le transforment en dextrine puis en glucose. L'acide nitrique très concentré, dissout l'amidon, en le transformant en xyloïdine : $C^6 H^3 (NO^2) O^3$, que l'on peut précipiter par addition d'eau, sous forme d'une substance blanche, granuleuse. La xyloïdine est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; à 180° C., elle détonne comme les nitrocelluloses. L'acide nitrique chaud transforme l'amidon en acide saccharique et en acide oxalique, en dégageant des vapeurs rouges et de l'anhydride carbonique. Les acides minéraux dilués, les acides organiques forts et les hydrates alcalins dilués, transforment, à l'ébullition, l'amidon en dextrine puis en glucose. La diastase le transforme en maltose : $C^{12} H^{22} O^{11}$, et en dextrine : $C^6 H^{10} O^5$.

La solution limpide d'amidon est précipitée par l'eau de chaux, l'eau de baryte, la solution d'acétate basique de plomb, ainsi que par le tannin.

Les féculés de différents végétaux (céréales, légumineuses, pomme de terre, arrow-root, etc.) présentent sous le microscope des caractères particuliers qui permettent de les distinguer les uns des autres.



On désigne sous le nom de dextrine un produit de transition qui prend naissance dans la transformation de l'amidon en glucose. Il se forme ici probablement d'autres composés intermédiaires, l'amylogène, puis l'amylo-dextrine — l'un et l'autre colorés en

bleu par l'iode —; ensuite l'érythro-dextrine (α -dextrine), colorée par l'iode en rouge brun, et enfin l'achroo-dextrine (β -dextrine), qui n'est pas colorée par l'iode. Les étapes ultérieures sont constituées par la maltodextrine (γ -dextrine), la maltose et enfin la glucose.

La dextrine du commerce se compose essentiellement de l'achroo-dextrine, à laquelle sont mélangées des quantités variables d'érythro-dextrine et aussi de glucose.

La dextrine se rencontre dans le sang des carnivores et des herbivores, ainsi que dans l'urine des diabétiques. On ne l'a pas encore décelée avec certitude dans le règne végétal.

Préparation. — On peut préparer la dextrine du commerce : 1° en torréfiant l'amidon à la température de 230-260° dans un tambour de tôle, que l'on maintient en rotation continue; 2° en traitant 1000 p. d'amidon par 300 p. d'eau et 2 p. d'acide nitrique à 1,36 de pes. spéc. On obtient une masse plastique que l'on façonne en gâteaux, que l'on dessèche, puis que l'on chauffe pendant 1-1 1/2 heure à la température de 100°.

La première édition de la pharmacopée germanique préparait la dextrine officinale de la façon suivante :

150 p. de fécule de pommes de terre sont intimement mélangées avec une solution de 4 p. d'acide oxalique cristallisé dans 750 p. d'eau; on chauffe le mélange au bain de vapeur dans un vase couvert, en remuant souvent, jusqu'à ce qu'une prise d'essai, après refroidissement, ne se colore plus en bleu par l'iode. On ajoute alors à la liqueur du carbonate calcique finement pulvérisé, en quantité suffisante pour précipiter tout l'acide libre, puis on laisse déposer pendant 2 jours dans un endroit frais, on filtre et l'on évapore le liquide filtré au bain de vapeur, jusqu'à ce que la masse se laisse malaxer sans s'attacher aux doigts. On l'étire alors en filaments ou on la façonne en lamelles minces, puis on la dessèche à une température modérée.

Pour obtenir de la dextrine entièrement pure, on dissout dans l'eau l'un des produits obtenus ci-dessus, puis on le précipite par l'alcool, et l'on répète un certain nombre de fois la même opération. On enlève ainsi la glucose que renferme toujours la dextrine.

Propriétés. — La dextrine préparée par torréfaction est une poudre jaune brunâtre; la dextrine préparée par les acides se présente sous forme de fragments analogues à de la gomme, presque incolores, à cassure conchoïdale; ou bien encore, elle constitue une poudre blanche, ressemblant à l'amidon. Elle se dissout dans un égal poids d'eau environ, en donnant un liquide mucilagineux, inodore, neutre, d'une saveur fade ou très faiblement douceâtre. Elle est insoluble dans l'alcool et l'éther. Abandonnée pendant longtemps au contact de l'air, elle absorbe 2 molécules d'eau.

Les acides dilués transforment la dextrine en glucose; la diastase la transforme en maltose. L'acide nitrique donne de l'acide oxalique, ainsi qu'un peu d'acides saccharique et tartrique, mais pas d'acide mucique. La dextrine dissout de petites quantités d'iode sans se colorer; de plus grandes quantités de ce métalloïde colorent la dextrine en jaunâtre, en rougeâtre ou ne la colorent point, suivant sa composition.

La dextrine ne réduit pas le réactif de Fehling à froid; elle le réduit à chaud, par suite de sa transformation en glucose. Elle ne réduit pas, même à chaud, le réactif de Barfoed (solution d'acétate cuivrique additionnée d'un peu d'acide acétique libre) — distinction d'avec la glucose —. L'acétate et le sous-acétate de plomb ne précipitent la dextrine que lorsque l'on ajoute de l'ammoniaque — distinction d'avec les gommes —. Les solutions des hydrates barytique et calcique, et de chlorure stanneux la précipitent, mais non pas la solution de chlorure ferrique, ni la solution de tannin, ni celle de borax.

Essai. — La dextrine officinale doit posséder les propriétés que nous avons énumérées ci-dessus. Elle doit se dissoudre dans un égal poids d'eau, en donnant une solution gélatineuse, neutre. La dextrine ne doit pas abandonner plus de 5 % de son poids à l'alcool, et ne doit pas laisser plus de 0,5 % de cendres. Sa solution (1 : 10) ne doit pas bleuir par l'iode — absence d'amidon —, ne doit pas précipiter par l'acétate basique de plomb — absence de gomme —, ni par l'eau de chaux — absence d'acide oxalique —, ni par l'oxalate ammonique — absence de sels calciques —.

Usages. — Pour la préparation des extraits secs et, en chirurgie, pour la confection de bandages solides. Elle est très employée dans les arts, pour le collage du papier et pour apprêter les tissus.

Inuline : $C^6 H^{10} O^5 + x H^2 O$. Elle remplace l'amidon dans les organes souterrains de beaucoup de Composées; on la rencontre en grandes quantités dans les racines de l'*Inula Helenium*, du *Taraxacum officinale*, de la *Carlina Acaulis*, du *Cichorium intybus*, dans les tubercules des *Dahlia*, des *Helianthus*, etc.

On l'extrait des tubercules divisés de l'*Helianthus tuberosus* ou du *Dahlia*, de la même façon que l'on retire l'amidon de la pulpe de pommes de terre.

L'inuline est une poudre blanche, très ténue, analogue à l'amidon; elle est inodore. Desséchée à 100°, elle possède la composition : $6 (C^6 H^{10} O^5) + H^2 O$; elle est peu soluble dans l'eau froide; elle est insoluble dans l'alcool et l'éther; elle se dissout facilement dans l'eau bouillante, en donnant un liquide mucilagineux, qui ne forme pas empois, mais dont l'inuline se sépare à l'état pulvérulent par le refroidissement. L'iode la colore en jaune. Quand on la fait bouillir avec des acides dilués, elle se transforme en lévulose.

Lichénine : $(C^6 H^{10} O^5)^n$. On la rencontre dans différents lichens, notamment dans le *Cetraria Islandica*. Pour l'extraire, on traite ce lichen divisé, successivement par l'alcool, l'éther, une solution diluée de carbonate sodique, par l'acide chlorhydrique dilué et l'eau froide; enfin, on le fait bouillir avec de l'eau. La colature, passée au linge, possède une consistance gélatineuse. On peut l'évaporer à siccité ou bien la traiter par l'alcool qui précipite la lichénine. Après dessiccation, cette substance constitue une masse solide, analogue à de la gomme. L'iode la colore en jaune ou en brun; elle se dissout dans l'eau bouillante et forme une gelée par refroidissement; les acides minéraux dilués la transforment en un sucre fermentescible, de nature encore indéterminée.

Glycogène : $(C^6 H^{10} O^5)^n$. Il se rencontre dans le foie des animaux, ce qui lui a fait donner le nom d'amidon animal; il existe également dans beaucoup de champignons (Errera). C'est une poudre blanche, inodore et insipide, qui se dissout dans l'eau en donnant une solution opalescente; il est insoluble dans l'alcool, se colore en rouge par l'iode et ne réduit pas la liqueur de Fehling. Sous l'influence de la chaleur, des acides dilués et de différents ferments, il se

transforme facilement en glucose. La même transformation se produit rapidement dans le foie, après la mort de l'animal.

On a donné le nom de paramyline à des granulations analogues à l'amidon, que l'on a rencontrées dans un infusoire, l'*Euglena viridis*. La paramyline n'est pas colorée par l'iode; elle forme une gelée avec l'eau bouillante.

Gommes.

Les produits végétaux naturels qui portent le nom de gommes ne sont pas, en général, des hydrates de carbone, répondant à la formule : $C^6 H^{10} O^5$, mais des combinaisons potassiques, calciques et magnésiques de ces hydrates de carbone, auxquelles on ne peut enlever le métal qu'au moyen de l'acide chlorhydrique. Ces gommes doivent donc être considérées comme des sels, dans lesquels l'hydrate de carbone joue le rôle d'un acide faible.

Gomme arabique.

Gummi arabicum.

La gomme arabique est l'exsudat, desséché à l'air, de différents acacias. Elle se présente sous forme de masses amorphes, arrondies, incolores ou plus ou moins jaunâtres, transparentes, qui possèdent une cassure conchoïde, vitreuse. Elle se dissout dans 1 p. d'eau environ, en donnant un mucilage épais qui est presque incolore et inodore et possède une réaction acide. Elle est insoluble dans l'alcool et l'éther.

La gomme arabique se compose de sels potassiques et calciques de l'acide arabique ou acide gommique, sels qui renferment un très grand excès d'acide. Par l'incinération, la gomme arabique abandonne 3—4 % de cendres seulement.

On peut obtenir l'acide arabique, qui porte encore le nom d'arabine, en ajoutant un peu d'acide chlorhydrique (jusqu'à forte acidité) à une solution aqueuse concentrée de gomme arabique; on ajoute alors de l'alcool qui précipite l'arabine sous forme d'une masse blanche, amorphe, devenant transparente et vitreuse, lorsqu'on la dessèche à 100°. Elle ne renferme plus alors que $\frac{1}{2}$ molécule d'eau : $C^6 H^{10} O^3 + \frac{1}{2} H^2 O$. Simplement desséchée à l'air sec, elle en renferme 2 molécules. Une température de 130° est nécessaire pour la déshydrater entièrement. L'arabine humide se dissout facilement dans l'eau, mais, lorsqu'elle a été desséchée, elle ne s'y dissout plus, à moins que l'on n'ajoute un peu d'eau de chaux, d'hydrate potassique ou d'hydrate sodique. La solution dans l'eau de l'arabine non-desséchée, n'est pas précipitée par l'alcool à moins que l'on n'ajoute une

petite quantité d'un acide ou d'une solution saline. L'arabine rougit le papier de tournesol et forme des sels avec les bases. Ses sels alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau.

L'acide sulfurique dilué transforme, à l'ébullition, l'arabine en lactose : $C^6H^{12}O^6$, et en arabinose ou sucre de gomme : $C^5H^{10}O^5$. L'acide nitrique l'oxyde en donnant de l'acide mucique, en même temps que des acides saccharique, tartrique et oxalique. L'arabine ne réduit pas la liqueur de Fehling.

Lorsqu'on chauffe pendant longtemps la gomme arabique à la température de 120—150°, elle perd sa solubilité dans l'eau et ne peut plus que se gonfler dans ce liquide; il en est de même de l'acide arabique que l'on précipite de cette gomme; il est devenu insoluble, même à l'état humide. On a donné à cette modification le nom de métarabine, d'acide métarabique, d'acide métagogmique de cérasine ou d'acide cérasique. L'eau de chaux, ainsi que la soude dissolvent l'acide métarabique, en le transformant en arabine ordinaire. La métarabine se produit aussi lorsqu'on traite par de l'acide sulfurique concentré une solution de gomme arabique concentrée.

Essai. — La gomme arabique naturelle, en morceaux, ne se falsifie guère; on reconnaît sa bonne qualité aux caractères que nous avons donnés ci-dessus. On a cependant rencontré des gommes falsifiées par de la dextrine en grains. On peut reconnaître les grains de dextrine en plaçant, dans une capsule à fond plat, un certain nombre de grains de la gomme à examiner que l'on arrose d'une solution de chlorure ferrique liquide (à 1,480 pes. spéc.), diluée de son volume d'eau distillée. Après $\frac{1}{2}$ —1 minute, on agite horizontalement la capsule; les fragments de gomme arabique adhèrent fortement au fond de la capsule; ceux de dextrine sont demeurés entièrement mobiles.

On peut aussi traiter une solution de la gomme suspecte par le réactif de Fehling et chauffer quelque temps au bain-marie. La dextrine du commerce produit toujours une réduction plus ou moins forte d'oxyde cuivreux; la gomme n'en produit pas ou presque pas.

Suivant Hager, on peut aussi traiter 6 c.c. de solution étendue de gomme par 5—6 gouttes de solution de molybdate ammonique et 2 gouttes d'acide nitrique pur; on fait bouillir; la gomme pure ne se colore pas, ou bien elle ne donne qu'une très faible fluorescence bleue, ceci pour le cas où elle aurait été trop fortement desséchée. En présence de dextrine, la liqueur prend une coloration bleue plus ou moins foncée.

Usages. — La gomme arabique est très usitée pour la préparation des mucilages et des émulsions; on l'emploie aussi en guise de colle.

Gomme de cerisier, cérasine. La gomme qui exsude des arbres à fruits, cerisiers, pruniers, abricotiers, est un mélange du sel calcique de l'acide arabique, soluble dans l'eau, et du sel calcique de l'acide métarabique (méтарabine), qui se gonfle dans l'eau sans s'y dissoudre. Ces deux sels peuvent être séparés par l'eau froide.

La betterave à sucre renferme une gomme très analogue à la cérasine, si elle ne lui est pas identique. C'est la substance que l'on nommait autrefois acide métapectique.

Gomme adraganthe.*Gummi tragacantha.*

La gomme adraganthe est constituée par l'exsudation de différents *Astragalus* de l'Asie-Mineure, de la Syrie, de la Perse et de la Grèce. Elle se présente, soit en fragments vermiformes, soit en plaques amincies, ou même en globules du volume d'un pois. Elle est blanche ou faiblement jaunâtre, translucide, dépourvue d'éclat, cornée, inodore; elle possède une très légère saveur amère. Elle se compose de 8—10 % d'arabine et de 60—70 % de tragacanthine, l'une et l'autre à l'état de sels potassiques, calciques et magnésiques. Les sels de l'arabine se dissolvent dans l'eau; les sels de la tragacanthine s'y gonflent en donnant une gelée.

La gomme de Bassorah se compose de sels de l'arabine et de sels de la bassorine, substance très analogue à la tragacanthine et à la cératine.

Mucilages végétaux.

On désigne sous le nom de mucilages végétaux ou de gelées végétales des substances assez semblables à la bassorine, à la tragacanthine et à la cératine, que l'on rencontre dans beaucoup de plantes, par exemple, dans les tubercules des *Orehis* (Salep), dans certains lichens, certaines algues (Carrageen), dans la graine du lin, les semences de *Psyllium*, les pépins de coing, dans la racine d'*Althæa* et dans celle de différentes Borraginées. Toutes ces substances possèdent la propriété commune de se gonfler dans l'eau sans s'y dissoudre.

La lichénine ou amidon de lichen, se rapproche de la cellulose plutôt que de l'amidon; elle ne possède pas la structure caractéristique de ce dernier et se dissout abondamment dans l'oxyde de cuivre ammoniacal. Par l'acide nitrique, elle ne fournit pas d'acide mucique, d'où il résulte qu'elle ne constitue pas un mucilage dans le sens propre de ce mot.

Le mucilage de Carrageen (*Chondrus crispus*) se colore en rouge pâle par l'iode; il ne se dissout pas dans l'oxyde de cuivre ammoniacal et donne de l'acide mucique et de l'acide oxalique lorsqu'on le traite par l'acide nitrique.

Le mucilage de Salep en solution, se colore en rouge par l'iode; il se dissout dans l'oxyde de cuivre ammoniacal et ne donne pas d'acide mucique par l'acide nitrique.

Le mucilage de la racine d'*Althæa* : $C^{12}H^{20}O^{10}$, ressemble au mucilage du Carrageen. Il ne se colore pas en bleu par l'iode, même après qu'on l'a traité par l'acide nitrique; il est insoluble dans le réactif cupri-ammoniacal et donne de l'acide mucique par l'acide nitrique.

Le mucilage de la graine de lin : $C^{12}H^{20}O^{10}$, n'est pas coloré par l'iode et l'acide sulfurique; il ne se dissout pas dans l'oxyde de cuivre ammoniacal. Avec l'acide nitrique, il donne de l'acide mucique.

Le mucilage de pépins de coing : $C^{18}H^{28}O^{14}$ ou $(C^6H^{10}O^5)^5 - H^2O$, est coloré par l'iode en jaune, puis en rose, puis en bleu. Il ne donne pas d'acide mucique par l'acide nitrique.

Matières pectiques.

On désigne sous ce nom une série de substances peu caractéristiques exemptes d'azote, que l'on rencontre en grandes quantités notamment dans les fruits et les racines charnus. Elles se rattachent aux hydrates de carbone, mais leur composition est encore loin d'être bien déterminée.

La substance fondamentale serait la pectose, substance insoluble dans l'eau, qui est produite par la membrane cellulaire des fruits non mûrs. Par la maturation, par les ferments, par l'action des acides et des alcalis dilués, par l'eau bouillante, la pectose se transforme en différents produits, fort peu connus, auxquels on a donné les noms de pectine, parapectine, métapectine, acides pectique, parapectique, pectosique, etc. Le résultat final de toutes ces transformations est l'acide métapectique, qui paraît être identique avec l'arabine ou la métarabine.

ACIDES ORGANIQUES.

Les acides organiques doivent être considérés comme des hydrocarbures dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par un nombre correspondant de groupes C.O.OH ou C=O

$\begin{array}{c} | \\ \text{O}=\text{H} \end{array}$ carboxyle.

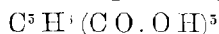
Suivant que l'acide renferme 1, 2, 3 ou plusieurs groupes carboxyliques, on le désigne sous le nom de mono-, di-, tri- ou polybasique :



Acide acétique
monobasique



Acide succinique
dibasique



Acide tricarballique
tribasique

ACIDES MONOBASIQUES, $\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{O}^2$ ou $\text{C}^n\text{H}^{2n+1}-\text{C.O.OH}$.

Série des acides gras.

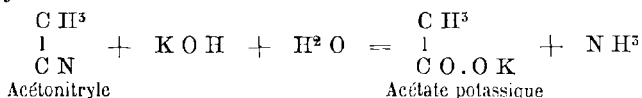
La série des acides gras renferme de nombreux termes, contenant de 1—30 atomes de carbone. Le terme inférieur de la série est l'acide formique : $\text{H}-\text{C.O.OH}$; c'est un hydrure du carboxyle. Les autres termes doivent être considérés comme des hydrocarbures de la série du gaz des marais (éthanes), dans lesquels 1 atome d'hydrogène est remplacé par le carboxyle : C.O.OH .

Le nombre des acides monobasiques qui peut théoriquement exister pour un contenu déterminé en carbone, est précisément égal au nombre d'alcools primaires, monoatomiques, d'un même nombre d'atomes de carbone, ces alcools donnant seuls par oxydation un acide monobasique, sans que leur contenu en atomes de carbone diminue. Le méthane : C^1H^4 , et l'éthane : C^2H^6 , ne forment qu'un seul alcool monoatomique et, par conséquent, qu'un seul acide monobasique; mais le propane : C^3H^8 donne 3 alcools et 3 acides; le butane : C^4H^{10} , 4 alcools et 4 acides, etc.

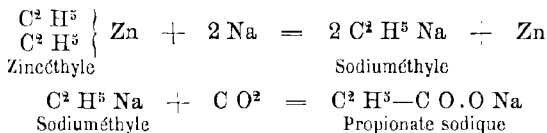
État naturel. — Les acides monobasiques : $C^n H^{2n} O^2$, sont très répandus dans la nature, aussi bien dans le règne végétal que dans le règne animal; ils s'y rencontrent cependant rarement à l'état libre; généralement, on les y trouve à l'état de sels ou d'éthers composés.

Préparation et formation. — 1° Par oxydation des alcools monoatomiques primaires. Il se forme d'abord de l'aldéhyde, puis, par oxydation ultérieure, un acide monobasique du même contenu en carbone.

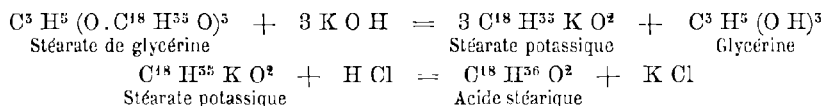
2° En chauffant les nitryles (combinaisons cyanurées des radicaux alcooliques) avec de l'hydrate potassique ou de l'acide chlorhydrique fumant; le groupe CN dégage son azote sous forme d'ammoniaque et se transforme en carboxyle :



3° Par l'action de l'anhydride carbonique sur un mélange des combinaisons organiques du sodium et du zinc :



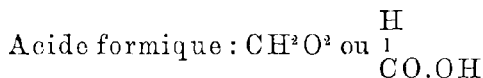
4° En traitant les éthers composés, renfermés dans les plantes et les animaux par une solution aqueuse ou alcoolique de potasse caustique, il se forme un sel potassique de l'acide, que l'on peut décomposer par un acide minéral :



Comme les produits naturels sont souvent des mélanges d'éthers à acides différents, on obtient par ce dernier procédé des mélanges de différents acides, que l'on sépare assez difficilement, soit par la distillation fractionnée, soit par saturation partielle et distillation. On peut aussi séparer les acides gras volatils des acides plus fixes, par distillation avec la vapeur d'eau.

Les premiers termes de la série des acides gras, jusqu'à un contenu de 10 atomes de carbone, sont liquides à la température ordinaire et se volatilisent sans décomposition. Les acides gras contenant 10 atomes de carbone et au delà sont solides, cristallins et se décomposent en se volatilisant.

La solubilité de ces acides dans l'eau et l'alcool diminue à mesure que le contenu en atomes de carbone augmente. Les derniers termes de la série sont insolubles dans l'eau et presque insolubles dans l'alcool; leur point de fusion et d'ébullition augmente avec le nombre d'atomes de carbone qu'ils renferment.



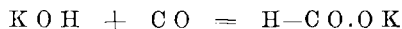
Acidum formicicum, acidum formicarum.

Historique. — Otto Brunfels, au xvr^e siècle, avait remarqué que les nids de fourmis dégagent des principes volatils acides, rougissant les couleurs végétales. Pendant le xvii^e siècle, plusieurs chimistes,

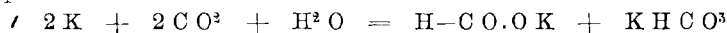
Fischer, Wray et John obtinrent de l'acide formique en distillant des fourmis avec l'eau. Berzélius et Liebig étudièrent cet acide ; Dæbereiner (1822) découvrit son mode de préparation, au moyen de l'acide tartrique, du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique.

État naturel. — Il existe en grandes quantités dans la fourmi rouge (*Formica rufa*), dans les organes urticants de différents insectes, entre autres de la chenille processionnaire (*Gastropacha processionea*), dans les glandes qui se trouvent à la base des poils de l'*Urtica urens* et de l'*U. dioica*. On le rencontre aussi dans l'urine et la sueur de l'homme, dans les fruits du *Sapindus saponaria*, dans les feuilles de la Joubarbe (*Sempervivum tectorum*), dans les jeunes feuilles des pins et des sapins et dans les térébenthines, dans les fruits du tamarinier, dans quelques eaux minérales, dans la tourbe, etc.

Formation. — L'acide formique est un des produits de l'oxydation de substances organiques riches en carbone, telles que : sucre, amidon, gomme, substances albuminoïdes, acides tartrique, malique, citrique, etc. Il se produit aussi lorsqu'on oxyde l'alcool méthylique ; lorsqu'on fait réagir l'hydrate potassique sur le chloroforme, le bromoforme, l'iodoforme, le chloral. On l'obtient synthétiquement en chauffant pendant longtemps, à 100°, l'hydrate potassique avec l'oxyde de carbone :



ou bien, en faisant passer un courant d'oxyde de carbone sur de la chaux sodée, à la température de 200—210° ; ou bien encore, en faisant arriver de l'anhydride carbonique au contact de potassium métallique, sous une cloche remplie de vapeur d'eau :



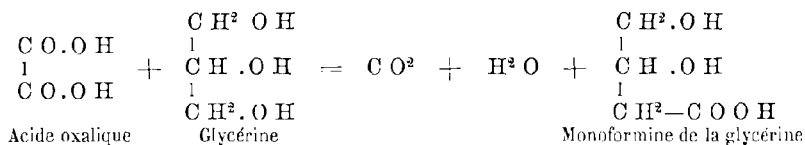
Préparation. — On a préparé autrefois l'acide formique en distillant des fourmis avec l'eau. On l'a ensuite obtenu par le procédé de Liebig, qui consiste à distiller un mélange de 1 p. d'amidon avec 4 p. de peroxyde de manganèse, 4 p. d'acide sulfurique et 4 p. d'eau. Aujourd'hui, on n'emploie plus à la préparation de l'acide formique que le procédé suivant, indiqué par Berthelot :

On introduit dans une cornue 1000 p. de glycérine, aussi anhydre que possible, et 250 p. d'acide oxalique, grossièrement pulvérisé ; on distille le mélange au bain de sable, après avoir adapté à la cornue un réfrigérant de Liebig. Lorsque le dégagement d'acide carbonique a cessé, c'est-à-dire lorsqu'il ne se produit plus de bulles gazeuses dans la glycérine, on ajoute 200 nouvelles p. d'acide oxalique et l'on continue les additions, de la même façon, aussi longtemps qu'on le désire. Enfin, on fait arriver, par petites portions, 300—400 p. d'eau bouillante, que l'on distille ensuite. La glycérine, restée dans la cornue, est conservée pour être employée à une opération ultérieure. Le liquide distillé est saturé par le carbonate sodique et évaporé à siccité ; le résidu qu'il abandonne est pulvérisé, desséché au bain-marie, puis soumis à la distillation avec de l'acide sulfurique concentré (11 p. d'acide sulfurique pour 10 p. de sel). 100 p. d'acide oxalique fournissent environ 70 p. d'acide formique à 1,190 de pes. spéc.

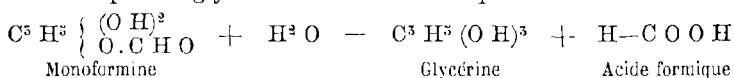
On peut aussi ajouter au liquide distillé, au lieu de carbonate sodique, du carbonate de plomb. On évapore à siccité et l'on traite le formiate obtenu par le sulfide hydrique, qui en précipite le plomb.

Il se produit aussi de l'acide formique lorsque l'on chauffe l'acide oxalique avec du sable (Gerhardt), mais en quantité beaucoup moins considérable que lorsqu'on ajoute de la glycérine.

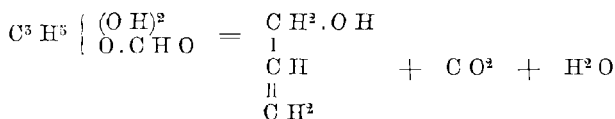
Lorsqu'on fait réagir l'acide oxalique sur la glycérine, il se forme d'abord un éther monofornique de la glycérine (monofornine).



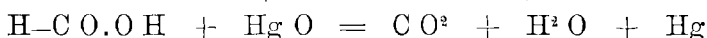
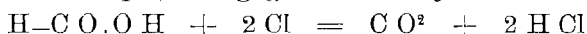
En présence de l'eau que renferme l'acide oxalique cristallisé, la monofornine se décompose en glycérine et en acide formique :



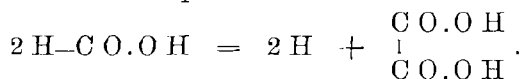
Si la monofornine ne se trouvait pas en présence de l'eau, au lieu de donner naissance aux produits ci-dessus, elle donnerait de l'alcool allylique :



Propriétés. — L'acide formique pur est un liquide incolore, fumant légèrement à l'air, qui possède une odeur piquante et une saveur très acide; au-dessous de 0°, il se prend en une masse cristalline; il entre en ébullition à 99°, et possède une pes. spéc. de 1,227 à 0° (1,235 à 15°). Il est caustique et produit des ampoules sur la peau. L'acide formique se mêle en toute proportion à l'eau et à l'alcool; il s'unit à 1 molécule d'eau pour former une espèce d'hydrate : H—CO.OH + H²O. Le chlore, l'ozone, les oxydants et les oxydes des métaux nobles décomposent l'acide formique, en dégagant de l'anhydride carbonique :



Quand on le chauffe avec un excès d'hydrate potassique ou d'hydrate barytique, l'acide formique dégage de l'hydrogène en se transformant en acide oxalique :



L'acide formique médicinal est une solution plus ou moins diluée d'acide formique. Celui de la pharmacopée germanique possède une pes. spéc. de 1,060—1,063; il renferme environ 25 % d'acide formique anhydre; 10 g. de cet acide doivent neutraliser 54,35 c.c. de solution normale d'hydrate potassique.

Essai. — L'acide formique doit être entièrement volatil. Traité par l'acétate plombique, il doit donner un précipité cristallin, blanc.

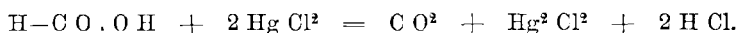
L'acide fortement dilué au moyen d'eau, ne doit pas précipiter par la solution de nitrate d'argent — absence d'acide chlorhydrique —. Le même acide, sursaturé par l'ammoniaque, ne doit précipiter ni par le chlorure calcique

— absence d'acide oxalique —, ni par le sulfide hydrique — absence de métaux —.

Pour reconnaître une falsification par l'acide acétique, on chauffe pendant 10 minutes 1 g. d'acide formique à 25 %, dilué de 5 g. d'eau, avec 1,4 g. d'oxyde mercurique. L'acide formique est décomposé en eau et en acide carbonique. On filtre; le liquide filtré ne doit pas posséder la réaction acide. L'acide acétique n'est ni modifié ni combiné dans les mêmes conditions et passe dans le liquide filtré auquel il communique une réaction acide.

Détermination qualitative de l'acide formique. — Elle est basée sur la propriété que possède cet acide de réduire les combinaisons des métaux nobles. La solution aqueuse de l'acide ou d'un formiate, chauffée :

1° Avec une solution de chlorure mercurique, donne un trouble blanc, dû au chlorure mercurieux :



2° Avec de l'oxyde mercurique finement pulvérisé, une poudre grisâtre de mercure réduit :

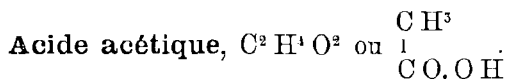


3° Avec une solution de nitrate d'argent, un précipité noir d'argent réduit :



On dose l'acide formique par la méthode acidimétrique.

Usages.— On emploie l'acide formique dilué d'alcool, à l'extérieur, comme esprit de fourmis (*spiritus formicarum*), dans les rhumatismes chroniques. On donne aussi l'acide à 25 %, à l'intérieur, à la dose de 0,5—2 g., dilué de 80—100 p. d'eau. L'acide non dilué est caustique et toxique.



Acidum aceticum, acidum aceticum concentratum, acetum glaciale.

Historique.— Le vinaigre était connu dans l'antiquité. Geber (viii^e siècle) le purifia par la distillation. Au xv^e siècle, Basilius Valentinus prépara un vinaigre concentré par distillation sèche de différents acétates, notamment des acétates de cuivre et de plomb. Lauragais (1759) mentionne l'acide acétique cristallisé; toutefois, ce fut Lowitz qui enseigna à préparer l'acide acétique cristallisé par congélation de l'acide dilué; la partie qui se congelait la première, séparée et soumise à la distillation, lui fournit un produit cristallin qu'il nomma vinaigre glacé. Plus tard, le même chimiste employa à la préparation de l'acide acétique, l'acétate sodique et le bisulfate potassique.

État naturel.—L'acide acétique existe dans beaucoup de végétaux, soit à l'état libre, soit à l'état de sels potassiques et calciques. Il existe aussi dans différentes sécrétions, sueurs, excréments des glandes, urines et dans le liquide musculaire; on le rencontre enfin, sous forme de glycéride, dans différentes huiles grasses végétales.

Formation. — L'acide acétique se forme en plus ou moins grande quantité dans la décomposition de certaines substances organiques, ou lorsqu'on soumet ces substances à la distillation sèche, après les avoir additionnées d'hydrate potassique. Il se forme en grande quantité par oxydation de l'alcool éthylique.

Préparation. — On prépare l'acide acétique au moyen de l'acétate sodique anhydre et de l'acide sulfurique concentré. L'acétate sodique cristallisé renferme 3 molécules d'eau : $C_2H_3O_2Na + 3H_2O$. Pour l'en débarrasser, on le chauffe modérément, dans un vase en fer, en l'agitant continuellement. L'acétate fond d'abord à 75°, dans son eau de cristallisation. A 120°, il se transforme peu à peu en une poudre blanche, qui, à 250—300°, éprouve la fusion ignée. On doit chauffer jusqu'à cette température pour éliminer entièrement l'eau; toutefois, il ne faut pas aller au delà, si l'on veut éviter la décomposition d'une partie de l'acétate. 60 p. d'acétate sodique déshydraté répondent sensiblement à 100 p. d'acétate cristallisé.

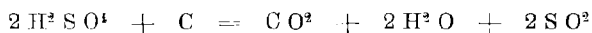
On introduit dans une cornue 6 p. de l'acétate anhydre, pulvérisé, et l'on place cette cornue dans un bain de sable qui doit entourer la panse jusqu'à la moitié de sa hauteur au moins; la couche de sable doit avoir 3 centimètres d'épaisseur. La cornue est suivie d'une allonge et d'un récipient : elle ne doit être remplie qu'aux deux tiers au plus, par l'acétate sodique. On introduit alors par la tubulure de la cornue 7 p. d'acide sulfurique d'une pes. spéc. de 1,842—1,845 (que l'on obtient en mélangeant 50 p. d'acide sulfurique anglais, avec 20 p. d'acide sulfurique fumant).

Lorsque l'acide sulfurique a mouillé régulièrement l'acétate, on favorise la distillation en chauffant modérément; en même temps, on refroidit le récipient. Comme les premiers produits de la distillation renferment généralement un peu d'eau et souvent aussi un peu d'acide chlorhydrique, qui provient du chlorure sodique dont l'acétate sodique est rarement privé, on change le récipient, lorsque le liquide distillé ne donne plus de précipité par la solution de nitrate d'argent. (Pour être soumis à cet essai, le liquide doit être fortement dilué.) On continue alors la distillation jusqu'à ce que l'on ait recueilli la plus grande partie de la quantité théorique d'acide, indiquée par le poids de l'acétate employé.

Comme les derniers produits de la distillation renferment souvent de l'anhydride sulfureux, du soufre et des matières empyreumatiques, il est avantageux de changer une seconde fois de récipient vers la fin de la distillation. Les dernières portions recueillies sont purifiées séparément :



Vers la fin de la distillation, surtout lorsque la température s'élève, il se forme de l'anhydride sulfureux par décomposition de l'acide sulfurique au contact d'un peu de carbone provenant de la carbonisation sulfurique de petites quantités d'acide acétique :

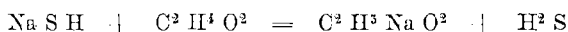


Il pourrait aussi se volatiliser un peu de soufre mis en liberté à la suite des réactions suivantes :

Le carbone, en réagissant sur le bisulfate sodique, le transforme en sulfhydrate.



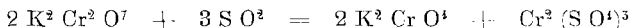
Sous l'influence de l'acide acétique, le sulfhydrate met du sulfide hydrique en liberté :



Enfin, le sulfide hydrique, en réagissant sur l'anhydride sulfureux, précipite du soufre :



L'acide acétique, obtenu de la façon indiquée ci-dessus, renferme généralement des traces plus ou moins appréciables d'anhydride sulfureux et d'acide chlorhydrique. Pour le purifier, on l'additionne de $\frac{1}{40}$ de son poids d'acétate sodique anhydre, pur, et de dichromate potassique pulvérisé, en quantité suffisante pour que le liquide prenne une teinte jaunâtre. On laisse en contact pendant 12—24 heures, en agitant de temps à autre, puis on rectifie l'acide acétique ainsi traité. L'acétate sodique fixe l'acide chlorhydrique; le dichromate potassique transforme l'anhydride sulfureux en acide sulfurique :



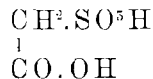
Pour transformer l'acide acétique en un acide cristallisable à 13—16°, on l'expose à la température de 0°. A un moment donné, la plus grande partie de la masse se prend en cristaux; on en sépare, par décantation, la portion la plus aqueuse, restée liquide.

Un autre procédé de préparation de l'acide acétique, indiqué par Melsens, consiste à décomposer le biacétate potassique par la chaleur seule. A la température de 200° et au delà, ce sel se transforme en acétate neutre en abandonnant de l'acide acétique. On transforme de nouveau l'acétate potassique en biacétate en le dissolvant dans un acide acétique pyroligneux, purifié, renfermant au moins 35 % d'acide acétique. Le procédé de Melsens ne possède guère qu'un intérêt théorique.

Propriétés. — Au-dessous de 16°, l'acide acétique anhydre se présente sous forme d'une masse cristalline blanche, composée de tables rhombiques. A 16,7°, il fond en un liquide incolore, très mobile, d'une odeur et d'une saveur fortement acides, caustique, qui produit des ampoules sur la peau; sa pes. spéc. est de 1,0553 à 15° C. Il entre en ébullition à 118°, en donnant des vapeurs facilement inflammables, et qui brûlent avec une flamme bleu pâle. Il se mélange en toute proportion avec l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme, la glycérine, ainsi qu'avec certaines essences. Il dissout aussi des résines, le camphre, beaucoup d'essences, le benzol et même le sulfure de carbone, surtout à la faveur d'une élévation de température; il dissout peu le phosphore et le soufre.

Quand on ajoute un peu d'eau à l'acide acétique, le mélange s'échauffe, il se produit une contraction du volume et la pes. spéc. du liquide augmente. La contraction est la plus importante, quand on mélange une molécule d'acide acétique (77 p.) avec 1 molécule d'eau (23 p.). L'hydrate ainsi formé: $\text{C}^2 \text{H}^4 \text{O}^2 + \text{H}^2 \text{O}$, possède une pes. spéc. de 1,0748 à 15° C. Lorsqu'on ajoute une plus grande quantité d'eau, la pes. spéc. du mélange diminue, et la solution renfermant 43 % d'acide acétique pur et 57 % d'eau, possède la même densité que l'acide anhydre.

L'acide sulfurique concentré et froid est sans action sur l'acide acétique; l'acide chauffé brunit en dégageant de l'anhydride sulfureux et de l'anhydride carbonique. L'anhydride sulfurique se dissout dans l'acide acétique en formant directement de l'acide sulfoacétique :



Les oxydants, tels que les acides nitrique, chromique et permanganique, ont peu d'action sur l'acide acétique.

Au contact de la lumière, le chlore forme de l'acide chloracétique. Lorsqu'on fait passer les vapeurs d'acide acétique dans un tube chauffé au rouge, une partie de ces vapeurs se décompose en carbone, anhydride carbonique, acétone, etc.

L'acide acétique concentré officinal renferme d'ordinaire quelques % d'eau.

Essai. — Concentration. On la détermine au moyen de la solution titrée d'eau de baryte (voyez p. 24) en se servant de l'acide rosolique ou de la phénolphtaléine comme indicateur (avec le tournesol, la fin de la réaction n'est pas bien nettement indiquée). D'après la formule ci-dessous :



171 g. d'hydrate barytique neutralisent 120 g. d'acide acétique anhydre. Par conséquent, chaque c.c. de notre solution barytique, renfermant 0,011104 g. d'hydrate, neutralisera 0,0077922 g. d'acide acétique. En effet :

$$171 : 120 = 0,011104 : 0,0077922$$

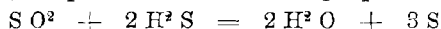
Pour accomplir l'essai, on dilue l'acide acétique à examiner d'une quantité d'eau déterminée; on peut, par exemple, en peser 10 g. et les étendre d'eau jusqu'au volume de 1 litre, enfin prélever 50 c.c. de la liqueur ainsi obtenue et les soumettre au titrage par la solution barytique; la quantité d'acide acétique trouvée, multipliée par 20 (20 × 50 = 1000) donne la quantité de cet acide contenue dans les 10 g. soumis à l'essai.

La pharmacopée germanique détermine la concentration de l'acide acétique au moyen de la solution normale d'hydrate potassique. Elle exige que 1 g. d'acide suffise à neutraliser 16 c.c. de la solution normale de potasse. Cet essai répond à un acide à 96 %. L'acide acétique de la pharmacopée belge possède sensiblement la même concentration, il doit marquer 1060 au densimètre.

Pour déceler dans l'acide acétique des quantités d'eau inférieures à 1 %, on mélange, dans un tube à réaction parfaitement sec, parties égales d'acide acétique et de sulfure de carbone, puis on chauffe le tube à la chaleur de la main; l'acide acétique pur donne, à la température de 20°, une solution limpide; les plus petites quantités d'eau produisent un trouble dans le mélange (Flückiger).

La solution d'acide acétique (1:10) ne doit précipiter ni par le chlorure barytique — absence d'acide sulfurique —, ni par la solution de nitrate d'argent — absence de combinaisons chlorées —, ni par le sulfide hydrique, même après neutralisation par l'ammoniaque — absence de métaux —.

Matières empyreumatiques, aldéhydes, acétones, acide formique, anhydride sulfureux. — 5 c.c. d'acide acétique sont dilués de 15 c.c. d'eau, puis additionnés de 1 c.c. de solution (1:1000) de permanganate potassique. La liqueur doit conserver sa coloration rose pendant 10 minutes. L'acide acétique concentré et pur décolore le permanganate; aussi la dilution est-elle indispensable. De notables traces d'empyreume se reconnaissent à l'odeur, après neutralisation de l'acide par la solution de soude. L'anhydride sulfureux, s'il existait, serait, au moins partiellement, transformé en acide sulfurique; non seulement, il décolorerait le permanganate, mais il donnerait un trouble laiteux de soufre précipité, lorsqu'on traite l'acide acétique par le sulfide hydrique :



Une altération par des sels fixes ou par de l'acétate ammoniac ou sodique, est décelée par évaporation de l'acide acétique dans un verre de montre, à une

flamme très modérée. L'acide acétique pur se volatilise sans laisser de résidu.

Pour rechercher l'arsenic, on sursature l'acide acétique par la soude caustique, puis on l'introduit dans le tube de Hager, après avoir ajouté un excès d'acide sulfurique dilué et un globule de zinc.

Usages. — On emploie parfois l'acide acétique comme caustique et pour préparer les acétates et l'acide acétique aromatique. Enfin, comme acide dilué, il sert à la préparation des vinaigres médicinaux.

Tableau indiquant en % la quantité d'acide acétique : $C^2H^4O^2$, contenue dans un acide d'une pesanteur spécifique déterminée (Hager).

Acide acétique en %.	PES. SPÉC.		Acide acétique en %.	PES. SPÉC.		Acide acétique en %.	PES. SPÉC.	
	à 13°	à 20°		à 13°	à 20°		à 13°	à 20°
0	0,9992	0,9983	34	1,0459	1,0426	68	1,0725	1,0679
1	1,0007	0,9997	35	1,0470	1,0437	69	1,0729	1,0683
2	1,0022	1,0012	36	1,0481	1,0448	70	1,0733	1,0686
3	1,0037	1,0026	37	1,0492	1,0458	71	1,0737	1,0689
4	1,0052	1,0041	38	1,0502	1,0468	72	1,0740	1,0691
5	1,0067	1,0055	39	1,0513	1,0478	73	10,742	1,0693
6	1,0083	1,0069	40	1,0523	1,0488	74	1,0744	1,0695
7	1,0098	1,0084	41	1,0533	1,0498	75	1,0746	1,0697
8	1,0113	1,0098	42	1,0543	1,0507	76	1,0747	1,0699
9	1,0127	1,0112	43	1,0552	1,0516	77	1,0748	1,0700
10	1,0142	1,0126	44	1,0562	1,0525	78	1,0748	1,0700
11	1,0157	1,0140	45	1,0571	1,0534	79	1,0748	1,0700
12	1,0171	1,0154	46	1,0580	1,0543	80	1,0748	1,0699
13	1,0185	1,0168	47	1,0589	1,0551	81	1,0747	1,0698
14	1,0200	1,0181	48	1,0598	1,0559	82	1,0746	1,0696
15	1,0214	1,0195	49	1,0607	1,0567	83	1,0744	1,0694
16	1,0228	1,0208	50	1,0615	1,0575	84	1,0742	1,0691
17	1,0242	1,0222	51	1,0623	1,0583	85	1,0739	1,0688
18	1,0256	1,0235	52	1,0631	1,0590	86	1,0736	1,0684
19	1,0270	1,0248	53	1,0638	1,0597	87	1,0731	1,0679
20	1,0284	1,0261	54	1,0646	1,0604	88	1,0726	1,0674
21	1,0298	1,0274	55	1,0653	1,0611	89	1,0720	1,0668
22	1,0311	1,0287	56	1,0660	1,0618	90	1,0713	1,0660
23	1,0324	1,0299	57	1,0666	1,0624	91	1,0705	1,0652
24	1,0337	1,0312	58	1,0673	1,0630	92	1,0696	1,0643
25	1,0350	1,0324	59	1,0679	1,0636	93	1,0686	1,0632
26	1,0363	1,0336	60	1,0685	1,0642	94	1,0674	1,0620
27	1,0375	1,0348	61	1,0691	1,0648	95	1,0660	1,0606
28	1,0388	1,0360	62	1,0697	1,0653	96	1,0644	1,0589
29	1,0400	1,0372	63	1,0702	1,0658	97	1,0625	1,0570
30	1,0412	1,0383	64	1,0707	1,0663	98	1,0604	1,0549
31	1,0424	1,0394	65	1,0712	1,0667	99	1,0580	1,0525
32	1,0436	1,0405	66	1,0717	1,0671	100	1,0553	1,0497
33	1,0447	1,0416	67	1,0721	1,0675			

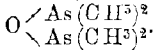
Détermination qualitative de l'acide acétique et des acétates. Lorsque l'acide acétique est très dilué, on additionne sa solution d'hydrate

potassique ou sodique et on l'évapore à siccité. L'acétate ainsi obtenu, traité par l'acide sulfurique concentré, développe l'odeur caractéristique d'acide acétique.

Traité par l'alcool et l'acide sulfurique, il dégage l'odeur d'éther acétique.

Traité par le chlorure ferrique, la solution de l'acétate se colore en rouge foncé, par suite de la formation d'acétate ferrique; la coloration disparaît par addition d'acide chlorhydrique ou par une ébullition prolongée, l'acétate ferrique se transformant en acétate basique qui se précipite.

Lorsqu'on dessèche un mélange d'acétate alcalin et d'anhydride arsénieux, puis qu'on le chauffe fortement dans un tube à réaction, il se dégage une odeur infecte, due à la formation d'oxyde de kakodyle (oxyde de diméthylarsine) :



Pour obtenir cette réaction avec les acétates autres que les acétates alcalins, on ajoute de l'acide sulfurique, on soumet à la distillation, puis on sature le liquide distillé par le carbonate potassique, on l'évapore à siccité et on le traite comme nous l'avons indiqué ci-dessus.

Acide acétique pyroligneux.

Vinaigre de bois impur.

Acidum aceticum pyrolignosum crudum, acetum pyrolignosum crudum.

Ainsi que nous l'avons dit lorsque nous avons parlé de l'alcool méthylique, la distillation sèche du bois fournit, à côté de produits gazeux, des produits liquides. Ceux-ci se séparent en deux couches; l'inférieure constitue le goudron de bois, la supérieure est aqueuse, de couleur brune et possède une réaction acide. Cette portion, soumise à la distillation fractionnée, donne d'abord de l'alcool méthylique impur ($\frac{1}{10}$ environ du poids total du liquide soumis à la distillation); les $\frac{9}{10}$ restants, moins volatils, constituent l'acide acétique pyroligneux du commerce. Celui-ci renferme 5—7 % d'acide acétique : $\text{C}^2 \text{H}^4 \text{O}^2$, de petites quantités d'acides propionique : $\text{C}^5 \text{H}^6 \text{O}^2$, butyrique : $\text{C}^4 \text{H}^8 \text{O}^2$, valérianique : $\text{C}^5 \text{H}^{10} \text{O}^2$, et capronique : $\text{C}^6 \text{H}^{12} \text{O}^2$, ainsi que d'alcool méthylique : $\text{C} \text{H}^3 \cdot \text{O} \text{H}$, d'acétone : $\text{C}^3 \text{H}^6 \text{O}$, d'acétate de méthyle : $\text{C}^2 \text{H}^3 (\text{C} \text{H}^3) \text{O}^2$, de furfurole : $\text{C}^5 \text{H}^4 \text{O}^2$, d'acide pyromucique : $\text{C}^5 \text{H}^4 \text{O}^3$; enfin des traces importantes des composés aromatiques du goudron de bois, qui lui donnent sa couleur brune, son odeur empyreumatique et ses propriétés antiseptiques.

L'acide acétique pyroligneux est un liquide brun, d'une odeur d'empyreume et d'acide acétique, qui, par évaporation, laisse un résidu de 6—10 % de matières résinoïdes.

Usages. — Il sert de matière première pour la préparation des acétates sodique, calcique, etc.; on l'emploie aussi à la conservation de la viande, du bois, etc.

Acide acétique pyroligneux rectifié, *Acetum pyrolignosum rectificatum*. On l'obtient en soumettant le précédent à la distillation; on recueille les $\frac{4}{5}$ du produit. C'est un liquide incolore ou jaunâtre pâle, dont la couleur se fonce par la conservation, d'une odeur et d'une saveur acides, empyreumatiques. Il renferme moins de substances résinoïdes que le précédent.

On l'emploie parfois comme antiseptique.

Vinaigre.

Acetum, acetum crudum, acetum vini.

Historique. — La préparation du vinaigre par fermentation du suc des fruits était déjà connue du temps de Moïse. Hippocrate employa le vinaigre comme médicament; Geber sut le purifier par la distillation. Au xv^e siècle, Basilius Valentinus prépara un vinaigre concentré, en chauffant l'acétate basique de cuivre. Glauber (1648) prépara le vinaigre en faisant passer le vin, alternativement, à travers deux tonneaux remplis de fragments de bois, de branches, de feuilles. Boerhave (1700) reconnut que la fermentation alcoolique des liquides sucrés précédait la fermentation acétique. Les procédés actuels de fabrication du vinaigre ont été introduits dans l'industrie par Schutzenbach (1823). Liebig et Pasteur ont étudié le mécanisme de la fermentation acétique.

Préparation. — 1^o Au moyen des liquides sucrés. On abandonne ces liquides (suc de fruit, vin, malt, solution de sucre, etc.) au contact de l'air. Ils subissent d'abord la fermentation alcoolique, par suite de l'introduction dans la liqueur de cellules de *Saccharomyces* provenant de l'air. L'alcool formé est ensuite transformé en acide acétique par une bactérie, le *Mycoderma aceti*, également amenée par l'air. La fermentation acétique est beaucoup activée lorsqu'on additionne la liqueur alcoolique de vinaigre; celui-ci renfermant de nombreux *Mycoderma*, produit l'ensemencement du liquide et l'acétification s'accomplit plus rapidement. Ce procédé n'est plus guère usité que dans les campagnes pour la préparation de petites quantités de vinaigre.

Dans le procédé de Schutzenbach, on se sert d'une grande cuve en bois de chêne, de 2 à 3 mètres de hauteur sur 1 mètre de diamètre, munie d'un faux fond percé d'ouvertures et placé à 30 centimètres du fond. Un peu plus haut, le pourtour de la cuve est régulièrement percé d'une série d'ouvertures formant circonférence, inclinées du dehors en dedans, pour éviter la sortie du liquide. A 30 centimètres du couvercle supérieur se trouve un nouveau fond percé de beaucoup de petites ouvertures et de plusieurs grandes; ces dernières servent à renouveler l'air désoxydé. Le tout est fermé par un couvercle muni d'un orifice en entonnoir que l'on peut obstruer et qui sert à l'introduction du liquide à acétifier. L'intervalle compris entre les deux faux fonds est rempli de copeaux de hêtre. Un thermomètre placé à l'intérieur de la cuve indique la température de la réaction.

On commence par verser du vinaigre chaud dans la cuve; celui-ci filtre à travers les copeaux, les imprègne et provoquera l'oxydation de l'alcool. Le mélange destiné à l'acétification se compose d'eau, d'alcool et de vinaigre; on le chauffe entre 26° et 27°, avant de le faire passer à travers la cuve; dans l'intérieur de cette dernière, la température s'élève spontanément à 38—42°.

La liqueur alcoolique n'est jamais complètement acétifiée par un premier passage dans la cuve; l'opération se répète une ou deux fois, soit sur la même cuve, soit sur d'autres cuves voisines. Dans les bonnes fabrications, on obtient un rendement qui ne diffère pas de plus de 6 % en moins du rendement théorique.

Méthode d'Orléans. — L'oxydation se fait dans des tonneaux couchés les uns à côté des autres, sur des cadres en bois supportés sur des colonnes en pierre. A la partie supérieure et antérieure de chaque tonneau sont percés deux orifices d'inégale grandeur; le plus grand sert à l'introduction et au soutirage des liquides; l'autre, à la rentrée de l'air. Ces tonneaux, de 200—400 litres de

capacité, appelés mères, sont d'abord remplis au tiers de vinaigre fort et bouillant; on y ajoute ensuite 11—12 litres de vin et l'on abandonne le mélange à lui-même pendant 8 jours. Après ce temps, on ajoute une nouvelle quantité de vin et l'on continue les mêmes opérations jusqu'à ce que le tonneau soit à moitié rempli de vinaigre. On soutire alors, au moyen d'un siphon, $\frac{1}{5}$ du contenu de la mère et l'on recommence les additions de vin par portions de 11—12 litres. On arrive ainsi à une marche régulière et continue. On voit souvent, sans cause apparente, telle ou telle mère refuser d'acétifier le vin ou ne donner lieu qu'à une oxydation lente et paresseuse; l'emploi d'un vin plus fort ou d'une température plus élevée ramène souvent le phénomène à son activité normale. Ces anomalies trouvent leur explication dans les conditions de développement du *Mycoderma aceti*. L'opération dans un tonneau est terminée, lorsqu'un bâton, plongé dans le liquide, se recouvre d'une mousse épaisse blanche (fleur de vinaigre); tant que la mousse est rouge, on continue les additions de vin. La température la plus favorable est comprise entre 24 et 27°.

Ainsi que Pasteur l'a démontré, l'acétification est produite par un microorganisme, le *Mycoderma aceti*. Voici les expériences sur lesquelles Pasteur se fonde :

Si à la surface d'un liquide organique quelconque, renfermant essentiellement des phosphates et des matières organiques azotées, on fait développer le *Mycoderma*, jusqu'à ce que toute la surface du liquide en soit couverte; si, ensuite, on enlève au moyen d'un siphon le liquide nourricier, sans faire tomber les lambeaux de membrane, et si on le remplace par un volume égal d'eau, renfermant 10 % d'alcool, le *Mycoderma*, placé dans des conditions anormales de nutrition, commence l'acétification sur le champ. Au bout d'un certain temps, le phénomène, gêné par la grande acidité du liquide, se ralentit; mais on lui rend son activité en remplaçant le liquide acide par de l'eau alcoolisée. Il arrive cependant un moment où le *Mycoderma*, épuisé par ces conditions anormales de végétation, se décompose en partie lui-même et communique au liquide, grâce aux éléments organiques et minéraux de ses tissus mortifiés, des propriétés nutritives pour diverses espèces du genre *Mycoderma*. Les phénomènes changent alors de face; l'acide acétique et l'alcool sont décomposés, brûlés; ils disparaissent avec une grande rapidité, et le liquide redevient neutre. Les phénomènes d'oxydation, beaucoup plus intenses, provoqués par le *Mycoderma*, ont pour résultat de transformer l'alcool et l'acide acétique en eau et en anhydride carbonique. Cette combustion complète s'observe toutes les fois que l'on fait développer le *Mycoderma* sur des liquides alcooliques, renfermant des matières nutritives (vin, bière, liquides organiques fermentés), à moins qu'on ne place le *Mycoderma* dans les conditions d'un développement incomplet. En résumé, les mycodermes qui se développent à la surface d'un liquide alcoolique renfermant des éléments nutritifs, brûlent entièrement l'alcool. Si, au contraire, on diminue leur activité vitale, en les privant d'aliments ou par tout autre moyen, l'oxydation est enrayée et l'alcool se change en acide acétique.

On a basé sur les expériences de Pasteur une nouvelle méthode industrielle d'acétification qui est appliquée sur une certaine échelle à Orléans. On commence par semer le *Mycoderma aceti* à la surface d'un liquide aqueux contenant 2 % d'alcool, 1 % de vinaigre et des traces de phosphates alcalins et alcalino-terreux. Lorsque la surface est envahie par la membrane, l'alcool commence à s'acidifier; on ajoute tous les jours au liquide, par petites portions, de l'alcool ou du vin, ou de la bière mélangée d'alcool, jusqu'à ce que l'oxydation se ralentisse. On soutire alors le vinaigre, on recueille la membrane et on la lave pour l'employer à une nouvelle opération. Si l'on omettait de fournir à la plante assez d'alcool, elle finirait par décomposer l'acide acétique. Un thermomètre permet aussi de régler la température, de modérer le développement du mycoderme et d'empêcher par là l'oxydation comburante. Lorsqu'on opère avec de l'alcool étendu, on ajoute au liquide $\frac{1}{10000}$ d'un mélange de phosphates magnésique, potassique et ammoniac.

Propriétés.— Les vinaigres du commerce présentent des caractères variant avec leur origine. Le vinaigre de vin est jaunâtre ou rougeâtre, il possède une saveur très agréable. Le vinaigre obtenu de l'alcool est incolore, mais on l'additionne souvent de sucre brûlé pour lui donner une légère teinte jaune. Le vinaigre de table renferme 3—4 % d'acide acétique; le vinaigre d'alcool en contient ordinairement 6 % environ. Le vinaigre officinal doit être limpide, incolore ou seulement jaunâtre pâle; il doit posséder une odeur et une saveur acides, agréables. Le vinaigre de bière est généralement un peu amer. Outre l'acide acétique, le vinaigre renferme de petites quantités d'alcool non transformé, d'acétaldéhyde, de furfurol, d'éther éthylique acétique qui lui donnent son parfum et sa saveur. Le vinaigre qui renferme de l'acétaldéhyde ou du furfurol réduit la solution ammoniacale de nitrate argentique.

Essai. — Le vinaigre doit être limpide; il doit posséder une odeur et une saveur agréables. On doit déterminer sa concentration au moyen d'une liqueur titrée alcaline de la même façon que pour l'acide acétique. On emploie au titrage 5 ou 10 c.c. du vinaigre et l'on multiplie le résultat par 20 ou par 10 pour obtenir en % la quantité d'acide acétique contenue dans le vinaigre.

Acides minéraux libres. On peut les reconnaître en ajoutant à 10 c.c. de vinaigre, 1—2 gouttes de solution alcoolique (1:1000) de violet de méthylaniline (violet de Paris). Le vinaigre pur se colore en violet; en présence d'acide minéral libre, la couleur passe au bleu ou au vert.

Un excellent réactif pour déceler les acides minéraux libres dans le vinaigre est l'essence de gurjun. On mélange 1 goutte d'essence avec 25 gouttes d'acide acétique glacial, on ajoute alors 1 goutte du vinaigre à essayer, puis, après agitation, 4—6 gouttes encore d'acide acétique. Lorsque le vinaigre renferme un acide minéral libre, la liqueur prend une coloration rose dont l'intensité augmente graduellement; en même temps, la couleur vire au violet.

Pour 0,5 % d'acide sulfurique, après 7 minutes, le liquide présente l'aspect d'une solution diluée de permanganate potassique. La coloration ne disparaît pas lorsqu'on ajoute 30 gouttes d'alcool (Jorissen).

On n'obtient pas de coloration avec le vinaigre saturé de crème de tartre ou de sulfate calcique, non plus qu'avec celui qui renferme 1 % d'acide tartrique ou d'acide oxalique. Lorsque le vinaigre renferme une forte proportion de chlorure sodique, le mélange prend, après $\frac{1}{4}$ d'heure, une coloration violette, très faible, qui disparaît lorsqu'on ajoute 30 gouttes d'alcool.

Lorsqu'on a constaté la présence d'un acide libre, on soumet le vinaigre à la distillation; l'acide chlorhydrique passe dans le liquide distillé; on le reconnaît par la solution nitrique de nitrate argentique. On ajoute un fragment de sucre au vinaigre avant de le distiller. En présence d'acide nitrique libre, il se dégage des vapeurs rouges dans le ballon, vers la fin de la distillation. On peut aussi employer l'essai par le sulfate ferreux et l'acide sulfurique, le vinaigre ne renfermant pas habituellement de nitrates.

Pour reconnaître l'acide sulfurique libre, on évapore le vinaigre avec un grain de sucre; en présence de cet acide, on obtient un résidu charbonné, noir.

Les acides minéraux libres ne peuvent être constatés par les réactifs ordinaires de leurs sels, le vinaigre normal renfermant de petites quantités de sulfate, de chlorure et parfois même de nitrate.

Acide oxalique. On le reconnaît en sursaturant le vinaigre par l'ammoniaque, puis en ajoutant quelques gouttes de solution de chlorure calcique; il ne

doit pas se former de précipité d'oxalate calcique, insoluble dans l'acide acétique.

Métaux. Le vinaigre ne doit pas se colorer ni donner de précipité lorsqu'on le sature de sulfide hydrique. Un trouble blanc, qui ne disparaît pas lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique, provient de soufre mis en liberté par la réduction d'un peu de sel ferrique que le vinaigre contient souvent.

Contenu en cendres. Un bon vinaigre, préparé au moyen de l'alcool, ne doit pas abandonner plus de 0,1 % de cendres. Les vinaigres de vin, de fruit, de bière laissent une quantité de cendres un peu plus forte (jusque 0,2 %).

Usages. — Le vinaigre est employé à la fabrication des vinaigres médicinaux. On l'emploie parfois aussi à l'extérieur, soit comme tel, soit additionné de phénol.

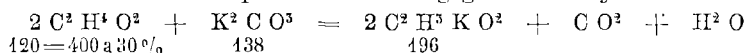
Acétate potassique, $\text{CH}_3\text{—CO.O.K.}$

Kali aceticum, terra foliata tartari.

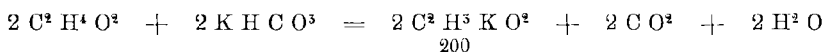
Historique. — Les anciens paraissent avoir employé une solution d'acétate potassique. Raymond Lulle (xiii^e siècle) le préparait déjà à l'état sec. Le nom de terre foliée de tartre lui a été donné, au xvii^e siècle, par Philippe Müller, médecin de Fribourg.

État naturel. — L'acétate potassique se rencontre dans la sève de beaucoup de plantes et dans les extraits qu'on en prépare.

Préparation. — On neutralise 200 p. d'acide acétique à 30 % (1,048 pes. spéc.), en y ajoutant, par petites portions, du carbonate potassique pur (environ 69 p.) ou du bicarbonate potassique (environ 100 p.). L'opération se fait à froid d'abord, puis vers la fin on chauffe pour favoriser le dégagement d'anhydride carbonique :



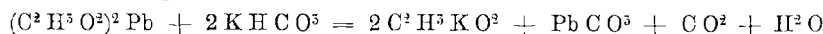
ou :



La solution neutre ainsi obtenue est filtrée, puis évaporée à siccité au bain-marie. Lorsque l'on approche de la fin de l'opération, on agite continuellement. On peut aussi évaporer au bain-marie jusqu'à petit volume, puis terminer l'opération au bain de sable, en remuant continuellement la masse et en pulvérisant les grumeaux au moyen d'un pilon chauffé. On introduit ensuite la poudre encore chaude dans un flacon préalablement chauffé.

Si le produit prenait une réaction alcaline vers la fin de l'opération, on y ajouterait quelques gouttes d'acide acétique.

On obtient aussi l'acétate potassique comme produit accessoire de la préparation du carbonate de plomb pur, au moyen de l'acétate plombique et du bicarbonate potassique :



Propriétés. — L'acétate potassique se présente en masse feuilletée, d'un éclat cireux, ou en poudre cristalline, de couleur blanche, inodore, d'une saveur fraîche. Les écailles feuilletées, exposées à l'air libre, ne tardent pas à s'agglomérer, en attirant l'humidité; le produit

peut même se liquéfier. L'acétate potassique se dissout dans $\frac{1}{2}$ p. d'eau à la température ordinaire; l'eau bouillante en dissout 8 fois son poids en donnant une solution très légèrement alcaline, qui n'entre en ébullition qu'à 169°. L'alcool absolu en dissout, à la température moyenne, $\frac{1}{3}$ de son poids; à l'ébullition, la moitié de son poids.

L'acétate potassique entre en fusion vers 292°; à une température de 360°, il se décompose en dégageant de l'acide acétique et en laissant un résidu de carbonate potassique.

Quand on le dissout dans de l'acide acétique pur et chaud, il forme de l'acétate acide : $\begin{matrix} \text{CH}^3\text{CO.OK} \\ \text{CH}^3\text{CO.OH} \end{matrix}$, qui cristallise en aiguilles fibreuses ou en lamelles. Ce sel est anhydre et moins hygroscopique que l'acétate neutre.

On peut aussi obtenir un acétate biacide : $\begin{matrix} \text{CH}^3\text{CO.OK} \\ 2\text{CH}^3\text{CO.OH} \end{matrix}$, en dissolvant 5 p. d'acétate anhydre dans 8 p. d'acide acétique concentré et chaud. Ce sel est également cristallin.

Quant à l'acétate neutre, il cristallise difficilement; cependant sa solution très concentrée dépose peu à peu des cristaux prismatiques.

L'acétate neutre, trituré avec de l'iode, devient bleu foncé; par addition d'eau, il devient brun.

Essai. — L'acétate potassique doit se présenter sous forme de poudre blanche, brillante, complètement sèche, sans aucune odeur acide. Il doit se dissoudre dans son poids d'eau et dans 4 p. d'alcool, en donnant une solution complètement limpide et une liqueur incolore, très faiblement alcaline.

Sa solution aqueuse (1 : 20) ne doit pas donner de précipité par le sulfide hydrique, ni par le sulfhydrate ammoniac — absence de métaux —, ni par le nitrate barytique en solution nitrique — absence de sulfates —, ni par l'oxalate ammoniac — absence d'acétate calcique —. Elle ne doit donner qu'une très légère opalisation par la solution nitrique de nitrate d'argent — absence de traces trop considérables de chlorure —.

Si l'acétate potassique renfermait du tartrate neutre de potassium, un acide en précipiterait de la crème de tartre.

Usages. — Comme diurétique et apéritif léger, à la dose de 1—2—3 g., en solution aqueuse, toutes les deux ou trois heures.

Acétate sodique, $\text{CH}^3\text{CO.ONa} + 3\text{H}^2\text{O}$.

Natrum aceticum, terra foliata tartari crystallisata.

Historique. — Il fut préparé pour la première fois par Duhamel, en 1736. Meyer l'obtint en beaux cristaux (1767) et l'appela : *Terra foliata tartari crystallisabilis*, pour le distinguer de l'acétate potassique, difficilement cristallisable. Doerffurt (1793) enseigna à le préparer au moyen de l'acétate plombique et du sulfate ou du carbonate sodique.

Préparation. — On peut obtenir l'acétate sodique pur en saturant l'acide acétique pur par du carbonate sodique pur et en faisant cristalliser. Toutefois, l'acétate du commerce s'obtient exclusivement au moyen de l'acide pyrologneux, que l'on sature au moyen de carbonate sodique du commerce. On élimine les produits empyreumatiques en chauffant longtemps le sel desséché vers 300°, puis on purifie l'acétate par des cristallisations successives.

Le commerce fournit un acétate sodique que l'on emploie comme mordant dans la teinturerie; par des cristallisations successives, on peut en obtenir un acétate pur.

Propriétés. — L'acétate sodique forme des prismes monocliniques renfermant 3 molécules d'eau. La pes. spéc. des cristaux est de 1,40; ils s'effleurissent à l'air chaud. Quand on chauffe l'acétate hydraté à 75°, il éprouve la fusion aqueuse; à 120°, il se transforme en une poudre blanche anhydre, qui subit la fusion ignée vers 300°, sans se décomposer. Au delà de 315°, l'acétate se décompose partiellement en carbonate sodique, en acétole, en méthane, etc.

A 15°, il est soluble dans 2,8 p. d'eau et donne une solution incolore dont la réaction est faiblement alcaline et la saveur salée, amère. Il se dissout dans environ 1 p. d'eau bouillante, dans 30 p. d'alcool froid à 90 %, et dans 2 p. d'alcool bouillant. Avec l'acide acétique concentré, il peut donner un acétate acide, cristallisant en cubes et un acétate biacide, cristallisant en aiguilles.

Essai. — L'acétate sodique doit se dissoudre dans un égal poids d'eau bouillante en donnant une solution limpide, qui reste telle après que l'on a ajouté 20 fois le poids d'alcool à 90 %. La solution aqueuse de l'acétate sodique ne doit précipiter ni par l'acide sulfhydrique, ni par le sulphydrate ammonique — absence de métaux —; ni par le nitrate barytique en solution — absence de sulfate —; ni par quelques gouttes de solution de nitrate d'argent — absence de chlorure — (cet essai doit se faire en solution étendue, l'acétate d'argent étant lui-même peu soluble). Enfin, la solution étendue d'acétate sodique ne doit pas précipiter par l'oxalate ammonique — absence de sels calciques —. Un acide dilué ne doit pas y provoquer d'effervescence — absence de carbonate —.

On a parfois rencontré du formiate dans l'acétate sodique. Pour le déceler, il suffit de faire bouillir la solution aqueuse avec quelques gouttes de solution de nitrate d'argent; il se précipite de l'argent métallique réduit.

Usages. — L'acétate sodique s'emploie parfois au lieu d'acétate potassique contre le catarrhe stomachal, la diarrhée et aussi comme diurétique.

Acétate sodique anhydre. On l'obtient en chauffant le précédent dans une chaudière en fer, à une chaleur modérée. On remue souvent la masse pour l'empêcher de s'agglomérer. L'opération est terminée lorsque le sel s'est transformé en une poudre formée de petites écailles nacrées, et qu'il a perdu environ 39—40 % de son poids.

Acétate ammonique, $\text{CH}_3\text{—CO.O NH}_4$.*Ammonum aceticum.*

L'acétate ammonique ne peut être obtenu par évaporation de sa solution aqueuse; on peut le préparer en faisant arriver du gaz ammoniac dans de l'acide acétique pur.

Il forme une masse cristalline, composée d'aiguilles. Lorsqu'on le chauffe rapidement au delà de 160°, il perd de l'eau et se transforme en acétamide: $\text{CH}_3\text{—CO.NH}_2$. Ce sel n'est pas employé en pharmacie à l'état solide. En solution dans l'eau, il constitue le produit suivant.

Acétate ammonique liquide.

Esprit ou liqueur de Minderer.

Liquor ammoni acetici, spiritus Mindereri.

L'acétate ammonique liquide a été employé au commencement du xviii^e siècle, par R. Minderer, médecin impérial de la Cour d'Allemagne. Ce fut Tachenius (1666) qui fit connaître sa composition.

L'acétate ammonique liquide est une liqueur incolore, limpide, neutre lorsqu'elle a été fraîchement préparée, d'une odeur faible, fade, d'une saveur salée, piquante. Il est entièrement volatil par la chaleur. Par la conservation, il prend souvent une réaction faiblement acide.

Préparation. — On sature de l'ammoniaque liquide par de l'acide acétique dilué, jusqu'à neutralisation complète. Après refroidissement, on étend la liqueur jusqu'à ce qu'elle possède une pes. spéc. de 1,029; elle renferme alors 15 % environ d'acétate ammonique solide.

Jadis, on préparait l'acétate ammonique liquide au moyen du carbonate ammonique empyreumatique. La pharmacopée belge de 1854 le prépare encore au moyen du carbonate ammonique. La solution retient alors de l'anhydride carbonique, et, pour l'en débarrasser, il faut la placer quelques heures dans un endroit chauffé.

Comme la neutralité de la liqueur au papier réactif est difficile à obtenir et ne se maintient pas toujours, Biltz conseille de laisser de préférence un très léger excès d'acide. Un excès d'ammoniaque pourrait donner un précipité avec l'émétique, auquel l'acétate ammonique est souvent associé. De plus, les alcalis donnent avec les sirops de fruits des couleurs douteuses, désagréables à la vue.

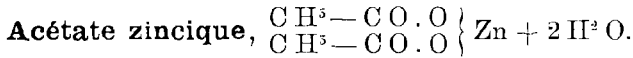
Essai. — La liqueur doit être incolore, limpide, neutre aux papiers réactifs; elle doit se volatiliser sans laisser de résidu. Au contact de l'air, le papier bleu rougit à la longue, par suite de l'évaporation d'une partie de l'ammoniaque.

L'odeur, ainsi que le permanganate potassique, décèlent les matières empyreumatiques; toutefois, le permanganate doit être employé en assez grande quantité, car il n'existe pas d'acétate ammonique qui ne décolore de petites quantités de ce réactif.

La liqueur diluée de 3—4 parties d'eau ne doit être modifiée ni par le sulfide hydrique, ni par le sulfhydrate ammonique — absence de métaux —, ni par la solution de chlorure barytique — absence de sulfates —, ni par la solution nitrique de nitrate d'argent — absence de chlorures —, ni par l'oxalate ammonique — absence de sels calciques —.

Usages. — L'acétate d'ammoniaque liquide se donne à la dose de

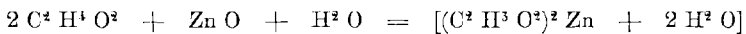
5—10—15 g., plusieurs fois par jour, ou par dose de 25—30 g., 1 ou 2 fois. Il disperserait vers la périphérie l'action nerveuse accumulée dans un organe. Il est diaphorétique.



Zincum aceticum.

L'acétate de zinc forme des tables ou des écailles monocliniques à 6 pans, d'un toucher gras, d'un éclat nacré, d'une odeur faible d'acide acétique, d'une saveur métallique, nauséuse. Les cristaux renferment 2 molécules d'eau et s'effleurissent légèrement à l'air libre. L'acétate zincique est soluble dans 3 p. d'eau froide, dans 1 1/2 p. d'eau bouillante; il donne une solution acide au papier réactif; il est soluble dans 30 p. d'alcool froid à 90 %, et dans 2 p. du même alcool bouillant. Quand on fait bouillir sa solution aqueuse étendue, il se forme un acétate basique incristallisable. Quand on chauffe l'acétate zincique, il entre en fusion vers 100° en perdant une petite quantité d'acide acétique. A 195°, il se sublime en petites paillettes.

Préparation. — On chauffe pendant une demi-journée au bain-marie, un mélange de 100 p. d'oxyde de zinc (privé de fer et de plomb), 250 p. d'eau distillée, 550 p. d'acide acétique à 1,040 pes. spéc. et 15 p. de zinc métallique pur. On filtre la liqueur bouillante et on la fait cristalliser. L'eau mère est évaporée à demi-volume, après addition d'acide acétique dilué, et abandonnée de nouveau à la cristallisation :



Les cristaux doivent être desséchés à la température ordinaire. Le zinc métallique ajouté à la liqueur acide précipite les métaux étrangers — plomb, cuivre, cadmium — que l'oxyde de zinc du commerce renferme assez souvent.

Essai. — La solution d'acétate zincique se colore en rouge foncé quand on l'additionne de quelques gouttes de chlorure ferrique en solution. Traitée par l'hydrate potassique ou par le carbonate ammoniac, elle donne un précipité blanc soluble dans un excès du précipitant — absence d'oxydes magnésique et cadmique —. La solution alcaline ainsi obtenue, sursaturée par le sulfide hydrique, ne doit donner qu'un précipité blanc de sulfure de zinc; une coloration foncée ou un précipité noir brun indiquerait le plomb; un précipité jaune, le cadmium.

La solution d'acétate zincique, traitée par un excès de carbonate ammoniac, ne doit pas donner de précipité cristallin quand on l'additionne d'une goutte d'acide phosphorique — absence de magnésie —.

Usages. — On emploie l'acétate de zinc, à l'extérieur, en collyres, en injections, contre certaines maladies de la peau; à l'intérieur, comme vomitif, antihystérique, contre la danse de St-Guy, etc. Dose maxima : en une fois, 0,05 g.; en un jour, 0,3 g. On l'ordonne parfois à la dose de 0,5—1 et 1,5 g., comme vomitif.

Acétate aluminique.

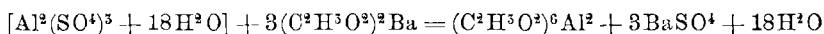
Acétate aluminique en solution.

Alumina acetica soluta, liquor aluminae aceticae.

L'acétate aluminique neutre de la formule : $(C^2 H^3 O^2)^6 Al^2$, ou $(CH^3-CO.O)^6 Al^2$, n'est connu qu'en solution. Quand on évapore sa solution aqueuse, celle-ci dégage de l'acide acétique et il se forme un sel basique, variant de composition avec la température à laquelle s'est faite l'évaporation. La liqueur employée en pharmacie sous le nom de : *Liquor aluminae aceticae*, est incolore, limpide; elle possède une réaction acide, une odeur faible d'acide acétique et une saveur astringente; lorsqu'on la fait bouillir, elle précipite de l'acétate aluminique basique. On la prépare de différentes façons :

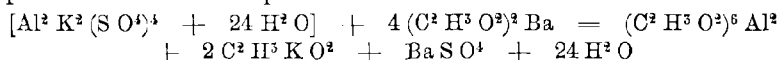
1° En précipitant le sulfate aluminique par l'ammoniaque en excès, puis en dissolvant le précipité d'alumine formé dans l'acide acétique dilué, après l'avoir soigneusement lavé.

2° En mélangeant une solution de 67 g. de sulfate aluminique dans 180 g. d'eau, avec une solution de 76,5 g. d'acétate barytique desséché dans 150 g. d'eau froide; on laisse déposer et l'on filtre :



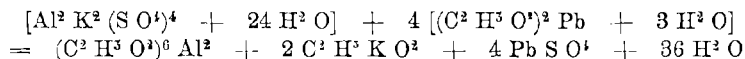
La solution ainsi obtenue renferme 10 % d'acétate aluminique.

3° En faisant une solution de 95 p. de sulfate aluminico-potassique dans 700 p. d'eau froide, puis en y ajoutant, sous agitation, 102 p. d'acétate barytique desséché et finement pulvérisé :



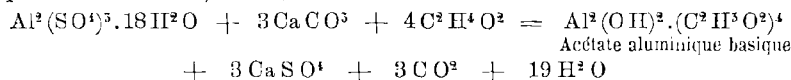
Cette solution contient 5 % d'acétate aluminique et 2 à 3 % d'acétate potassique.

4° En mélangeant une solution de 95 p. d'alun, dissoutes dans 700 p. d'eau, avec 151 p. d'acétate plombique cristallisé, finement pulvérisé, en agitant et en filtrant :



Cette solution renferme environ 5 % d'acétate aluminique, environ 2 1/2 %, d'acétate potassique et des traces de sulfate de plomb que l'on peut écarter par le sulfide hydrique, s'il en est besoin.

Poleck a indiqué le mode suivant de préparation, qui fournit un produit ne renfermant pas de plomb; ce mode a été adopté par la pharmacopée germanique. On dissout 300 g. de sulfate aluminique dans 800 g. d'eau distillée, on ajoute 330 p. d'acide acétique dilué, puis un mélange de 130 p. de carbonate calcique précipité dans 200 p. d'eau distillée, on agite continuellement. On laisse en contact pendant 24 heures, en agitant souvent, et l'on filtre. La pes. spéc. du liquide filtré est de 1,044-1,046.



Le sulfate calcique étant pour ainsi dire insoluble dans a solution d'acétate aluminique, la liqueur ainsi préparée est presque pure.

Essai. — La solution d'acétate aluminique, préparée par ce dernier procédé, possède l'odeur d'acide acétique et une saveur douceâtre, astringente; elle est acide au papier réactif. Lorsqu'on en chauffe 5 g., pendant quelques minutes, au bain-marie, après y avoir ajouté 0,1 g. de sulfate potassique pulvérisé, la liqueur se coagule; par le refroidissement, elle redevient fluide. Il se forme un sel double, mélange de sulfate potassique et d'acétate aluminique neutre; en même temps une partie de l'alumine entrant dans la composition de l'acétate basique est mise en liberté et produit la coagulation du liquide. Par le refroidissement, le sel primitif se reforme.

La solution d'acétate aluminique ne doit pas être modifiée par le sulfide hydrique — absence de plomb, de cuivre, de zinc —. Lorsqu'on l'additionne de 2 fois son vol. d'alcool, elle devient opalescente, mais elle ne donne pas de précipité. Une liqueur limpide indiquerait l'acétate aluminique neutre; un précipité, l'acétate bibasique.

Usages. — On emploie la solution d'acétate aluminique, comme astringent léger, parfois à l'intérieur, dans de l'eau sucrée, et très souvent à l'extérieur, en compresses et en injections. Pour l'usage interne, on ne peut employer que le produit pur.

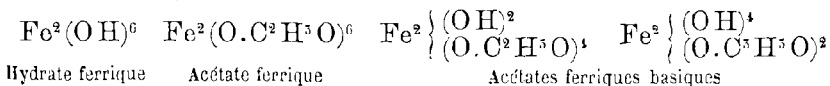
Liqueur d'acétate aluminique de Burow, *Liquor aluminæ aceticæ Burow*. On dissout 100 g. d'acétate plombique cristallisé dans 300 g. d'eau distillée et l'on mélange la liqueur avec une solution de 66 g. d'alun et de 12 g. de sulfate sodique cristallisé dans 500 g. d'eau distillée. Les solutions doivent être mélangées à froid. Après deux jours de repos, à une température si possible inférieure à 10°, on filtre, sans laver le résidu. Il est bon de préparer cette solution pendant l'hiver; lorsqu'on opère à une température un peu élevée, la liqueur retient de fortes traces de sulfate de plomb.

Acétate ferrique.

Ferrum aceticum.

L'acétate ferrique neutre : $\text{Fe}^2(\text{CH}^3\text{—CO.O})^6$, est un sel très instable, qui a une tendance prononcée à former des sels basiques; aussi, on le connaît très peu à l'état de pureté. On peut l'obtenir en dissolvant de l'hydrate ferrique fraîchement précipité dans de l'acide acétique et en évaporant la solution ainsi obtenue à une température aussi basse que possible. Le résidu est une masse noir brun, soluble dans l'eau et l'alcool. L'acétate ferrique n'est plus employé sous forme solide.

Les acétates ferriques basiques doivent être considérés comme de l'hydrate ferrique : $\text{Fe}^2(\text{OH})^6$, dans lequel les atomes d'hydrogène des hydroxyles sont partiellement remplacés par le radical monoatomique acétyle : $\text{CH}^3\text{—CO}$:



Solution d'acétate ferrique.

Liquor ferri acetici (pharm. germ.).

Préparation. — 10 parties de solution de chlorure ferrique (à 1,280 pes. spéc.) sont diluées de 50 p. d'eau distillée, puis versées dans un mélange de 10 p. d'ammoniaque liquide (à 10 %) et de 200 p. d'eau distillée; on agite soigneusement et l'on s'assure que la réaction de la liqueur est alcaline. On recueille l'hydrate ferrique qui s'est précipité, on le lave soigneusement à l'eau distillée, on l'exprime, on l'introduit dans un flacon avec 8 p. d'acide acétique dilué (à 1,041 pes. spéc., ou 30 % d'acide); on agite vigoureusement et l'on place le flacon dans un endroit frais. On répète l'agitation de temps en temps, jusqu'à complète solution, puis on étend la liqueur d'eau distillée pour la ramener à une pes. spéc. de 1,086—1,089. On doit avoir soin d'opérer la précipitation dans des solutions diluées froides, pour éviter la formation d'hydrate ferrique métamorphe, plus difficilement soluble dans l'acide acétique.

Propriétés. — La solution d'acétate ferrique ainsi préparée est d'un brun rouge foncé; elle possède l'odeur d'acide acétique et une saveur douceâtre, légèrement styptique; elle renferme environ 100 % de fer à l'état d'acétate. Elle reste entièrement limpide lorsqu'on y ajoute 10 vol. d'acool à 90 %. Lorsqu'on l'évapore à siccité, à la température de 25°, elle dégage de l'acide acétique et l'on obtient un résidu d'acétate plus basique; lorsqu'on l'évapore à siccité, au bain-marie, elle abandonne un résidu d'acétate basique et d'hydrate ferrique métamorphe, qui ne se dissout plus dans l'eau; lorsqu'on chauffe la solution aqueuse de l'acétate ferrique, elle précipite de l'acétate basique.

Lorsqu'on dilue fortement la solution d'acétate ferrique et qu'on la traite par le sulfocyanure potassique, elle ne donne pas la coloration rouge des sels ferriques, à moins que l'on n'ajoute une très petite quantité d'un acide minéral. A l'inverse des autres sels ferriques, l'acétate ne met pas en liberté l'iode de l'iodure potassique, et l'empois d'amidon qu'on ajoute ensuite, reste incolore. Comme dans la réaction précédente, l'addition d'un peu d'acide minéral produit immédiatement la coloration bleue de l'iodure d'amidon. Il résulte de ce que nous venons de dire, que la solution diluée d'acétate ferrique basique peut servir à déceler les acides minéraux libres, en l'absence de sels ferriques à acides inorganiques.

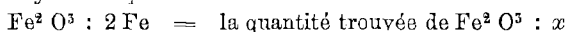
Essai. — La solution d'acétate ferrique, diluée d'une très grande quantité d'eau, de façon que la liqueur paraisse jaunâtre, donne une coloration d'un rouge sang, lorsqu'on ajoute un peu d'acide chlorhydrique et de sulfocyanure potassique.

1 c.c. de liqueur, dilué de 5 c.c. d'eau, ne doit pas se colorer en bleu, lorsqu'on ajoute 5 gouttes d'acide chlorhydrique dilué et du ferriocyanure potassique en solution — absence de sels ferreux —.

1 c.c. de solution d'acétate ferrique est dilué d'eau, traité par un excès d'ammoniaque et filtré; le liquide filtré doit être incolore et ne doit précipiter ni par le sulfide hydrique — absence de métaux —, ni par la solution nitrique de nitrate barytique — absence de sulfates —, ni par la solution de nitrate

d'argent — absence de chlorures —. Evaporée à siccité dans un verre de montre, cette même liqueur ammoniacale ne doit pas laisser de résidu — absence de sels alcalins —.

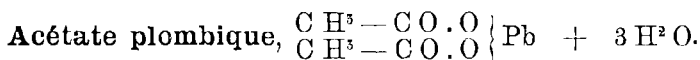
Pour doser le contenu en fer de la solution, on introduit dans un creuset en platine taré, 2 g. de liqueur, on les évapore, puis on calcine le résidu que l'on pèse comme oxyde ferrique : Fe^2O^3 .



On peut aussi doser le fer par l'un des procédés volumétriques décrits p. 325 et suivantes.

Usages. — On donne la solution d'acétate ferrique à la dose de 5—15 gouttes, dans du vin ou de l'eau sucrée. On l'emploie parfois aussi à l'extérieur en injections et en compresses.

Teinture de fer de Boerhave. — On la prépare en faisant bouillir 10 p. de limaille de fer, 120 p. de vinaigre distillé et 80 p. de sucre, jusqu'à résidu de 140 p. On ajoute ensuite 20 p. d'alcool, on mêle et l'on filtre après quelque temps. On peut la remplacer par un mélange de 10 p. de liqueur d'acétate ferrique, 10 p. de vinaigre de vin, 20 p. d'alcool et 110 p. de sirop de sucre.



Plumbum aceticum, saccharum Saturni.

Il fut préparé au xiv^{e} siècle, par Basilius Valentinus, qui l'obtint en dissolvant la litharge dans le vinaigre et en faisant cristalliser la solution.

Préparation. — On prépare industriellement l'acétate plombique en dissolvant la litharge finement pulvérisée dans de l'acide acétique à 50 $\%$. On chauffe pour favoriser la solution, et l'on fait cristalliser par refroidissement dans des vases en bois.

On purifie l'acétate de plomb en le dissolvant dans son poids d'eau distillée, bouillante, additionnée de $\frac{1}{50}$ d'acide acétique concentré; celui-ci transforme en acétate l'hydrate et le carbonate plombique que l'acétate du commerce pourrait renfermer. On filtre la liqueur et on l'abandonne à la cristallisation; on recueille les cristaux, on les égoutte, puis on les sèche à la température ordinaire entre des feuilles de papier buvard.

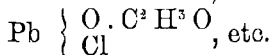
Propriétés. — L'acétate plombique forme des cristaux aiguillés ou des tables monocliniques, qui renferment 3 molécules d'eau de cristallisation; la pes. spéc. des cristaux est de 2,49. À 75°, les cristaux subissent la fusion aqueuse; à une température supérieure, ils abandonnent leur eau de cristallisation. Au delà de 100°, le produit dégage une partie de son acide acétique, en formant un sel basique. Vers 300°, celui-ci dégage de l'anhydride carbonique, de l'acétone, en abandonnant un résidu très pyrophorique, mélange de plomb, d'oxyde et de carbure de plomb.

L'acétate plombique anhydre cristallise sous forme de paillettes, de sa solution dans l'alcool absolu.

L'acétate plombique est soluble dans moins de 2 p. d'eau à la

température ordinaire, dans $\frac{1}{2}$ p. d'eau bouillante et dans 8 p. d'alcool concentré. Il est très peu soluble dans l'éther. La solution d'acétate plombique très diluée est partiellement décomposée par l'anhydride carbonique; il se précipite du carbonate plombique et un peu d'acide acétique est mis en liberté.

Lorsqu'on traite une solution froide (1:10) d'acétate par $\frac{1}{2}$ volume d'ammoniaque liquide à 10 %, exempt de carbonate, il ne se produit pas de précipité. Ce dernier ne se manifeste qu'après que l'on a ajouté une nouvelle quantité d'ammoniaque, ou lorsqu'on chauffe la liqueur. Quand on fait digérer la solution aqueuse d'acétate plombique avec de la litharge, il se forme différents sels basiques. Avec le chlore, le brome et l'iode, on obtient des sels doubles, par exemple :



Essai. — L'acétate de plomb doit former des cristaux transparents, incolores, solubles à la température ordinaire dans 2 p. d'eau et dans 8 p. d'alcool. Sa solution dans 10 p. d'eau, doit être limpide ou à peine opalescente — absence de carbonate —. Elle précipite en noir par le sulfide hydrique, en blanc par l'acide sulfurique et en jaune par l'iodure potassique.

On traite la solution aqueuse d'acétate plombique par un excès d'ammoniaque et on abandonne au repos. Après quelque temps, il s'est déposé un précipité blanc pur et la liqueur doit être incolore. Le précipité serait jaunâtre, si le produit renfermait des traces de fer; la liqueur serait bleue, s'il renfermait du cuivre.

On dissout 1 g. d'acétate plombique dans 10 g. d'eau distillée, puis on ajoute 50—60 gouttes d'acide sulfurique dilué, on agite, on laisse reposer pendant quelques minutes, puis on filtre. Le liquide filtré est divisé en différentes portions sur lesquelles on fait les essais suivants :

Une portion évaporée, puis chauffée fortement, doit se volatiliser en entier. Un résidu pourrait être du sulfate sodique ou du sulfate calcique provenant des acétates correspondants qu'aurait renfermés le produit soumis à l'essai.

Une autre portion de la liqueur, traitée par le ferro-cyanure potassique, ne doit pas donner de précipité brun — absence de cuivre —, ou bleu — absence de fer —.

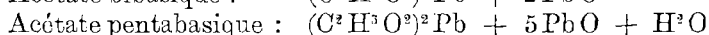
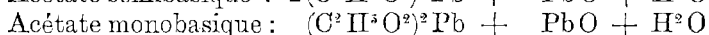
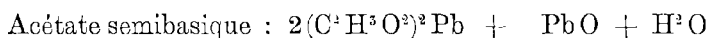
Une troisième portion, traitée par le nitrate d'argent, indiquerait les chlorures. Une quatrième, traitée par la solution de sulfate ferreux et l'acide sulfurique concentré, décèlerait l'acide nitrique. Les deux dernières altérations sont fréquentes.

On pourrait constater l'arsenic, dans la solution sulfurique, par le tube de Hager.

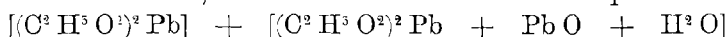
Usages. — On emploie quelquefois l'acétate plombique à l'intérieur, à la dose de 0,005—0,025—0,05 g., plusieurs fois par jour, dans la diarrhée, l'albuminurie, la tuberculose pulmonaire, les maladies de cœur, l'épilepsie, etc. Dose maxima : (ph. belge) 0,05 g. La pharmacopée germanique permet 0,1 g. en une fois et 0,5 g. en un jour. A l'extérieur, comme astringent et exsiccant. Son usage interne ne doit pas être prolongé pendant longtemps.

Acétates basiques de plomb.

On admet l'existence de quatre acétates basiques de plomb différents :



Le premier de ces acétates est probablement une combinaison, molécule à molécule, du sel neutre et du sel monobasique :

**Acétate basique de plomb en solution.**

Extrait de Saturne, sous-acétate de plomb liquide.

Liquor plumbi subacetici, extractum Saturni.

La solution d'acétate basique de plomb était connue de Geber (viii^e siècle). En 1760, Goulard l'introduisit dans la pratique médicale, sous le nom d'extrait de Saturne.

Sa préparation varie suivant les pharmacopées. La pharmacopée germanique la prépare de la façon suivante :

3 p. d'acétate plombique neutre sont mêlées intimement avec 1 p. de litharge pulvérisée ne renfermant pas de carbonate. On ajoute $\frac{1}{2}$ p. d'eau, puis on chauffe le mélange au bain-marie, dans un vase de porcelaine couvert, jusqu'à ce qu'il ait perdu sa couleur rouge et qu'il soit devenu entièrement blanc; alors on ajoute 9 $\frac{1}{2}$ p. d'eau distillée et on laisse digérer en vase couvert, jusqu'à solution presque complète. On filtre ensuite rapidement et l'on conserve dans des flacons à fermeture hermétique.

Le codex français prépare également le sous-acétate de plomb liquide, au moyen de 3 p. d'acétate neutre, de 1 p. d'oxyde plombique et de 7,5 p. d'eau. Le produit ainsi obtenu se compose essentiellement d'acétate de plomb semibasique : $2[(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{Pb}] + \text{PbO} + \text{H}^2\text{O}$, à côté d'un peu d'acétate monobasique : $(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{Pb} + \text{PbO} + \text{H}^2\text{O}$.

La pharmacopée belge (1854) emploie 2 p. d'acétate plombique pour 1 p. d'oxyde. La liqueur ainsi préparée contient surtout l'acétate basique : $(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{Pb} + \text{PbO} + \text{H}^2\text{O}$, dont la formation réclame 758 p. d'acétate neutre pour 223 p. d'oxyde. De plus, cette pharmacopée, comme le codex français, du reste, introduit dans un flacon le mélange de litharge et d'acétate en même temps que l'eau. Dans ces conditions, la réaction s'accomplit très lentement; elle réclame un assez grand nombre de jours; on filtre quand la coloration rose a disparu.

Propriétés. — La solution d'acétate basique de plomb est incolore, faiblement alcaline, transparente; elle possède une saveur douceâtre, métallique, astringente. Sa densité varie avec le mode de préparation. Abandonnée au contact de l'air, elle absorbe rapidement l'anhydride carbonique, en se troublant et en précipitant du carbonate plombique. Elle ne se trouble pas lorsqu'on la mélange avec de

l'alcool ou avec de l'eau exempte d'anhydride carbonique. Au contraire, l'eau commune y provoque l'apparition d'un trouble intense.

La solution d'acétate basique de plomb coagule la solution de gomme arabique, de même que celle des autres gommés et de différents mucilages végétaux; elle ne précipite pas la solution de dextrine.

Essai. — La solution d'acétate basique de plomb doit être entièrement incolore et posséder la pes. spéc. exigée. On doit rejeter un produit cuprifère. En grande quantité, le cuivre donnerait à la liqueur une faible coloration bleu verdâtre. On précipite la solution d'acétate par un égal volume d'acide sulfurique dilué; on filtre et l'on ajoute au liquide filtré du ferrocyanure potassique. Un précipité ou une coloration brun rouge indiquerait le cuivre. On peut, du reste, se débarrasser aisément de ce métal en faisant digérer la solution pendant un jour avec de fines rognures de plomb ou bien avec du plomb métallique, précipité par le zinc, d'une solution acide d'acétate plombique.

Usages. — A l'extérieur, sous la forme d'eau saturnine, d'eau de Goulard (Sous-acétate plomb. liq. : 20 p. — Alcool à 63 : 50 p. — Eau de pluie : 930 p.); de cérat de Saturne, etc.

Acétate cuivrique : $(\text{CH}_3\text{—CO.O})^2\text{Cu} + \text{H}^2\text{O}$.

Verdet cristallisé.

Cuprum aceticum, ærugo crystallisata.

Préparation. — On chauffe à l'ébullition 1 p. d'acétate cuivrique basique et 6 p. d'eau. puis on ajoute à la solution de l'acide acétique à 30 %, en quantité suffisante pour dissoudre entièrement le sel basique. On filtre la solution et on la place à cristalliser. Les cristaux sont recueillis, égouttés et desséchés à la température ordinaire entre des feuilles de papier à filtrer.

Propriétés. — L'acétate cuivrique neutre se présente sous forme de cristaux monocliniques, bleu vert foncé, d'une pes. spéc. de 1,914, qui s'effleurissent superficiellement à l'air, en se recouvrant d'une couche pulvérulente, bleue. Il est soluble dans 15 p. d'eau à la température ordinaire et dans 5 p. d'eau bouillante, et dans 15 ou 16 p. d'alcool. Sa solution possède une saveur nauséuse, métallique. Quand on le chauffe à 250°, il dégage un acide acétique cuprifère, en laissant un résidu d'acétate basique; vers 270°, il forme des vapeurs blanches d'acétate cuivreux : $(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{Cu}^2$, qui se condensent en flocons blancs. Au delà de 300°, il se décompose entièrement en donnant de l'acétone, de l'anhydride carbonique et différents autres gaz, et en laissant un résidu d'oxyde cuivreux, de cuivre et de charbon.

Lorsqu'on fait bouillir sa solution étendue, il se dégage de l'acide acétique et il se sépare peu à peu des aiguilles microscopiques, bleues, d'acétate cuivrique bibasique : $[(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{Cu} + 2\text{CuO} + 2\text{H}^2\text{O}]$, qui se transforme peu à peu en acide acétique et en oxyde cuivrique. Exposée au froid, la solution d'acétate cuivrique dépose de gros cris-

taux rhombiques de la formule : $(C^2 H^3 O^2)^2 Cu + 5 H^2 O$. Ces cristaux sont très instables.

Essai. — L'acétate cuivrique doit se dissoudre complètement dans un excès de carbonate ammonique et donner une solution d'un bleu foncé, qui ne doit pas déposer de précipité, même après un long repos — absence de sels de fer, d'aluminium, de calcium —.

La solution (1 : 20) d'acétate est acidulée par l'acide chlorhydrique, précipitée par le sulfide hydrique, puis filtrée. Le liquide filtré, additionné d'ammoniaque (il renferme déjà du sulfide hydrique), ne doit pas donner de précipité — absence de fer, de zinc —. On filtre de nouveau, on évapore le liquide filtré à siccité et l'on calcine légèrement. On ne doit pas obtenir de résidu — absence de sels magnésiques ou de sels alcalins —.

La solution d'acétate (1 : 20) ne doit pas donner de précipité par la solution nitrique de nitrate d'argent — absence de chlorures —, ni par la solution nitrique de nitrate barytique — absence de sulfates —. Elle ne doit pas être troublée par l'addition de 3 ou 4 vol. d'acide sulfurique dilué — absence de plomb —.

Usages. — On emploie l'acétate cuivrique, à l'extérieur, comme astringent léger, en pommades pour les yeux (0,1 g. pour 5 g. de corps gras); en injections (0,5—1 g. pour 100 g.). On l'a employé à l'intérieur, à la dose de 0,01—0,02—0,05 g., comme antisiphilitique et antispasmodique.

Il est usité dans les arts, pour l'impression des cotons et pour préparer le vert de Schweinfurt.

Acétates basiques de cuivre.

On connaît les acétates basiques suivants :

Acétate cuivrique semibasique : $2 [(C^2 H^3 O^2)^2 Cu] + CuO + 6 H^2 O$

Acétate cuivrique monobasique : $(C^2 H^3 O^2)^2 Cu + CuO + 6 H^2 O$

Acétate cuivrique bibasique : $(C^2 H^3 O^2)^2 Cu + 2 CuO + 2 H^2 O$

L'acétate semibasique est probablement constitué par une combinaison, molécule à molécule, d'acétate neutre et d'acétate monobasique : $[(C^2 H^3 O^2)^2 Cu] + [(C^2 H^3 O^2)^2 Cu + CuO + 6 H^2 O]$.

Acétate cuivrique basique

Verdet, bleu de Montpellier.

Cuprum subaceticum, cerugo.

Il en existe deux variétés : l'une bleue, qui se compose essentiellement d'acétate monobasique; l'autre verte, qui renferme un mélange d'acétate bibasique et d'acétate semibasique.

1° Verdet bleu.

Le verdet bleu ou verdet français est surtout préparé dans les environs de Montpellier. On abandonne le marc de raisin à lui-même, pendant quelques

jours; la fermentation acétique se produit bientôt aux dépens de l'alcool qu'il renferme. On introduit alors dans le liquide des lames de cuivre, recouvertes préalablement d'une couche de sous-acétate, puis desséchées; cette couche favorise l'attaque du cuivre et sa transformation en acétate basique. Après un certain temps, on enlève les lames de cuivre, puis on les râcle. On pétrit le verdet ainsi obtenu avec un peu d'eau et on le façonne en cubes ou en sphères, que l'on dessèche à l'air sec.

Ainsi préparé, le verdet constitue des fragments lourds, compacts, qui donnent une poudre cristalline bleue. Il est inodore et possède une saveur âcre, métallique. Lorsqu'on l'abandonne à l'air sec, il s'effleurit, en prenant superficiellement une couleur verte. Quand on agite le verdet pulvérisé avec de l'eau froide, il se gonfle d'abord, puis finit par se transformer peu à peu en une poudre bleue, cristalline, insoluble dans l'eau, d'acétate cuivrique bibasique; l'acétate semibasique reste en solution.

Essai. — Le verdet doit se dissoudre dans 4 p. d'acide sulfurique dilué; le résidu qu'il peut laisser ne doit pas dépasser 6%. Il doit également se dissoudre, à l'aide d'une légère digestion, dans un excès d'ammoniaque liquide. Le résidu pourrait se composer de résidus de mares, de fibres végétales, de cuivre métallique, d'argile, de chaux, de sulfates calcique et barytique, de talc, d'oxyde ferrique.

Usages. — Le verdet entre dans la composition de différents emplâtres, notamment dans celle du produit suivant :

Onguent *ægyptiac*. Miel escharotique, *Mel escharoticum*. *Unguentum ægyptiacum*, *Oxymel æruginis*. Sous-acétate de cuivre, 5 p. Acide acétique dilué, 7 p. Miel dépuré, 14 p. Faites bouillir le mélange dans une grande bassine de cuivre (à cause du boursoufflement qui peut se produire), jusqu'à ce qu'il soit devenu rouge et possède la consistance du miel. Sous l'influence de la chaleur, la glucose du miel réduit le sous-acétate cuivrique à l'état d'oxyde cuivreux anhydre.

Ce mellite ne se conserve pas longtemps en bon état.

2° Verdet vert.

On le nomme aussi : Verdet de Suède. Il est obtenu dans ce pays au moyen de plaques de cuivre, sur lesquelles on applique des fragments d'étoffes imbibées de vinaigre. On le prépare aussi à Grenoble, en arrosant des plaques de cuivre au moyen de vinaigre chauffé. Il se compose d'un mélange d'acétate bibasique et d'acétate semibasique; ce dernier peut lui être enlevé par macération dans l'eau froide.

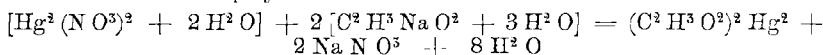
Ses propriétés sont très analogues à celles du produit précédent. L'essai s'opère comme pour ce dernier.

Il trouve un emploi dans l'impression des cotons, ainsi que pour la préparation du vert de Schweinfurt, qui est un acétate et métarsénite cuivrique de la formule suivante : $(C^2H^3O^2)^2 Cu + 3 Cu(AsO^2)^2$, ou bien : $\left. \begin{array}{l} C^2H^3O^2 \\ (AsO^2)^3 \end{array} \right\} Cu^3-$.

Acétate mercurieux, $(\text{CH}^3-\text{CO.O})^2 \text{Hg}^2$.*Hydrargyrum aceticum, hydrargyrum aceticum oxydulatum.*

Il se présente en cristaux foliacés, blancs, d'un éclat satiné, d'un toucher gras, inodores, d'une saveur faiblement métallique, solubles dans 330 p. d'eau, insolubles dans l'alcool et l'éther, que l'eau chaude décompose en acétate mercurique et mercure. Il se dissout entièrement dans l'acide acétique dilué et chauffé.

On le prépare en dissolvant 25 p. de nitrate mercurieux dans 200 g. d'eau à la faveur d'un peu d'acide nitrique, et en versant la solution ainsi obtenue dans une solution froide de 20 p. d'acétate sodique cristallisé dans 80 p. d'eau. On abandonne la liqueur au repos, dans un endroit frais et sombre; après 24 heures, on recueille sur un filtre le précipité qui s'est formé, on le lave, d'abord avec de petites quantités d'eau froide, puis avec de l'alcool; enfin, on le dessèche à l'obscurité et sans employer de chaleur artificielle :

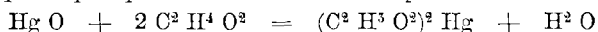


Essai. — L'acétate mercurieux doit être blanc, entièrement volatil par la chaleur. Il doit se dissoudre complètement dans l'acide acétique. Il ne doit pas renfermer de sels mercuriques, ce que l'on reconnaît en triturant 1 g. du produit avec 1 g. de chlorure sodique pur et 10 g. d'eau. On filtre et l'on traite le liquide filtré par le sulfide hydrique; il ne doit se former qu'un trouble brun, très léger, dû à des traces d'acétate mercurique qui se forment toujours, par la conservation, dans l'acétate mercurieux.

L'acétate mercurieux doit être conservé à l'abri de la lumière.

Il a été employé à l'intérieur et à l'extérieur, dans différentes maladies syphilitiques. Dose maxima : 0,1 g.; en un jour, 0,3 g.

L'acétate mercurique, *Hydrargyrum aceticum oxydulatum* : $(\text{CH}^3-\text{CO.O})^2 \text{Hg}$, se prépare par solution de 1 p. d'oxyde mercurique dans 2 p. d'acide acétique à 30 %. Il forme des cristaux tabulaires, brillants, solubles dans 4 p. d'eau, solubles également dans l'alcool et l'éther; sa solution dans ces deux derniers liquides précipite facilement du sel basique :



L'acétate mercurique a été employé aux mêmes usages que le chlorure mercurique. Dose maxima : 0,07 g.; en un jour, 0,2 g.

Composés de substitution halogénés de l'acide acétique.

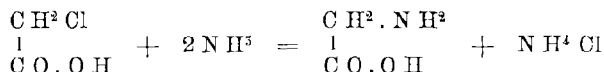
Un seul de ces composés a trouvé un emploi très restreint en médecine, c'est l'acide monochloracétique : $\text{CH}^2 \text{Cl}-\text{CO.OH}$. On l'obtient en faisant réagir, pendant de nombreuses heures, le chlore sur l'acide acétique. On distille ensuite, on sépare les portions volatiles entre 130 et 190° et on les rectifie en recueillant les produits qui se dégagent entre 180 et 188°. Par le refroidissement, le liquide obtenu se prend en une masse cristalline que l'on purifie par expression, distillation et par cristallisation du benzol bouillant.

L'acide monochloracétique forme une masse cristalline ou de gros prismes rhombiques, qui fondent à 62°, en donnant un liquide distillant à 185—187°. Lorsqu'on le chauffe, il dégage une odeur piquante. Il se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il agit sur la peau comme un caustique violent et provoque l'apparition d'ampoules. A chaud, l'ammoniaque le transforme en glycocolle. On a employé l'acide monochloracétique à l'extérieur, comme caustique.

Dérivés amidés de l'acide acétique.

Lorsqu'on remplace un atome d'hydrogène de l'acide acétique par le groupe :
 $\begin{array}{c} \text{C H}^2 \cdot \text{N H}^2 \\ | \\ \text{C O} \cdot \text{O H} \end{array}$ ou glycocolle. Celui-ci se

produit lorsqu'on traite par les acides minéraux ou les alcalis, différentes substances animales, telles que la gélatine des os, l'acide hippurique de l'urine des herbivores et l'acide glycocholique de la bile. On l'obtient artificiellement en chauffant de l'acide monochloracétique avec de l'ammoniaque aqueuse ou alcoolique :



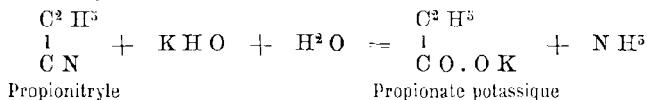
L'acide amido-acétique forme des cristaux monocliniques, incolores, d'une saveur douce, solubles dans 4—5 p. d'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Lorsque, dans l'acide amido-acétique, on remplace un atome d'hydrogène du groupe amidé par le méthyle : C H^3 , il se forme de l'acide méthylamidoacétique :
 $\begin{array}{c} \text{C H}^2 \cdot \text{N H} (\text{C H}^3) \\ | \\ \text{C O} \cdot \text{O H} \end{array}$, ou sarkosine ou méthylglycocolle. C'est un produit de décomposition que l'on obtient lorsqu'on fait bouillir la créatine ou la caféine avec de l'eau de baryte. On peut le préparer artificiellement en faisant réagir la méthylamine sur l'acide chloracétique.

A l'acide méthylamidoacétique, se rattache aussi le triméthylglycocolle ou bêtaïne :
 $\begin{array}{c} \text{C H}^2 \cdot \text{N} (\text{C H}^3)^3 \\ | \\ \text{C O} - \text{O} \end{array}$, que l'on rencontre dans la betterave (*Beta vulgaris*) et dans la mélasse. On peut l'obtenir en chauffant l'acide monochloracétique avec la triméthylamine. C'est un corps cristallin qui possède les propriétés d'une base, et forme un chlorure cristallisé.

Acide propionique : $\text{C}^3 \text{H}^6 \text{O}^2$ ou $\text{C H}^3 - \text{C H}^2 - \text{C O} \cdot \text{O H}$. Il existe à l'état naturel dans les fruits du *Gingko biloba*, dans les fleurs de *Achillea millefolium*, dans le guano. Il se produit dans différentes fermentations, notamment dans celle du lactate calcique, et lorsqu'on fait réagir sur le sucre une solution concentrée d'hydrate potassique ou bien encore lorsqu'on chauffe l'acide lactique avec l'acide iodhydrique, etc., etc.

On le prépare en oxydant l'alcool propylique normal : $\text{C}^3 \text{H}^7 \cdot \text{O H}$, extrait de l'huile de fusel, ou bien encore en faisant bouillir le propionitryle (cyanure d'éthyle) avec une solution alcoolique diluée de potasse jusqu'à ce que tout dégagement d'ammoniaque ait cessé. On distille ensuite le liquide avec de l'acide sulfurique :



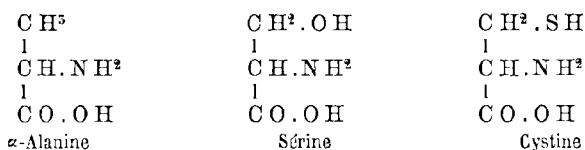
Propriétés. — L'acide propionique est un liquide incolore, d'une odeur et d'une saveur analogues à celles de l'acide acétique. Il possède une pes. spéc. de 0,996 à 19°. Il entre en ébullition à 140,7°; il est soluble dans l'eau; il en est de même des sels qu'il forme; il donne les mêmes réactions que l'acide acétique avec le chlorure ferrique et l'anhydride arsénieux. On peut substituer

1 atome d'hydrogène de l'acide propionique à 1 atome d'un élément halogène, et suivant la place occupée par l'atome substitué on obtient deux séries différentes de composés, suivant que la substitution porte sur 1 atome d'hydrogène voisin du groupe carboxyle, ou sur 1 atome de l'extrémité opposée de la chaîne :



L'ammoniaque, avec le concours de la chaleur, transforme les combinaisons halogénées de la série α en acide amido-propionique $\text{C H}^3\text{—CH} . (\text{N H}^2)\text{—C O . O H}$ (α -alanine).

A l'acide amido-propionique, se rattachent la sérine et la cystine; la première est l'oxyalanine ou acide oxyamido-propionique; la seconde est la thioalanine ou acide thioamido-propionique :



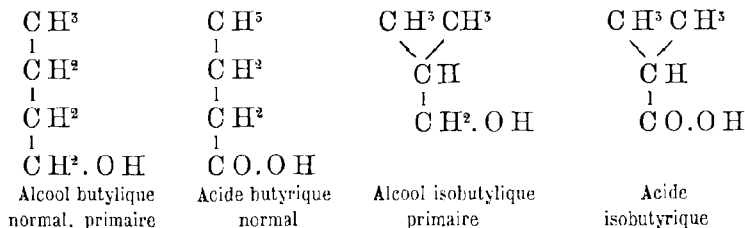
La sérine se produit (à côté de la leucine, de la tyrosine, etc.), quand on fait réagir l'acide sulfurique dilué sur le mucilage que l'on obtient en faisant bouillir la soie brute avec l'eau (séricine).

La cystine se rencontre parfois dans le foie, les reins, le sédiment de l'urine, ainsi que dans les calculs des reins et de la vessie. Elle forme de petites tables hexagonales, microscopiques, à peine solubles dans l'eau, tout à fait insolubles dans l'alcool.

La cystine se distingue de l'acide urique, qui présente un aspect analogue sous le microscope, en ce qu'elle ne donne pas la réaction de la murexide. De plus, la cystine, traitée par la solution bouillante d'hydrate potassique, donne du sulfure potassique, reconnaissable à son action sur les sels de plomb et sur le nitroprussiate sodique.

Acide butyrique, $\text{C}^3 \text{H}^7\text{—C O . O H}$.

On connaît deux acides isomères de cette formule : ils répondent aux deux alcools butyliques primaires :



Acide butyrique normal, $\text{CH}^3\text{—CH}^2\text{—CH}^2\text{—CO.OH}$.

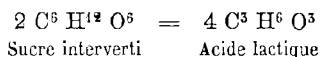
Acide butyrique de fermentation.

Acidum butyricum.

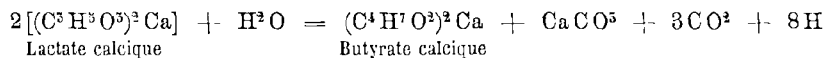
Cet acide a été découvert en 1814, dans le beurre, par Chevreul. Il existe soit à l'état libre, soit à l'état combiné, dans différentes sécrétions animales, dans les fruits anciens du *Sapindus saponaria*, du *Tamarindus indica*, du *Gingko biloba*, dans le tabac, dans les fleurs de l'*Anthemis nobilis*, de l'*Arnica montana*, etc. On le rencontre à l'état d'éther butyrique dans le beurre; comme éther hexylique, dans l'essence de *Heracleum gigunteum*, et comme éther octylique, dans l'essence du *Pastinaca sativa*. L'acide butyrique existe enfin dans les produits de l'oxydation et de la putréfaction des substances albuminoïdes et dans ceux de la fermentation butyrique du sucre.

Préparation. — On peut produire l'acide butyrique normal par oxydation de l'alcool butylique normal, ou en faisant bouillir le butyronitryle (cyanure de propyle) : $\text{C}^3\text{H}^7\text{—CN}$, avec de l'hydrate potassique; mais, généralement, on le prépare de la façon suivante :

On dissout 1000 g. de sucre de canne dans 4 à 5 litres d'eau bouillante, on ajoute 5 g. d'acide tartrique et l'on abandonne pendant quelques jours au repos. Après ce temps, le sucre de canne est transformé en sucre interverti. On ajoute alors à la solution 30 g. de fromage putréfié, délayé dans 1000 g. de lait aigre, écrémé, puis 500 g. de craie précipitée, et l'on expose le mélange à une température de 30—35°. On agite souvent. Sous l'influence du ferment contenu dans le fromage, le sucre interverti se transforme en acide lactique, qui, avec le carbonate calcique, donne du lactate calcique :



Cette transformation réclame 8—15 jours pour s'opérer. Après ce temps, la masse constitue un mélange épais de lactate calcique. On abandonne celui-ci, pendant un certain temps encore, en contact avec le ferment, à la température de 35°; la masse redevient graduellement plus liquide; il se dégage de l'anhydride carbonique et de l'hydrogène, et le lactate calcique se transforme en butyrate :



On transforme le butyrate calcique en butyrate sodique, par addition de carbonate sodique (environ 1300 g. de carbonate sodique cristallisé, pour 1000 g. de sucre employés). Le butyrate sodique est ensuite traité par l'acide sulfurique modérément dilué; l'acide butyrique se sépare sous forme d'un liquide oléagineux, que l'on déshydrate au moyen du chlorure calcique et que l'on purifie ensuite par la distillation fractionnée.

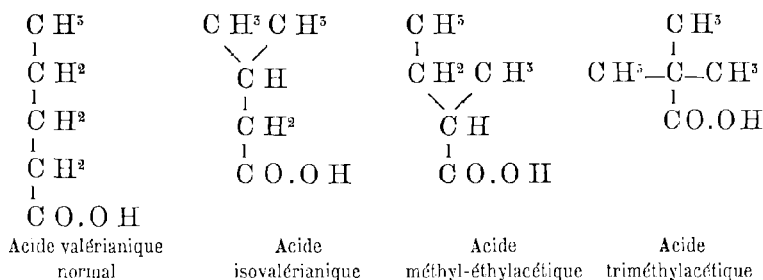
Propriétés. — L'acide butyrique normal est un liquide incolore, caustique, d'une odeur rance, désagréable, qui possède une pes. spéc. de 0,958 à 14°, et entre en ébullition à 163°. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il forme des sels qui sont solubles dans l'eau, à l'exception du butyrate d'argent et du butyrate mercureux.

L'éther éthylique de l'acide butyrique normal est employé comme essence artificielle d'ananas.

L'acide isobutyrique : $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CH}_2\text{—CO.OH}$, se rencontre dans les fruits du *Siliqua dulcis* et dans les fleurs de l'*Arnica montana*; il existe, à l'état de glycéride, dans l'huile de croton.

Acides valérianiques, $\text{C}^4\text{H}^9\text{—CO.OH}$.

Les quatre acides que la théorie fait prévoir existent et sont connus; ils répondent aux quatre alcools primaires : $\text{C}^5\text{H}^{12}\text{O}$:



Acide valérianique normal. C'est un liquide d'une odeur d'acide butyrique, qui entre en ébullition à 184—185°. Sa pes. spéc. est de 0,9577, à 0°.

Acide isovalérianique : $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO.OH}$. Il est assez répandu dans la nature. C'est un liquide incolore, d'une odeur désagréable, entrant en ébullition à 175° et possédant une pes. spéc. de 0,9309 à 17,5°. Il forme un hydrate avec l'eau : $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CH—CH}_2\text{—CO.OH} + \text{H}_2\text{O}$.

L'acide méthyl-éthylacétique : $\text{CH}_3\text{—}\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CH—CO.OH}$, est un liquide incolore, d'une odeur de valériane, qui entre en ébullition à 173—175° et possède, à 17°, une pes. spéc. de 0,9405.

Acide valérianique officinal.

Acidum valerianicum officinale.

L'acide valérianique officinal, obtenu de la racine de valériane ou par oxydation de l'alcool amylique, est un mélange d'acide isovalérianique (optiquement inactif) : $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{CH—CH}_2\text{—CO.OH}$, avec de plus ou moins grandes quantités d'une modification de l'acide méthyl-éthylacétique : $\begin{matrix} \text{CH}_3 & \text{—} & \text{CH}_2 \\ \diagdown & & / \\ & \text{C} \\ \diagup & & \diagdown \\ \text{CH}_3 & & \end{matrix} \text{CH—CO.OH}$, déviant la lumière polarisée vers la droite. Tous les acides naturels semblent posséder une constitution analogue.

Historique. — L'acide valérianique officinal a été découvert, en 1817, par Chevreul, dans l'huile de dauphin et de phoque et désigné d'abord sous le nom d'acide delphinique et d'acide phocéique. Pentz (1829) et Grote (1831) reconnurent sa présence dans la racine de valériane.

Sa préparation au moyen de l'alcool amylique a été découverte en même temps par Dumas, Stas et Cahours (1843).

État naturel. — L'acide valérianique libre se rencontre dans la sueur et dans quelques autres sécrétions animales; il existe, à l'état de glycéride, dans l'huile que l'on retire des dauphins et d'autres animaux marins. Dans le règne végétal, on le rencontre, à l'état de glycéride, dans l'huile de croton; enfin, beaucoup de plantes contiennent de l'acide valérianique à l'état d'éthers composés; ces derniers se décomposent facilement par distillation avec la vapeur d'eau, en fournissant de l'acide valérianique libre. Les racines de la valériane, de l'angélique, les baies et l'écorce du *Viburnum opulus*, les fleurs de la cammomille romaine et du houblon, les fruits du *Gingko biloba*, etc., etc., donnent, à la distillation, de l'acide valérianique.

L'acide valérianique se produit aussi par l'oxydation de différentes substances grasses, gélatineuses ou albuminoïdes, ainsi que par fusion de ces substances avec de l'hydrate potassique.

Préparation. — 1^o Au moyen de la racine. Acide valérianique naturel. *Acidum valerianicum e radice.* On place en digestion 10 kilogrammes de racines de valériane découpées avec 50 litres d'eau et 30 g. d'acide phosphorique à 1,120 de pes. spéc. Après 12 heures de contact, on distille à feu nu, 15—16 litres de liquide et on les reçoit dans un récipient florentin; on sépare l'acide surnageant, puis on reverse l'eau aromatique dans la cornue, et on en distille de nouveau 15—16 litres; la racine est alors suffisamment épuisée.

L'acide valérianique décanté est saturé sans excès par le carbonate sodique cristallisé (pour 10 kilogrammes de racines, 125—150 g. environ de carbonate sodique suffisent). On évapore à siccité la solution de valérianate sodique, puis on introduit le produit desséché dans une cornue tubulée, à laquelle fait suite un réfrigérant; on y ajoute pour 6 p. de sel desséché, 5 p. d'acide sulfurique concentré, préalablement dilués d'un même poids d'eau; on laisse en contact pendant un jour, puis on distille au bain de sable. L'opération est terminée, lorsqu'il ne passe plus de gouttelettes oléagineuses à la distillation. Par le repos, le liquide distillé se sépare en 2 couches limpides; on sépare la couche supérieure, qui se compose d'acide valérianique monohydraté: $C^5H^{10}O^2 + H^2O$.

Si l'on voulait obtenir l'acide anhydre, on ajouterait à l'acide hydraté du chlorure calcique fondu, puis on le rectifierait en recueillant les produits qui passent entre 174 et 176°.

Le liquide aqueux, que surnage l'acide monohydraté, renferme encore 4—5 % d'acide valérianique que l'on peut retirer en sursaturant par le carbonate sodique, puis en évaporant à siccité.

L'acide valérianique naturel, ainsi que nous l'avons dit, se compose essentiellement d'acide isovalérianique et de quantités variables d'acide méthyléthylacétique, déviant la lumière à droite; il contient en outre de petites quantités d'acides formique, acétique et capronique.

2° Au moyen de l'alcool amylique de fermentation, acide valérianique artificiel, *Acidum valerianicum ex alcoholo paratum*. — On introduit dans une cornue munie d'un réfrigérant ascendant 5 p. de dichromate potassique pulvérisé et 4 p. d'eau, puis on ajoute, par petites portions, un mélange refroidi de 1 p. d'alcool amylique de fermentation (point d'ébullition 129—131°), et de 4 p. d'acide sulfurique concentré. Il se produit une réaction vive, à l'intérieur de la cornue; lorsqu'elle a cessé, on chauffe la cornue à l'ébullition, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus du réfrigérant de vapeurs d'aldéhyde isoamylique : $C^5H^{10}O$, d'une odeur suffocante. La cornue est alors redressée de façon à ce que le réfrigérant se dirige vers le bas et l'on distille l'acide valérianique qui s'est formé. On sature par le carbonate sodique le liquide distillé; on enlève l'éther isoamylique-isovalérianique : $C^4H^7 - CO.O C^5H^{11}$, qui surnage la solution de valérianate sodique, on évapore cette dernière à siccité et l'on retire l'acide valérianique de la façon indiquée ci-dessus.

Propriétés. — L'acide valérianique est un liquide oléagineux, incolore, possédant l'odeur caractéristique de la racine de valériane et une saveur acide brûlante. Lorsqu'il est entièrement anhydre, il possède une pes. spéc. de 0,938 à 15°, et entre en ébullition à 175°; cet acide portait autrefois le nom d'acide valérianique monohydraté. L'acide valérianique officinal est l'acide de la formule : $C^5H^{10}O^2 + H^2O$ (autrefois nommé acide trihydraté); sa pes. spéc. à 15° est de 0,945.

Ordinairement, l'acide valérianique artificiel renferme moins d'acide méthyl-éthylacétique que l'acide retiré de la racine de valériane; la raison en est que l'acide méthyl-éthylacétique se décompose facilement pendant l'oxydation en dégageant de l'anhydride carbonique. La plus grande partie des deux acides se compose d'acide isovalérianique. L'acide artificiel ne renferme pas d'acides formique, acétique et capronique.

L'acide valérianique anhydre se dissout dans 30 p. d'eau; l'acide monohydraté, dans 26,5 p. du même liquide; il est facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Essai. — L'acide valérianique officinal doit être incolore et entièrement volatil; il doit posséder la pes. spéc. réclamée. L'acide monohydraté, agité avec 25 g. d'eau à 15°, donne une solution laiteuse trouble, qui s'éclaircit entièrement par une nouvelle addition de 3 g. d'eau. Un contenu en eau, en alcool, en acides acétique et butyrique, augmenterait sa solubilité; un contenu en aldéhyde isoamylique, en éther isovalérianique isoamylique, en acide capronique, la diminuerait.

L'acide valérianique donne une solution limpide avec l'alcool et l'éther — absence de sels —. Quand on le neutralise par l'ammoniaque, il doit rester limpide ou ne donner qu'un très léger trouble — absence d'aldéhyde isoamylique, d'éther isoamylique isovalérianique.

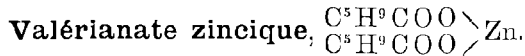
La solution aqueuse de l'acide valérianique ne doit donner de précipité ni par le chlorure barytique — absence d'acide sulfurique —, ni par le nitrate d'argent — absence d'acide chlorhydrique —.

Pour constater la présence d'acide acétique, on neutralise exactement la solution aqueuse d'acide valérianique par l'ammoniaque, puis on y ajoute, goutte à goutte, une solution diluée de chlorure ferrique, jusqu'à cessation de précipité; le liquide qui surnage le précipité doit être incolore; il posséderait une couleur

rouge sang, si l'acide valérianique renfermait des acides acétique ou formique.

On peut encore constater l'acide acétique et l'acide butyrique de la façon suivante : on agite fortement 5 g. d'acide valérianique avec 20 g. d'eau distillée, et l'on filtre la solution obtenue à travers un filtre mouillé; on neutralise par l'ammoniaque le liquide filtré, puis on y ajoute de la solution nitrique de nitrate d'argent, jusqu'à cessation de précipité. Le précipité est recueilli, lavé plusieurs fois, à l'abri de la lumière, au moyen de petites quantités d'eau, pressé entre des feuilles de papier à filtrer et desséché sur l'acide sulfurique. On en pèse alors exactement une partie que l'on calcine avec précaution dans un creuset de porcelaine. Enfin, on pèse le résidu qui se compose d'argent métallique. Le valérianate d'argent pur abandonne par incinération 51,67 % d'argent métallique. Lorsque le produit renferme des acides butyrique ou acétique, ces derniers, plus solubles, passent dans l'eau avec laquelle on agite l'acide valérianique soumis à l'essai, et ils donnent à la calcination une quantité plus considérable d'argent métallique. Le butyrate d'argent en donne 55,38 % et l'acétate, 64,67 %.

Usages.—L'acide valérianique sert à la préparation des valérianates.



Zincum valerianicum.

Le valérianate de zinc forme de petites écailles cristallines, macrées, d'une odeur faible d'acide valérianique, d'une saveur douceâtre, astringente; il est soluble dans 90 p. d'eau froide; il est moins soluble dans l'eau chaude; c'est pour cette raison que la solution saturée à froid, précipite lorsqu'on la chauffe à 50—60°. Lorsqu'on fait bouillir la solution aqueuse, il s'en sépare un sel basique. Le valérianate de zinc se dissout dans 40 p. d'alcool concentré.

Préparation. — On dissout 30 p. de sulfate zincique cristallisé dans 5 fois leur poids d'eau bouillante et l'on ajoute la solution ainsi obtenue à une solution également bouillante de 33 p. de carbonate sodique cristallisé, dans 5 fois leur poids d'eau; on laisse déposer pendant quelques heures; on recueille le carbonate basique qui s'est précipité, on le lave soigneusement, puis on l'introduit dans 26 p. d'acide valérianique médicinal pur, diluées de 1000 p. d'eau distillée bouillante.

On évapore au bain-marie, en enlevant, au fur et à mesure, les amas de cristaux qui se forment à la surface du liquide, et on étend ces cristaux sur des assiettes pour les faire sécher. Les dernières parties de la liqueur sont évaporées à siccité; la masse pulvérulente ainsi obtenue peut être ajoutée aux premiers cristaux recueillis.

Quand on dissout le valérianate de zinc dans un mélange de 2 p. d'alcool et de 1 p. d'eau, et que l'on fait cristalliser à une température ne dépassant pas 60° ou 70°, on obtient un valérianate de zinc contenant 2 molécules d'eau. Lorsqu'on fait cristalliser la solution aqueuse de valérianate de zinc à la température ordinaire, on obtient un produit, en apparence très semblable au précédent, mais qui renferme 12 molécules ou 44,7 % d'eau de cristallisation. Introduit dans de l'eau bouillante, ce sel se transforme en valérianate anhydre. Le valérianate à 12 molécules est le produit officinal du codex français.

Essai. — En raison de la falsification facile du sel anhydre par du sel à 12

molécules, il est indispensable de doser la quantité de zinc contenue dans le produit. A cet effet, on place 1 g. de valérianate dans un creuset en porcelaine; on le mouille fortement d'acide nitrique, on le dessèche à une douce chaleur; on le mouille de nouveau du même acide, on le dessèche une seconde fois, puis enfin on le calcine. Le résidu de la calcination, qui est de l'oxyde de zinc, est pesé après refroidissement; il ne doit pas être inférieur à 0,29 g. (exactement 0,304 g.). Le sel à 2 molécules laisserait un résidu de 26,7 % et le sel à 12 molécules, un résidu de 16,7 %. Si le produit renfermait du sel basique, du butyrate de zinc : $([C^4H^7O^2]^2Zn - 33,9\% \cdot ZnO)$, ou de l'acétate : $([C^2H^3O^2]^2Zn - 44,3\% \cdot ZnO)$, on obtiendrait un résidu d'oxyde beaucoup plus considérable.

On traite par l'acide nitrique afin de transformer en nitrate le valérianate zincique, qui se volatiliserait déjà à la température de 250°.

0,5 g. du produit sont traités par 5 c.c. d'ammoniaque liquide à 10 %; la solution doit être complète — absence de sels calciques, de sels métalliques —. Une partie de cette solution est traitée par la solution de chlorure calcique; un précipité décèlerait les acides oxalique et tartrique. Une autre partie, traitée par le phosphate sodique, ne doit pas donner de précipité — absence de magnésium —. Une troisième partie de la solution ammoniacale, saturée par le sulfide hydrique, doit donner un précipité blanc pur, nullement coloré — absence de métaux étrangers —. Enfin, la solution que l'on a filtrée pour en séparer le sulfure de zinc, ne doit pas laisser de résidu, lorsqu'on l'évapore à siccité et que l'on calcine légèrement le résidu — absence de sels alcalins —.

On agite 0,5 g. du produit avec de l'eau bouillante et l'on filtre; une partie du liquide filtré est traitée par 1 goutte de solution de chlorure ferrique; on filtre; le liquide filtré ne doit pas être coloré en rouge — absence d'acétate —. Une seconde partie de la liqueur ne doit pas donner de trouble, lorsqu'on la traite par 1 goutte de solution de chlorure barytique — absence de sulfate —.

Pour découvrir le butyrate de zinc, on mélange une solution concentrée du valérianate de zinc suspect avec une solution concentrée et froide d'acétate cuivrique. En présence de butyrate, il se forme immédiatement un trouble ou un précipité bleu. On peut aussi distiller dans une petite cornue un mélange de 4 g. de valérianate, 6 g. d'acide sulfurique concentré et 6 g. d'eau.

Le liquide distillé, traité par la solution saturée d'acétate cuivrique, donne un précipité bleu de butyrate cuivrique. L'acide valérianique pur ne donne pas de trouble, mais, par agitation, il se forme des gouttes huileuses vertes.

Usages. — On emploie le valérianate de zinc dans différentes maladies nerveuses, à la dose de 0,03—0,06—0,1 g., plusieurs fois par jour, en poudres ou en pilules. Dose maxima (pharm. germ.) : 0,06 g.; en un jour, 0,3 g. Suivant Hager, ces quantités peuvent être élevées à 0,1 g. en une fois et 0,5 g. en un jour.

Valérianate bismuthique.

Valérianate bismuthique basique.

Bismuthum valerianicum.

Le valérianate bismuthique est une poudre blanche, lourde, d'une odeur d'acide valérianique, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides.

On le prépare en triturant 105 g. de sous-nitrate bismuthique avec un peu d'eau distillée, de façon à obtenir une pâte liquide; on ajoute ensuite une solution de 30 g. d'acide valérianique et de 40 g. de carbonate sodique cristallisé dans

100 g. d'eau distillée. On laisse en digestion pendant une heure, à une température modérée, en agitant souvent, puis on rassemble le précipité, on le lave à l'eau froide et on le dessèche à la température ordinaire.

Ce procédé de préparation est celui de la première édition de la pharmacopée germanique. Le valérianate bismuthique ne répond pas à une formule déterminée; il renferme des quantités de bismuth et d'acide valérianique, variables avec le mode de préparation. Il contient environ 75 % d'oxyde bismuthique : Bi^2O^3 .

Essai. — La solution nitrique ne doit se troubler, ni par 1 goutte de solution de nitrate d'argent — absence de chlorures —, ni par quelques gouttes de solution de nitrate barytique — absence de sulfates —.

On fait bouillir une petite quantité du produit avec de l'eau et l'on filtre; le liquide filtré ne doit pas laisser de résidu par évaporation — absence de sels sodiques —.

On agite un peu du produit avec de l'eau, on ajoute un égal volume d'acide sulfurique concentré, puis on fait arriver à la surface du mélange une solution de sulfate ferreux. Il ne doit se former qu'une très faible zone brune à la limite des 2 couches.

On détermine le contenu en bismuth par la calcination, après avoir mouillé d'acide nitrique. 1 g. du produit doit donner un résidu d'oxyde bismuthique de 0,78—0,79 g.

Usages. — A la dose de 0,05—0,1 g., plusieurs fois par jour, dans différentes maladies nerveuses.

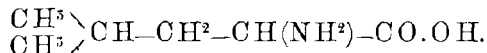
Acide capronique : $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^2$. Huit isomères sont possibles; plusieurs d'entre eux sont connus.

Acide capronique normal : $\text{CH}^3 \cdot (\text{CH}^2)^4 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$. Il existe dans l'acide acétique empyreumatique brut et dans les fleurs du *Satyrium hircinum*. Il existe à l'état de glycérine dans le beurre, dans l'huile de coco, etc.; on l'a également rencontré dans les fruits du *Gingko biloba* et dans les racines de l'*Arnica montana*. Il se produit en quantités notables dans la fermentation butyrique du sucre, dans la putréfaction et l'oxydation des substances albuminoïdes, dans l'oxydation des graisses, etc. Sa pes. spéc. est de 0,945 à 0°. Point d'ébullition : 205°.

Acide isocapronique : $\begin{matrix} \text{CH}^3 \\ \text{CH}^3 \end{matrix} \setminus \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CO} \cdot \text{OH}$. Pes. spéc., à 15° . 0,931. Point d'ébullition : 199—200°.

Leucine, $\text{C}^6\text{H}^{11}(\text{NH}^2)\text{O}^2$.

La leucine est l'acide amido-isocapronique (α -amido-isocapronique), c'est-à-dire qu'on doit la considérer comme de l'acide isocapronique, dans lequel un atome d'hydrogène a été remplacé par le groupe : NH^2 :



La leucine se trouve à l'état normal ou à l'état pathologique dans le foie, la rate, le pancréas, etc.; elle existe aussi dans la pomme de terre, dans les germes de la vesce, dans la levure et dans le suc du *Chenopodium album*. L'urine pathologique en renferme parfois.

La leucine est l'un des produits caractéristiques que fournissent les substances albuminoïdes, lorsqu'elles se putréfient ou lorsqu'elles

sont soumises à l'action du ferment pancréatique, des alcalis ou des acides dilués.



Fig. 28.

Acide œnanthylrique : $C^7H^{14}O^2$. L'acide normal se produit par l'oxydation de différents corps gras, notamment de l'huile de ricin, ainsi que lorsqu'on oxyde l'acide oléique par l'acide nitrique. Point d'ébullition : 222—223°. Pes. spéc. : 0,9345 à 0°.

Acide caprylique : $C^8H^{16}O^2$. L'acide normal existe à l'état libre dans la sueur. A l'état d'éther, on le rencontre dans l'huile de vin et dans l'huile de fusel retirée de l'eau-de-vie de betteraves, de grains et de maïs. Enfin, on le trouve à l'état de glycéride dans le beurre de chèvre et de vache, dans l'huile de coco, etc. C'est un liquide incolore d'une odeur de sueur. Point d'ébullition : 233—235°. Pes. spéc. : 0,914 à 20°.

Acide nonylique : $C^9H^{18}O^2$ (acide pélargonique). L'acide normal se rencontre à l'état d'éther composé dans l'essence de *Pelargonium roseum*, qui sert à falsifier l'essence de rose. Il se forme par oxydation de l'acide oléique et par oxydation de l'acétone méthyl-nonylique que renferme l'essence de rue; enfin, on peut le retirer de l'huile de fusel des mélasses de betteraves, etc. Il est solide jusqu'à la température de 12—12,5°, entre en ébullition à 253—254° et possède une pes. spéc. de 0,9065 à 17,5°.

Acide caprique : $C^{10}H^{20}O^2$. Il existe à l'état de glycéride dans le beurre, l'huile de coco et dans d'autres corps gras d'origine animale ou végétale; enfin, dans la plupart des huiles de fusel, surtout dans l'huile de vin. Point de fusion : 29,5°. Point d'ébullition : 268—270°.

Acide laurique : $C^{12}H^{24}O^2$. Il existe à l'état de glycéride dans l'huile de laurier (laurostéarine), dans la fève de Pichurim, dans l'huile de coco, dans le beurre, dans la graisse d'os, etc. L'acide laurique est une masse solide,

(*) La figure 28 (d'après Neubauer et Vogel) représente, dans la moitié gauche, des cristaux de leucine *l. l.*, dans la moitié droite, des cristaux de tyrosine *ty. ty.* (voyez l'article : tyrosine). Les cristaux de leucine de la partie inférieure de la figure sont impurs, tels qu'on les rencontre parfois dans l'urine; les cristaux tabulaires de la partie supérieure sont purs et présentent l'aspect caractéristique de la leucine.

blanche, qui cristallise en écailles; il entre en fusion à 43,5° et en ébullition à 225,5° (sous une pression de 100 millimètres). Pes. spéc. : 0,833 à 20°.

Acide myristique : $C^{14}H^{28}O^2$. Il existe à l'état de liberté dans la noix muscade et dans l'essence que l'on obtient en distillant, à la vapeur d'eau, le rhizome d'iris. A l'état de glycéride (myristicine), il constitue la plus grande partie du beurre de muscade. On le trouve encore sous ce même état, dans l'huile de coco, dans le beurre, etc. Point de fusion : 53,8°. Point d'ébullition : 248°.

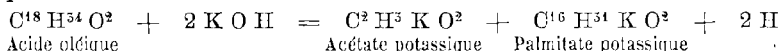
Acide palmitique, $C^{16}H^{32}O^2$.

L'acide palmitique existe à l'état de glycéride (tripalmitine) dans presque toutes les graisses animales et végétales, surtout dans les graisses solides. L'huile retirée des fruits de l'*Elæis guineensis*, l'huile de palme, en renferme de très grandes quantités, ainsi que la cire du Japon, produite par le *Rhus succedanea*. A l'état d'éther cétylique : $C^{18}H^{34}-CO.O C^{16}H^{32}$, il constitue la plus grande partie du blanc de baleine; il existe dans le miel d'abeilles à l'état d'éther mélissylique : $C^{15}H^{31}-CO.O C^{16}H^{32}$.

On obtient l'acide palmitique en saponifiant le blanc de baleine par la soude :
 $C^{16}H^{32}-CO.O C^{16}H^{32} + 2 Na OH = 2 C^{16}H^{32}-CO.O Na + 4 H$
 Palmitate sodique Palmitate sodique

Le palmitate sodique est ensuite décomposé par l'acide chlorhydrique.

On peut aussi l'obtenir en fondant l'acide oléique avec de l'hydrate potassique :



L'acide palmitique, cristallisé de l'alcool, se présente sous forme d'aiguilles, entrant en fusion à 62°; l'acide obtenu par fusion est une masse possédant l'éclat de l'asbeste et une texture écailleuse. L'acide palmitique est insoluble dans l'eau; il est soluble dans l'alcool bouillant, l'éther et l'acide acétique. Il distille, à l'abri de l'air, vers 390°, sans se décomposer. Les sels alcalins de l'acide palmitique sont solubles dans l'eau; les autres sels sont insolubles dans ce liquide.

L'acide margarique : $C^{17}H^{34}O^2$, n'existe pas dans les graisses, ainsi qu'on l'avait cru jusqu'à présent; c'est un produit artificiel que l'on obtient en faisant bouillir le cyanure de cétyle : $C^{16}H^{32}-CN$, avec de l'hydrate potassique. C'est une masse blanche, cristalline, entrant en fusion à 60° environ.

Acide stéarique, $C^{18}H^{36}O^2$.

L'acide stéarique se rencontre à l'état libre dans la coque du Levant; à l'état de glycéride (tristéarine), dans la plupart des graisses animales et végétales, notamment dans les graisses de consistance solide, dans les suifs.

L'acide stéarique, mélangé d'acide palmitique, constitue presque entièrement la masse qui sert à la confection des bougies stéariques.

Pour préparer l'acide stéarique, on saponifie le suif, au moyen de la chaux ou de l'acide sulfurique (voyez page 505). On obtient de cette façon un mélange d'acides stéarique, palmitique et oléique, que l'on débarrasse, par pression à la température de 30—40°, de l'acide oléique liquide qu'il renferme. Cette masse sert à la préparation des bougies stéariques. Pour en retirer l'acide stéarique pur, on la dissout dans l'alcool et l'on précipite partiellement la solution par l'acétate barytique en solution alcoolique. Le précipité se compose essentielle-

son invention aux Gaulois, qui en faisaient usage pour se lisser les cheveux et le préparaient, dit-il, au moyen de suif et de cendres de bois (*fit ex sebo et cinere*). Dès le VIII^e siècle, des savonneries existaient en Espagne et en Italie; on n'en connaît en France que depuis le XII^e siècle.

Préparation. — Savons durs. Jusqu'au commencement de ce siècle, on ne fabriquait les savons, notamment ceux de Marseille, qu'avec de l'huile d'olive; actuellement on emploie des mélanges d'huile d'olive avec des huiles d'œillette, de sésame, d'arachis, de palme. Les huiles de chènevis, de lin, de colza, de navette, entrent surtout dans la composition des savons mous. On fabrique aussi des savons avec le suif, l'huile de coco, etc.

On prépare les savons durs par deux méthodes. Dans la première, on précipite le savon de sa solution par l'eau salée; on obtient ainsi des savons dits lavés sur lessive ou sur gras. Dans le second procédé, le corps gras et l'alcali nécessaire pour le saponifier, sont ajoutés successivement et le savon est livré à la consommation, sans être séparé de la glycérine ni des impuretés des matières premières.

Les opérations se font dans des chaudières en maçonnerie, en fonte ou en fer battu, d'une capacité de 100—300 hectolitres, que l'on chauffe ordinairement à la vapeur. On obtient les lessives caustiques en traitant le carbonate sodique du commerce par l'hydrate calcique. Pour la fabrication des savons mous, on se sert de potasse préparée de la même façon, au moyen du carbonate potassique du commerce.

Empâtage. C'est le premier degré d'union des matières grasses avec la lessive; on introduit les corps gras dans une lessive bouillante, à 10° Beaumé (1,075 pes. spéc.), et l'on brasse fortement le mélange avec un rable; on fait bouillir pendant 4—5 heures et l'on ajoute de la lessive à 18° ou 20° Beaumé (1,143 -1,161 pes. spéc.); on agite pendant 10 minutes. Lorsque la masse a acquis la consistance voulue et est devenue homogène, l'empâtage est terminé.

Relargage ou salage. Pour achever la saponification avec une lessive plus forte, on doit d'abord débarrasser le mélange de la grande quantité d'eau qu'il contient. On arrive à ce résultat en ajoutant à la solution de savon une solution de chlorure sodique. Le savon est précipité; on le recueille et on lui fait subir l'opération suivante :

Cuite. On fait bouillir le savon avec des lessives alcalino-salées, marquant de 20—25° Beaumé (1,161—1,210 pes. spéc.); on maintient le mélange en ébullition pendant quelques heures, puis on renouvelle la lessive plusieurs fois, en faisant bouillir chaque fois pendant longtemps. Lorsqu'il a atteint la consistance voulue, le savon est coulé dans des formes quadrangulaires en maçonnerie, en fer ou en bois.

Savons mous, savons verts, savons noirs. Ils proviennent de l'action de la potasse sur les corps gras. On les fabrique dans le Nord, surtout en Hollande. Pendant l'hiver, on travaille surtout les huiles chaudes, qui ne se congèlent qu'au-dessous de 0° (huiles de lin, de chènevis, de caméline, d'œillette); en été, on emploie surtout les huiles froides (huiles de colza, de navette, de poisson, acide oléique). Ces dernières ne peuvent être mises en œuvre pendant l'hiver, attendu que sous l'influence d'une gelée, même faible, leurs savons se gèlent, se troublent, deviennent opaques, en prenant l'aspect corné. Ils deviennent cornâtres. Dès que la température s'élève au-dessus de 0°, ces savons se liquéfient et sont hors d'usage, à moins d'avoir été refondus et mélangés de nouvelles matières grasses.

On prépare les savons mous en incorporant aux corps gras des lessives de concentration différente. On cuit alors le savon pour en chasser l'excès d'eau. Le

savon est terminé lorsqu'une prise d'essai, placée sur une lame de verre, devient après refroidissement, assez consistante pour pouvoir être enlevée du verre.

Savons transparents. On les obtient en dissolvant le savon blanc dans l'alcool, puis en évaporant le dissolvant ou en chauffant pendant plusieurs heures un mélange, par parties égales, de savon sec et de glycérine.

Essai des savons. 1^o Contenu en eau. On prélève un fragment de savon coupé dans l'épaisseur du pain, de manière à enlever l'intérieur et l'extérieur, on le réduit en copeaux minces et l'on en pèse 10 g. que l'on chauffe à l'étuve dans une capsule pesée, modérément d'abord, pour ne pas fondre le savon. On élève graduellement la température jusqu'à 110° ou 120°; on laisse refroidir la capsule dans l'exsiccateur, on recommence la dessiccation, on pèse et l'on continue de la même façon dessiccations et pesées, jusqu'à ce que deux pesées successives donnent un même poids. Par différence, on obtient la quantité d'eau qui était contenue dans le savon.

On peut aussi dissoudre 2 g. de savon dans la plus petite quantité possible d'alcool, ajouter un poids connu de sable bien desséché, de façon à absorber tout le liquide, et maintenir la capsule à l'étuve jusqu'à ce qu'elle ne perde plus de son poids. Un bon savon dur ne doit pas perdre plus de 20 % de son poids. Le savon mou à la potasse en perd jusque 45 %.

2^o Contenu en acides gras. 10 g. de savon divisé sont dissous dans 40 g. d'eau distillée : on chauffe et l'on ajoute peu à peu de l'acide sulfurique dilué jusqu'à ce que le liquide reste acide (environ 10 g. d'acide sulfurique 1 : 5). On continue à faire bouillir, après avoir ajouté une quantité de cire blanche égale à celle du savon employé à l'essai. L'acide sulfurique met en liberté les acides gras qui se mélangent à la cire ajoutée. On laisse refroidir, puis on enlève soigneusement le disque solide qui s'est formé à la surface du mélange, on le dessèche dans du papier buvard, puis, sous cloche, à côté d'acide sulfurique concentré, enfin on le pèse. Le poids total diminué du poids de la cire ajoutée, donne le contenu du savon en acides gras. Les différentes variétés de savon du commerce donnent en % :

Savon marbré de Marseille	62—65 %
» de suif	60 62 %
Savon d'acide oléique	55—60 %
» blanc de Marseille.	48—52 %
» de suif et résine.	40—50 %
» de Glasgow	50—52 %
» d'huile de coco	15—50 %

3^o Contenu en alcali. On le dose en incinérant 10 g. de savon dans une capsule, en reprenant le résidu par l'eau et en dosant l'alcali par la méthode alcalimétrique. On peut aussi décomposer un poids donné de savon par de l'acide sulfurique titré; on contrôle le résultat en évaporant la liqueur séparée des acides gras, et en calcinant fortement le résidu; on obtient du sulfate de potassium ou du sulfate de sodium dont on peut déduire la quantité d'alcali anhydre.

Pinchon dose les acides gras et les alcalis de la manière suivante : au lieu d'ajouter de la cire pour enlever les acides gras, on recueille ces derniers dans l'éther. On introduit dans un entonnoir qui peut se fermer et qui est muni d'un robinet, 5 c.c. d'acide chlorhydrique normal, 1 g. de savon très divisé et 8—10 c.c. d'éther; on agite fortement, à différentes reprises, pendant 20 minutes, on laisse reposer et l'on fait écouler le liquide aqueux que l'éther surmonte; on lave plusieurs fois l'éther avec un peu d'eau pour lui enlever toute trace d'acide et l'on ajoute l'eau de lavage au premier liquide écoulé. On abandonne la couche d'éther à l'évaporation spontanée, puis on dessèche le résidu à l'étuve.

On dose dans la solution aqueuse, l'excès d'acide chlorhydrique, au moyen

d'une solution titrée alcaline. Par différence, on obtient le nombre de c.c. d'acide chlorhydrique qui a servi à fixer l'alcali du savon; on peut en déduire aisément la quantité de cet alcali.

On peut employer à cet essai les solutions titrées d'acide sulfurique et d'hydrate barytique. On a soin d'ajouter une quantité de solution d'acide suffisante pour obtenir une réaction acide accentuée.

Analyse résumée du savon.

(A. R. Leeds.)

5 g. de savon sont desséchés à 100°. La perte de poids représente l'eau. Le savon sec est extrait par l'essence de pétrole.

La solution renferme les graisses non saponifiées. On dessèche à 110° et l'on pèse le résidu est le savon et les substances minérales. On le traite par l'alcool.	La solution renferme le savon (acides gras, résine, alcalis saponifiés) la glycérine et l'alcali libre. Au besoin, on titre ce dernier par l'acide sulfurique titré et l'on dose comme Na^2O .	La solution renferme l'alcali combiné et la glycérine. On titre l'excès d'acide par la solution de soude ou de baryte. On obtient ainsi la quantité de Na^2SO^4 formée. On en déduit la quantité de Na^2O . Après le titrage, on évapore la liqueur à siccité au bain-marie, on l'extrait par l'alcool, on l'évapore à la température de 100°. Le résidu est la glycérine.	
	On ajoute beaucoup d'eau, on élimine l'alcool, puis on traite par un excès d'acide sulfurique titré, on fait bouillir, on filtre et on lave.	Le résidu, acides gras et résine, est desséché à 100° et pesé. Une partie déterminée est dissoute dans 20 c.c. d'alcool concentré, saponifiée par un léger excès de soude (indicateur : phénolphtaléine), on fait bouillir, on laisse refroidir, on ajoute de l'éther pour faire 100 c.c., on ajoute de l'argent très finement pulvérisé, on agite fortement pendant 10 minutes, puis on laisse déposer.	La solution renferme le résinate d'argent. On l'étend à 100 c.c., on prélève 50 c.c. que l'on traite par 20 c.c. d'acide chlorhydrique (1:2); on abandonne au repos; le chlorure d'argent se précipite. Une partie du liquide filtré est évaporée; le résidu est desséché à 100° et pesé. On soustrait du résultat 0,00235 par 10 c.c. employés (correction relative à l'acide oléique); le restant représente la résine.
Le résidu est Na , uni à CO^2 , Cl , H^2SO^4 , SiO^2 , enfin la fécule et les matières insolubles. On le lave au moyen de 60 c.c. d'eau distillée.	La solution renferme Na uni à CO^2 , Cl , H^2SO^4 , SiO^2 , on la divise en 4 parties égales.	Les combinaisons siliciques sont décomposées par HCl et dosées comme SiO^2 .	
		Na^2CO^3 est titré par H^2SO^4 et calculé comme Na^2CO^3 .	
		NaCl est titré par AgNO^3 .	
		Na^2SO^4 est pesé à l'état de BaSO^4 et calculé comme Na^2SO^4 .	
	Le résidu est la fécule et le résidu insoluble. On transforme la fécule en glucose par un acide dilué et on dose par la liqueur de Fehling. En soustrayant le poids de l'amidon du résidu total, on obtient le poids du résidu insoluble.		

4° Contenu en alcali libre. Pour doser l'alcali libre, on dissout dans l'eau une quantité déterminée de savon que l'on reprécipite par une solution concentrée de chlorure sodique. On jette le précipité sur un filtre, on le lave avec une solution de chlorure sodique jusqu'à ce que l'eau de lavage ait perdu sa réaction alcaline, on ajoute les eaux de lavage à la liqueur aqueuse et l'on soumet cette liqueur à un essai alcalimétrique.

5° Contenu en glycérine. La liqueur dont on a séparé les acides gras (voyez ci-dessus : 2) est neutralisée par le carbonate sodique, puis évaporée au bain-marie. Le résidu est extrait par un mélange de 1 p. d'éther et de 2 p. d'alcool. Par évaporation, ce liquide abandonne la glycérine, que l'on dessèche au bain-marie et que l'on pèse.

Savon médicinal.

Sapo medicatus.

La préparation et la composition du savon médicinal varient avec les différentes pharmacopées. Le codex français prépare son savon animal au moyen de graisse de veau et d'une lessive de soude; il précipite le savon au moyen du chlorure sodique. Le savon médicinal du même codex est préparé au moyen d'huile d'amandes douces, à laquelle on ajoute la lessive; on abandonne le mélange à la digestion jusqu'à ce qu'il ait acquis une consistance molle, et on le divise, sans en séparer la glycérine.

La pharmacopée belge (1854) prépare le savon animal au moyen de la moelle de bœuf, et le savon médicinal au moyen d'huile d'olive. Dans l'une et l'autre préparation, on saponifie par la lessive de soude (à 1,33) et l'on précipite le savon par le chlorure sodique.

La pharmacopée germanique a adopté la formule suivante, qui fournit aisément un produit bien saponifié :

On chauffe dans un ballon, au bain de vapeur, 120 p. de solution d'hydrate sodique (à 1,163 pes. spéc., ou 15 % Na.HO), puis on ajoute peu à peu un mélange fondu de 50 p. d'axonge de porc et de 50 p. d'huile d'olives. On continue à chauffer pendant $\frac{1}{2}$ heure en agitant, puis on ajoute 12 p. d'alcool. Lorsque le mélange est devenu homogène, on y incorpore graduellement 200 p. d'eau, en maintenant la masse chaude et en ajoutant au besoin de petites quantités de solution de soude, jusqu'à ce que l'on obtienne une masse transparente qui se dissout dans l'eau bouillante, sans donner lieu à la séparation de corps gras. Si le savon était trouble, il lui manquerait la quantité d'eau nécessaire, ou bien il renfermerait un excès d'alcali, ou bien encore un excès de corps gras; dans les deux premiers cas, la solution dans l'eau devient assez limpide; il n'en est pas de même lorsque le trouble est dû à un excès de corps gras. Les petites quantités de soude que l'on ajoute sont destinées à saponifier cet excès.

Lorsque la saponification est complète, on ajoute une solution filtrée de 25 p. de chlorure sodique et de 3 p. de carbonate sodique dans 80 p. d'eau; on agit en continuant à chauffer jusqu'à ce que le savon soit entièrement précipité. On recueille ce dernier, on le lave, on l'exprime, on le divise et on le dessèche dans un endroit chaud.

L'addition de carbonate sodique à la solution de chlorure sodique, a pour but de précipiter de petites quantités de calcium et de magnésium que renferme souvent le chlorure sodique et qui donneraient du savon calcique et magnésique insoluble.

Propriétés. — Le savon médicinal est solide, blanc, peu hygroscopique, presque inodore; il possède une saveur de lessive; il donne avec l'eau une solution presque limpide; avec l'alcool, une solution

entièrement limpide; la solution aqueuse possède une faible réaction alcaline. Préparé d'après le procédé de la pharmacopée germanique, il renferme environ 90 % d'acides gras, 7 % de soude et 3 % d'eau.

Essai. — Le savon ne doit pas dégager d'odeur rance. Cette condition ne serait pas réalisée si l'on avait employé à sa préparation des corps gras rances, ou s'il renfermait un excès de corps gras. Il doit donner avec l'alcool et l'eau bouillante une solution à peu près limpide — absence de corps gras non saponifiés —. On pourrait enlever ces corps gras en agitant fortement avec l'essence de pétrole le savon divisé. Seuls, les corps gras sont enlevés par l'essence de pétrole; en volatilisant cette dernière, on les obtient comme résidu.

On ajoute un peu de poudre de savon à une solution de chlorure mercurique; il ne doit pas se former de précipité jaune ou rouge brun d'oxyde ou d'oxychlorure mercurique — absence d'alcali dans le premier cas, et de carbonate alcalin dans le second —.

La solution du savon ne doit pas donner de coloration ni de précipité, lorsqu'on la traite par le sulfide hydrique — absence de métaux —.

Emplâtres.

Comme nous l'avons dit déjà, les emplâtres sont des savons métalliques, insolubles dans l'eau, que l'on peut obtenir en précipitant un savon alcalin par un sel métallique, ou bien encore en traitant directement les corps gras par l'oxyde ou l'hydrate du métal. Le savon métallique le mieux connu est l'emplâtre de litharge.

Emplâtre de litharge.

Emplâtre de plomb, emplâtre simple, emplâtre de diachylon simple.

Emplastrum lithargyri, emplastrum plumbi s. simplex.

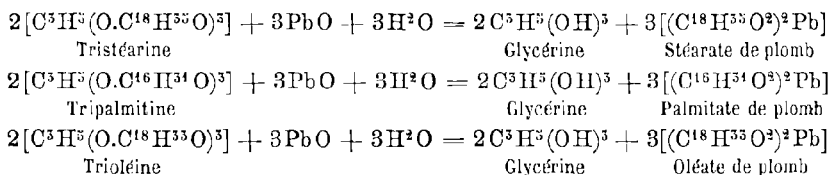
On le prépare en faisant bouillir un mélange de litharge et de corps gras avec de l'eau, jusqu'à ce que la coloration de la litharge ait disparu et qu'une prise d'essai, malaxée dans l'eau froide, n'adhère plus aux doigts; on verse alors une grande quantité d'eau sur la masse pour enlever la glycérine qui s'est séparée, puis on la malaxe et on la façonne en magdaléons.

La pharmacopée belge (1854) prépare l'emplâtre de plomb au moyen de 1 p. de litharge, 2 p. d'huile d'olive et de $\frac{1}{2}$ p. d'eau. Le codex français et la pharmacopée germanique remplacent la moitié de l'huile d'olive par de l'axonge de porc.

Dans cette opération, on doit avoir soin de renouveler constamment l'eau qui s'évapore et de maintenir une ébullition non interrompue. Si l'eau venait à manquer, la masse ne tarderait pas à brunir par suite de la décomposition d'une partie des corps gras. Lorsque la température s'élève à 120°, c'est un indice que l'on doit ajouter une nouvelle quantité d'eau. Généralement, l'ébullition doit être prolongée pendant 2—2 $\frac{1}{2}$ heures.

L'huile d'olive et la litharge doivent être de bonne qualité; la première ne doit pas renfermer d'huiles étrangères, qui fourniraient un emplâtre visqueux ou qui jauniraient après quelque temps; la seconde ne doit renfermer ni minium, ni plomb métallique. Le minium se saponifie très difficilement et la masse emplastique reste colorée en rose plus ou moins vif. Lorsque la litharge renferme beaucoup de carbonate de plomb, l'emplâtre acquiert plus lentement sa consistance ferme.

Lorsqu'on traite les corps gras par la litharge, en présence de l'eau, il se forme du stéarate, du palmitate et de l'oléate de plomb, et la glycérine est mise en liberté. On retirait autrefois la glycérine par évaporation de l'eau qui surnage l'emplâtre de plomb.



L'emplâtre de plomb forme une masse blanche, coriace, qui devient plus ou moins cassante lorsqu'elle est fortement refroidie; elle n'est nullement grasse et ne doit pas renfermer de litharge non combinée.

L'excès de litharge, le plomb métallique, le carbonate de plomb se déposeraient lorsqu'on dissout l'emplâtre dans de l'essence de térébenthine, modérément chauffée.

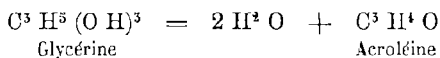
Emplâtre adhésif brun.

Emplâtre de Bavière, emplâtre de Liège.

Emplastrum adhaesivum fuscum, emplastrum Leodiense.

L'emplâtre adhésif brun, préparé pour la première fois par une religieuse de l'hôpital de Bavière, à Liège, rentre dans la catégorie des emplâtres dits brûlés, c'est-à-dire des emplâtres que l'on prépare au moyen d'un oxyde de plomb et de corps gras, sans addition d'eau. On obtient cet emplâtre (pharmacopée belge) en chauffant dans une bassine en cuivre 336 p. de minium avec 410 p. d'huile d'olive et 52 p. de suif de mouton, jusqu'à ce que le mélange ait pris une coloration brune; on écarte du feu et l'on ajoute 38 p. de cire jaune, 52 p. de colophane et 112 p. de térébenthine de Venise. On agite jusqu'à ce que la masse soit entièrement refroidie.

Ici, l'eau nécessaire à la formation du savon de plomb, est soustraite à une partie du corps gras et notamment à la glycérine, qui entre dans sa composition. Cette dernière donne de l'eau et de l'acroléine :



Aussi la formation de la masse emplastique est-elle accompagnée d'un dégagement de vapeurs irritantes, d'une odeur d'acroléine. La température de la réaction est beaucoup plus élevée que dans la préparation de l'emplâtre simple. Les phénomènes intimes de la réaction sont loin d'être parfaitement connus; le minium se transforme en litharge en abandonnant de l'oxygène; il est probable que cet oxygène, en réagissant sur le savon de plomb, contribue à lui donner sa coloration foncée; peut-être aussi se forme-t-il un degré d'oxydation inférieure du plomb (sous-oxyde?) de couleur foncée.

L'emplâtre adhésif brun constitue une masse assez solide, d'un brun foncé, ou d'un brun rouge en couche mince. Étendu sur de la toile, il constitue un excellent sparadrap adhésif.

L'emplâtre de la mère ou emplâtre brun, *Emplastrum matris* ou *Emplastrum fuscum*, possède un mode de préparation analogue.

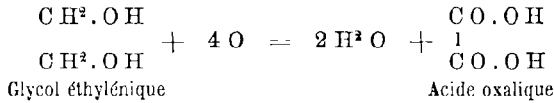
ACIDES BIBASIQUES, CⁿH²ⁿ⁻²O⁴ ou CⁿH²ⁿ { CO.OH
CO.OH

Série de l'acide oxalique.

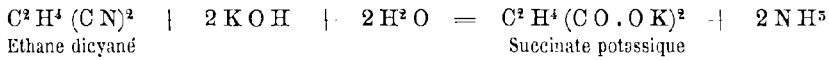
Si nous faisons abstraction du terme inférieur, tous les autres termes de la série peuvent être dérivés des hydrocarbures de la série du gaz des marais, par remplacement de 2 atomes d'hydrogène par 2 groupes carboxyliques : CO.OH.

Production. — Une partie de ces acides se rencontrent dans la nature, soit à l'état libre, soit à l'état combiné. Il s'en produit généralement de notables quantités, lorsque l'on oxyde par l'acide nitrique, les combinaisons riches en carbone : acides gras, graisses, etc.

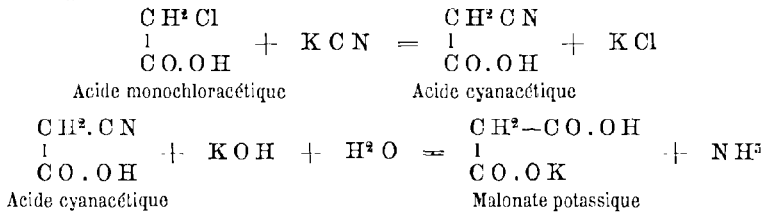
On les obtient encore : 1^o par oxydation des glycols primaires :



2^o En chauffant les produits de substitution dicyanés des hydrocarbures de la série du gaz des marais avec de l'hydrate potassique :

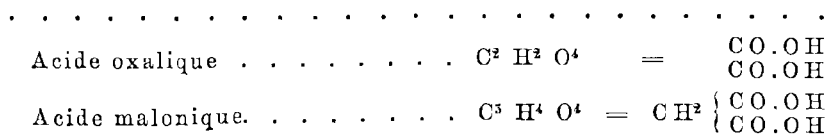


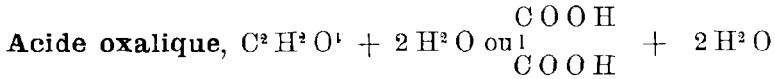
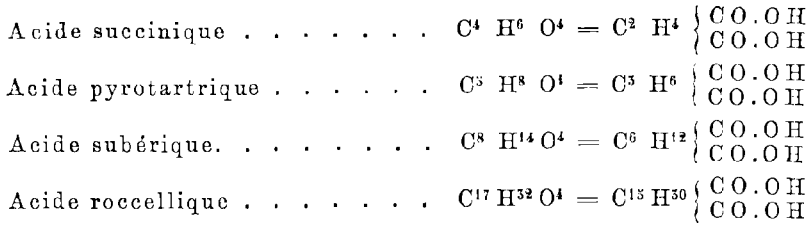
3^o En transformant les produits de substitution monohalogénés des acides gras en composés monocyanés, et en chauffant ces derniers avec de l'hydrate potassique :



Par cette dernière réaction, on peut transformer facilement les acides monobasiques de la série grasse, en acides bibasiques de la série oxalique.

Les termes inférieurs de la série de l'acide oxalique, sont solubles dans l'eau et l'alcool ; les termes supérieurs sont solubles dans l'alcool et l'éther, mais ils sont à peu près insolubles dans l'eau. Les acides de la série de l'acide oxalique, renfermant deux groupes carboxyliques, peuvent former des sels neutres ou des sels acides :





Sel de sucre.

Acidum oxalicum.

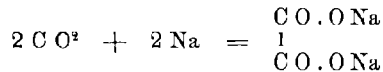
Historique. — Le bioxalate potassique a été découvert par Marggraf en 1740. Scheele (1776) prépara l'acide oxalique par oxydation du sucre et constata, quelques années après, l'identité de cet acide avec celui que l'on retire du bioxalate potassique naturel.

État naturel. — L'acide oxalique se rencontre rarement à l'état libre (*Boletus sulphureus*); mais il est très répandu à l'état combiné. L'oxalate potassique existe dans les *Oxalis*, les *Rumex*, le *Geranium acetosum*, le *Spinacia oleracea*, etc.; l'oxalate sodique, dans les *Salsola* et les *Salicornia* et l'oxalate ammonique, dans le guano. C'est surtout à l'état d'oxalate calcique que les végétaux renferment l'acide oxalique; l'oxalate calcique s'y trouve en solution ou à l'état de cristaux déposés dans les tissus.

L'oxalate calcique se rencontre aussi dans l'urine, dans le sédiment de l'urine, dans le mucus de la vésicule biliaire, etc.

Production. — Presque toutes les substances organiques riches en carbone fournissent de l'acide oxalique lorsqu'on les oxyde par l'acide nitrique ou le permanganate potassique, ou bien lorsqu'on les fond avec l'hydrate potassique.

On obtient encore l'acide oxalique en faisant réagir l'anhydride carbonique sur le sodium, à la température de 350°—360° :



Préparation. — Autrefois, on préparait exclusivement l'acide oxalique au moyen de l'oxalate acide de potassium que l'on retire des *Oxalis* et des *Rumex*. On précipitait le suc de ces plantes par l'acétate de plomb, puis on décomposait l'oxalate de plomb par le sulfide hydrique. Aujourd'hui, on prépare l'acide oxalique des deux façons suivantes :

1° Au moyen du sucre. On chauffe progressivement jusqu'à l'ébullition un mélange de 1 p. de sucre de canne pulvérisé avec 8 p. d'acide nitrique du commerce; l'opération doit s'accomplir dans une capsule en porcelaine de grande capacité. Lorsque la réaction et le dégagement de vapeurs rouges ont cessé, on évapore la liqueur au $\frac{1}{6}$ du volume primitif et on la laisse refroidir. On recueille sur un entonnoir les cristaux d'acide oxalique qui se sont séparés; on les

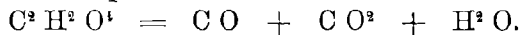
égoutte, on les lave avec très peu d'eau froide, puis on les redissout dans 2 p. d'eau bouillante; l'acide oxalique se dépose par le refroidissement.

2° Au moyen de la cellulose. Dans les arts, on prépare exclusivement l'acide oxalique en faisant réagir les alcalis sur la cellulose. A cet effet, on prépare une solution d'une pes. spéc. de 1,35, renfermant 40 p. d'hydrate potassique et 60 p. d'hydrate sodique; puis on y introduit 50 p. de sciure de bois de pin ou de sapin, et l'on étend la masse pâteuse ainsi obtenue, en couches de 1 centimètre d'épaisseur, sur des plaques de fer que l'on chauffe à la température de 240—250°, jusqu'à ce que le produit soit desséché, qu'il soit devenu poreux et qu'il ait pris une coloration blanchâtre ou jaunâtre. Employé seul, l'hydrate sodique fournit moins d'acide oxalique.

Le produit desséché est dissous dans l'eau bouillante, clarifié, puis évaporé à petit volume. Par refroidissement, on obtient une masse saline, qui se compose essentiellement d'oxalate sodique; on la dissout dans l'eau bouillante, puis on la traite par un lait de chaux. Il se précipite de l'oxalate calcique que l'on recueille, qu'on lave à l'eau bouillante et que l'on décompose par l'acide sulfurique étendu. L'acide oxalique, mis en liberté, est purifié par des cristallisations successives.

L'acide oxalique du commerce renferme généralement des traces de potassium, de calcium et de sodium. Pour en obtenir un acide pur, susceptible d'être employé dans l'analyse, on le dissout dans 2—3 p. d'acide chlorhydrique bouillant à 12—15 %; on laisse refroidir la solution en agitant continuellement, on recueille la poudre cristalline qui s'est formée, on l'égoutte et on la lave avec de petites quantités d'eau, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne plus qu'une très faible réaction par le nitrate d'argent; enfin, on la dissout dans l'eau bouillante et on la fait cristalliser.

Propriétés. — L'acide oxalique cristallise de sa solution aqueuse en prismes monocliniques, qui renferment 2 molécules d'eau et possèdent une pes. spéc. de 1,641. Les cristaux sont inaltérables à la température ordinaire; à 100°, ils perdent leur eau de cristallisation en se transformant en une poudre blanche. Lorsqu'on chauffe avec précaution l'acide anhydre à 150—160°, il se sublime en fines aiguilles blanches; lorsqu'on le chauffe brusquement, il se décompose en oxyde de carbone, en acide carbonique et en eau; en même temps, il se produit un peu d'acide formique :



Il subit la même décomposition lorsqu'on le chauffe avec l'acide sulfurique concentré, avec l'acide phosphorique, le chlorure de zinc et généralement avec toutes les substances avides d'eau.

L'acide oxalique résiste assez bien à l'action de l'acide nitrique; les autres oxydants le transforment facilement en acide carbonique et en eau; le chlore et le brome le décomposent. Le chlorure d'or et le chlorure de platine sont réduits à l'état métallique par l'acide oxalique.

L'acide oxalique se dissout à la température ordinaire dans 9 p. d'eau et dans 2 1/2 p. d'alcool, en donnant une solution très acide; l'éther dissout très peu l'acide oxalique.

Essai. — L'acide oxalique doit être incolore et entièrement insoluble dans l'eau; il doit se volatiliser sans laisser de résidu et sans noircir. Sa solution,

acidulée par l'acide chlorhydrique, ne doit pas précipiter par le chlorure barytique — absence d'acide sulfurique —. Traitée par l'acide sulfurique concentré et l'indigo, ou bien par l'acide sulfurique et le sulfate ferreux, elle ne doit pas donner les réactions de l'acide nitrique. Traitée par le sulfide hydrique, elle ne doit pas donner de précipité noir — absence de plomb, provenant de la préparation par l'acétate plombique et le bioxalate potassique —. Enfin, l'acide oxalique doit se dissoudre dans l'alcool sans laisser de résidu — absence de sulfate potassique ou magnésique, etc. —.

Usages. — L'acide oxalique a été donné sous forme de pastilles; aujourd'hui, il n'est plus guère employé que dans l'industrie et les arts, comme mordant dans l'impression des cotons. Il sert aussi à enlever les taches d'encre ou de rouille.

Il est vénéneux à la dose de 5—15 g.; son contrepoison est l'eau de chaux ou la craie délayée dans l'eau.

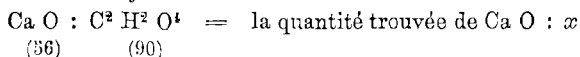
Caractères des combinaisons oxaliques. L'acide oxalique et les oxalates, chauffés avec l'acide sulfurique concentré, dégagent de l'anhydride carbonique et de l'oxyde de carbone; ce dernier brûle avec une flamme bleue.

Lorsqu'on traite par un sel calcique (chlorure, acétate ou sulfate) une solution neutre ammoniacale ou acétique d'acide oxalique, ou d'un oxalate, il se produit immédiatement ou après quelque temps un précipité blanc, finement cristallin, d'oxalate calcique, insoluble dans l'eau. L'ammoniaque, les acides acétique et oxalique, facilement soluble dans les acides chlorhydrique et nitrique dilués.

Pour déceler les oxalates insolubles dans l'eau, on les fait bouillir avec un excès de solution de carbonate sodique; on filtre, on sursature le liquide filtré par l'acide acétique et l'on traite ensuite par le chlorure calcique.

L'acide oxalique libre réduit le chlorure d'or, surtout avec le concours de la chaleur; il décolore le permanganate potassique lentement à froid, rapidement à chaud.

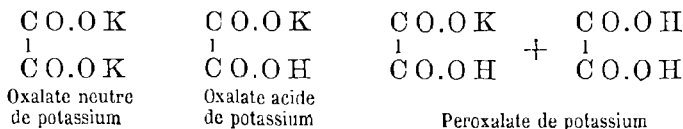
Détermination quantitative. Pour doser l'acide oxalique, on traite la solution acétique (privée d'acide minéral libre), de l'acide ou de l'un de ses sels, par un léger excès de solution d'acétate ou de chlorure calcique; après 24 heures, on recueille l'oxalate calcique qui s'est déposé, on le lave et on l'incinère afin de le transformer en oxyde :



Les oxalates insolubles ou peu solubles dans l'eau doivent être bouillis, au préalable, avec une solution de carbonate sodique, qui les transforme en oxalate sodique soluble. On doit traiter de la même façon les solutions qui renferment des sels de fer, de chrome, d'aluminium et de cuivre, afin de séparer ces métaux, dont les oxalates forment avec l'oxalate calcique des combinaisons solubles.

Oxalates potassiques.

L'acide oxalique, biatomique, forme avec la plupart des métaux monoatomiques des sels neutres et des sels acides. Avec le potassium et l'ammonium, il forme même des peroxyoxalates :



Sel d'oseille, *Kali oxalicum*, *kali bioxalicum*, *sal acetosellæ*. C'est un mélange de bioxalate et de peroxalate potassique; il se dissout dans 38 à 40 p. d'eau froide et dans 6 p. environ d'eau bouillante; il est insoluble dans l'alcool. Il cristallise en prismes à 4 pans, plus ou moins blancs, opaques, inaltérables à l'air, inodores, d'une saveur acide âcre. Il n'est plus guère usité en médecine; il sert particulièrement à enlever les taches d'encre et de rouille, il forme dans ce cas un oxalate ferrico-potassique soluble dans l'eau.

On l'a trouvé falsifié par des cristaux de sulfate potassique. Il donne souvent lieu à des empoisonnements par suite d'une confusion qui s'établit entre ce sel et les sulfates purgatifs de sodium et de magnésium; aussi faut-il le conserver séparément et le délivrer, pulvérisé, dans une enveloppe spéciale et non dans un cornet de papier. On ne doit en fournir que de petites quantités à la fois et ne pas omettre l'inscription : Poison.

Oxalate ammoniac, *Ammonium oxalicum* : $(\text{NH}^4)^2\text{C}^2\text{O}^4 + \text{H}^2\text{O}$. Il forme des cristaux monocliniques, incolores, brillants, d'une pes. spéc. de 1,50, qui se dissolvent à 12°, dans 23,7 p. d'eau. Lorsqu'on le chauffe, il se décompose en eau et en oxamide : $(\text{CO.NH}^2)^2$, poudre blanche, presque insoluble dans l'eau.

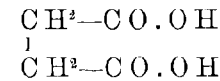
On le prépare en neutralisant une solution d'acide oxalique par de l'ammoniac, en évaporant et en faisant cristalliser.

Il sert de réactif aux sels calciques.

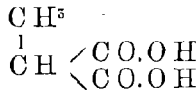
Acide malonique : $\text{C}^3\text{H}^4\text{O}^4$ ou $\text{C}\text{H}^2 \begin{cases} \text{CO.OH} \\ \text{CO.OH} \end{cases}$. — Il se produit lorsqu'on fait bouillir l'acide cyanacétique avec l'hydrate potassique, lorsqu'on oxyde avec précaution l'acide malique, etc.

Acides succiniques, $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^4$.

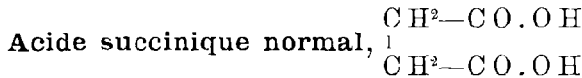
Les deux acides indiqués par la théorie existent; ce sont les suivants :



Acide succinique normal
Acide éthyléno-succinique



Acide isosuccinique
Acide éthylidéno-succinique



Acide éthyléno-succinique, acide succinique.

Acidum succinicum, sal succini volatile.

Historique. — Vers le milieu du xvi^e siècle, Agricola constata la présence d'un composé cristallin dans les produits de la distillation du succin; en 1625, Lemery reconnut à ces cristaux des propriétés acides. L'acide succinique fut particulièrement étudié par Berzélius, par Liebig, etc.

État naturel. — L'acide succinique existe à l'état de liberté dans

dissout dans 20 p. d'eau à la température ordinaire, dans 1 p. d'eau bouillante et dans 10 p. d'alcool; il est peu soluble dans l'éther pur; il est insoluble dans le sulfure de carbone, l'essence de pétrole et l'essence de térébenthine. Lorsqu'on le chauffe lentement à 120—130°, il se sublime; lorsqu'on le chauffe brusquement à 180°, il entre en fusion et à 235°, il entre en ébullition, en dégagant des vapeurs blanches piquantes et en se transformant, pour la plus grande partie, en anhydride succinique : $\begin{matrix} \text{C} & \text{H}^2 & - & \text{C} & \text{O} \\ & & & & \diagdown \\ & & & & \text{O} \\ & & & & / \\ \text{C} & \text{H}^2 & - & \text{C} & \text{O} \end{matrix}$. Lorsqu'on fait bouillir ce dernier avec de l'eau, il régénère l'acide succinique.

L'acide succinique se montre très résistant à l'action des oxydants; l'acide sulfurique concentré ne l'attaque pas même à chaud. Les alcalis caustiques fondus le transforment en acétate et en carbonate.

Essai. — L'acide succinique officinal possède une odeur faible de succin; il est légèrement jaunâtre; il doit se dissoudre dans 20 p. d'eau et dans 10 p. d'alcool. Il doit se volatiliser entièrement sur la lame de platine, sans noircir au préalable — absence de sucre, d'acide tartrique et d'autres matières organiques —. Sa solution, chauffée avec quelques gouttes de potasse, ne doit pas dégager d'odeur d'ammoniaque. La même solution (1:20), filtrée et acidulée par l'acide nitrique, ne doit précipiter ni par le chlorure barytique — absence d'acide sulfurique —, ni par le nitrate d'argent — absence d'acide chlorhydrique —.

La solution aqueuse (1:20), neutre, ne doit précipiter ni par le sulfide hydrique — absence de métaux —, ni par l'eau de chaux — absence d'acides oxalique, tartrique —, même à l'ébullition — absence d'acide citrique —. Traitée par une solution concentrée d'acétate potassique, cette solution ne doit pas donner de précipité — absence d'acide tartrique —.

On agite l'acide succinique avec un peu d'eau, puis on ajoute un égal volume d'acide sulfurique concentré et on fait arriver à la surface du liquide une solution concentrée de sulfate ferreux; il ne doit pas se former de coloration brune à la zone de séparation des deux liquides — absence d'acide nitrique —.

Caractères de l'acide succinique et de ses combinaisons. L'acide succinique est caractérisé par sa volatilité, son point de fusion et par les réactions suivantes :

Lorsqu'on traite une solution d'acide succinique par une solution de sel ferrique neutre, il se forme, de suite ou après quelque temps, un précipité volumineux, brun cannelle, de succinate ferrique; cependant une partie du sel reste en solution et la précipitation n'est complète que lorsqu'on neutralise d'abord l'acide succinique par l'ammoniaque. La solution de l'acide succinique dans 30 à 40 p. d'eau n'est précipitée ni par le chlorure calcique, ni par l'eau de chaux, même après neutralisation par l'ammoniaque; l'addition d'alcool provoque l'apparition d'un précipité volumineux de succinate calcique.

L'acétate de plomb en solution, ajouté à une solution d'acide succinique ou de succinate, forme un précipité de succinate de plomb, soluble dans l'acide succinique libre et dans un grand excès d'acétate plombique. L'acide succinique ne réduit pas le chlorure d'or, même à chaud. Le permanganate potassique n'est pas décoloré à froid, mais bien lorsque l'on chauffe. Lorsqu'on chauffe un mélange intime de succinate et de bisulfate potassique, il se sublime des aiguilles cristallines, qui sont un mélange d'anhydride et d'acide succinique.

On peut enlever l'acide succinique aux succinates insolubles, en les traitant par l'acide sulfurique dilué, en excès, en évaporant à siccité et en extrayant le résidu de l'évaporation par l'alcool absolu ou l'éther.

Usages. — L'acide succinique sert surtout à préparer le succinate ammonique empyreumatique.

Succinate ammonique empyreumatique liquide.

Esprit de corne de cerf succiné.

Ammonium succinicum pyrooleosum solutum, liquor cornu cervi succinatus.

C'est une liqueur limpide, plus ou moins jaunâtre, brunissant par une longue conservation, d'une odeur empyreumatique, d'une saveur salée piquante, et qui, à la longue, s'acidifie en perdant de l'ammoniaque et en formant du succinate acide.

Préparation (pharmacopée belge, 1854). — On dissout 1 p. d'acide succinique médicinal dans 8 p. d'eau distillée et on y ajoute du carbonate ammonique empyreumatique jusqu'à neutralisation (environ 1 p.). On agite fortement, de temps à autre, pendant 24 heures, puis on filtre et l'on conserve dans des flacons bien bouchés. La liqueur doit avoir une pes. spéc. de 1,06.

Essai. — La liqueur doit être limpide, sans action sur le papier réactif rouge ou bleu. Chauffée sur la lame de platine, elle ne doit laisser qu'un léger résidu charbonneux, qui disparaît par incinération.

La liqueur diluée et acidulée par l'acide nitrique ne doit précipiter ni par le nitrate d'argent — absence de chlorures —, ni par le nitrate barytique — absence de sulfates —. Chauffée avec de l'eau de chaux en excès, elle ne doit pas se troubler — absence d'acides oxalique, tartrique, citrique —.

On traite la liqueur, goutte à goutte, par la solution de chlorure ferrique jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité; la liqueur qui surnage celui-ci ne doit pas être colorée en rouge — absence d'acide acétique —; si l'on ajoute au mélange ainsi obtenu un excès de chlorure ferrique, puis un excès d'ammoniaque, tout le fer doit être précipité à l'état de succinate basique et d'hydrate; au contraire, en présence d'acide tartrique, d'acide citrique ou de sucre, il reste en solution une partie du fer que l'on peut déceler par le sulfide hydrique.

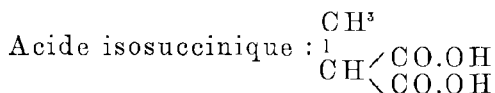
Usages. — On donne le succinate ammonique à la dose de 10—30 gouttes contre les crampes, etc. Il est peu employé aujourd'hui.

Amidosuccinamido. Asparagine : $C^2H^3(NH^2) \left\{ \begin{array}{l} CO.NH^2 \\ CO.OH \end{array} \right. + H^2O.$

L'asparagine se rencontre fréquemment dans le règne végétal, surtout dans les organes qui se sont développés à l'obscurité; elle existe, par exemple, dans l'asperge, dans la racine de réglisse, d'althæa, dans la betterave, dans les germes des légumineuses développées à l'obscurité, dans les germes des céréales, etc.

On la prépare en extrayant la racine d'althæa par l'eau froide; on évapore la liqueur à petit volume et on l'abandonne au repos. Après plusieurs semaines, on recueille la croûte cristalline qui s'est déposée et on la purifie par cristallisation de l'eau bouillante, après addition d'un peu de charbon animal. On peut aussi retirer l'asparagine des germes incolores de vesces que l'on a fait germer à l'obscurité; on exprime le suc, on fait bouillir pour séparer l'albumine, on filtre, on évapore et l'on fait cristalliser, comme il est dit plus haut.

L'asparagine forme des prismes rhombiques, incolores, difficilement solubles dans l'eau froide, presque insolubles dans l'alcool; elle s'unit aux acides et aux bases pour former des sels.



Acide éthylidénosuccinique.

On obtient cet acide en faisant bouillir l'acide α -cyano-propionique avec l'hydrate potassique. Il se distingue de l'acide succinique normal en ce qu'il se sublime à 100°, entre en fusion à 130°, et en ce qu'il est soluble dans 5 p. d'eau. Les succinates alcalins qu'il forme ne sont pas précipités par la solution de chlorure ferrique.

Acides pyrotartriques : $\text{C}^3\text{H}^6 \begin{cases} \text{CO.OH} \\ \text{CO.OH} \end{cases}$. Quatre isomères sont connus.

L'un de ces isomères, l'acide méthylsuccinique : $\begin{array}{l} \text{CH}^3 - \text{CH} - \text{CO.OH} \\ | \\ \text{CH}^2 - \text{CO.OH} \end{array}$, se produit par distillation sèche de l'acide tartrique, ou lorsqu'on chauffe ce dernier à 180° avec de l'acide chlorhydrique concentré. A une température plus élevée, l'acide pyrotartrique se transforme en anhydride : $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^3$.

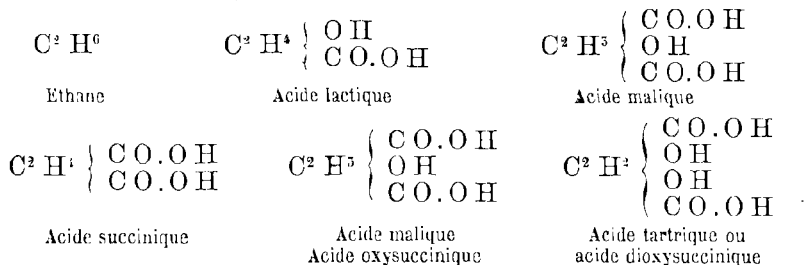
Acide subérique : $\text{C}^6\text{H}^{12} \begin{cases} \text{CO.OH} \\ \text{CO.OH} \end{cases}$. On l'obtient en faisant bouillir pendant longtemps une production subéreuse (liège) avec de l'acide nitrique concentré.

Acide sébacique : $\text{C}^8\text{H}^{16} \begin{cases} \text{CO.OH} \\ \text{CO.OH} \end{cases}$ (acide ipoméique). On l'obtient en faisant bouillir la résine de Jalap, le blanc de baleine ou l'acide stéarique avec l'acide nitrique, ou bien encore par distillation sèche de l'acide oléique.

Acide roccellique : $\text{C}^{13}\text{H}^{50} \begin{cases} \text{CO.OH} \\ \text{CO.OH} \end{cases}$. Il existe dans l'orseille (*Roccella tinctoria*), d'où on peut l'extraire par l'ammoniaque.

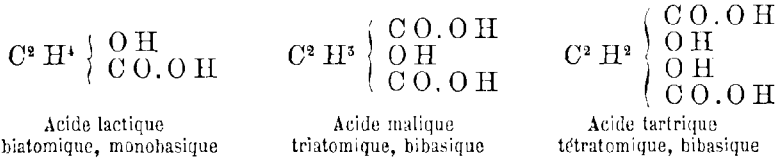
ACIDES-ALCOOLS.

On désigne sous ce nom des combinaisons organiques qui renferment en même temps le groupe carboxylique : CO.OH , et le groupe hydroxylique : OH , et qui, à côté de leurs propriétés acides, possèdent aussi certaines propriétés des alcools. On peut les considérer comme des hydrocarbures dans lesquels des atomes d'hydrogène sont remplacés, les uns par le groupe carboxylique, les autres par le groupe hydroxylique, ou bien encore, comme des acides dans lesquels 1 ou plusieurs atomes d'hydrogène ont été remplacés par le groupe hydroxylique :



Comme ces acides renferment un nombre d'atomes d'oxygène plus considérable que les acides dont on les fait dériver, on leur donne aussi parfois le nom d'oxyacides.

La basicité des acides-alcools répond au nombre de carboxyles qu'ils renferment; leur atomicité, à celui des hydroxyles, et l'on fait entrer dans la supputation de ces derniers les hydroxyles renfermés dans chacun des groupes carboxyliques que contient l'acide :



Lorsqu'on sature les acides-alcools par les bases, on ne peut en général remplacer par des atomes de métal que les atomes d'hydrogène des groupes carboxyliques; les atomes d'hydrogène des hydroxyles ne peuvent guère être substitués que par l'action du potassium ou du sodium métallique sur les sels ou les éthers des acides-alcools.

ACIDES BIATOMIQUES MONOBASIQUES, $\text{C}^n \text{H}^{2n} \text{O}^3 = \text{C}^n \text{H}^{2n} \left\{ \begin{array}{l} \text{O H} \\ \text{C O. O H} \end{array} \right.$

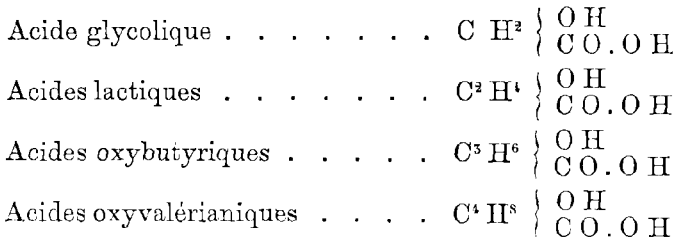
Série de l'acide lactique.

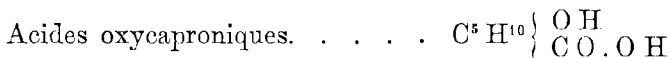
Ces acides dérivent d'hydrocarbures de la série du gaz des marais par remplacement de 2 atomes d'hydrogène, l'un, par un hydroxyle, l'autre par un carboxyle. Leur formule empirique diffère de celle des acides de la série grasse, par un contenu, en plus, d'un atome d'oxygène.

Suivant la position occupée par l'hydroxyle, on distingue, comme dans les alcools monoatomiques, des acides primaires, secondaires et tertiaires, qui fournissent des produits d'oxydation différents.

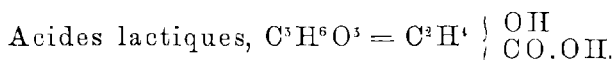
A l'exception des acides lactiques, qui jusqu'à présent n'ont pas encore été préparés à l'état anhydre, les termes de la série de l'acide lactique sont des composés solides, cristallins, incolores, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, qui se décomposent par la distillation.

Les acides suivants sont connus et ont été isolés :

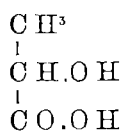




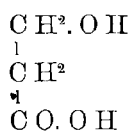
Acide glycolique : $CH^2 \left\{ \begin{array}{l} O H \\ C O . O H \end{array} \right.$ (acide oxyacétique). Il existe dans le raisin avant sa maturité, ainsi que dans les feuilles de la vigne sauvage (*Ampelopsis hederacea*), il forme des cristaux incolores.



Les acides lactiques répondent aux deux formules de structure suivantes :



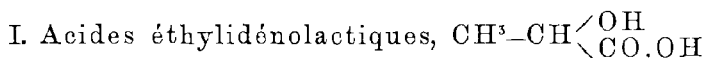
Acide α -oxypropionique
Acide éthylidénolactique



Acide β -oxypropionique
Acide éthylénolactique

Le premier de ces acides, l'acide α -oxypropionique, qui renferme le groupe éthylidénique : $CH^3-CH \left\langle \begin{array}{l} / \\ \backslash \end{array} \right.$, se nomme généralement acide éthylidénolactique. Le second, l'acide β -oxypropionique, qui renferme le groupe éthylénique : CH^2-CH^2 , a pris le nom d'acide éthylénolactique.

En dehors de ces 2 acides lactiques, qui possèdent une structure moléculaire différente, on connaît un 3^e acide lactique, l'acide paralactique ou sarcolactique, qui a la même constitution que l'acide éthylidénolactique, mais qui s'en distingue par la propriété qu'il possède de dévier à droite la lumière polarisée. L'acide éthylidénolactique proprement dit est optiquement inactif.



1. Acide éthylidénolactique optiquement indifférent.

Acide lactique ordinaire, acide lactique de fermentation, acide α -oxypropionique.

Acidum lacticum.

Historique. — En 1780, Scheele découvrit l'acide lactique dans du lait aigri; jusqu'alors on avait attribué l'acidité du lait à l'acide acétique; Berzélius (1807) constata la présence de l'acide lactique dans différentes autres substances animales. Liebig distingua le premier, l'acide sarcolactique de l'acide lactique de fermentation.

État naturel. — L'acide lactique se rencontre dans le suc gastrique, dans le liquide musculaire, etc.; il paraît être un produit de décomposition du sucre, de l'amidon et d'autres substances organiques,

Lorsque ces substances sont soumises à la fermentation ou subissent la putréfaction. Ainsi, on rencontre l'acide lactique dans le lait aigri, dans la choucroûte, dans le vin gâté, dans les fruits confits, dans les extraits de plantes, dans l'opium, etc.

Production. — On produit artificiellement l'acide lactique en oxydant le glycol *o*-propylénique : $\text{C H}^2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{C H}^2 . \text{OH}$, par l'acide nitrique (Würtz); en faisant réagir l'acide nitreux sur l' α -alanine (acide *o*-amidopropionique); par l'action de l'hydrate barytique sur le sucre de canne, à la température de 150°; en chauffant le sucre de raisin avec de la soude caustique à 96°, etc., etc.

Préparation. — On prépare d'habitude l'acide lactique par fermentation du sucre de la façon suivante :

On abandonne au repos 1 $\frac{1}{2}$ litre de lait écrémé, jusqu'à ce qu'il se coagule; on passe à travers un linge, on lave le caséum au moyen de 3 litres d'eau distillée et l'on passe de nouveau. On réunit les colatures; on y ajoute 200 g. de sucre de lait pulvérisé et l'on favorise la solution par l'action d'une chaleur très modérée; on ajoute encore 100 g. de bicarbonate sodique en gros fragments, puis on place le mélange dans un vase découvert dans un endroit dont la température est comprise entre 25° et 35°. Après 1 jour, on agite et l'on examine au moyen d'un papier de tournesol la réaction du mélange; lorsque cette réaction est devenue acide, on ajoute 50 g. de bicarbonate sodique en fragments, et l'on répète les additions autant de fois que cela est nécessaire. La fermentation dure environ une semaine; on peut la considérer comme terminée, lorsque, 24 heures après une addition de bicarbonate sodique, le mélange n'est plus redevenu acide. On ajoute alors à la liqueur fermentée de l'acide chlorhydrique en quantité suffisante pour lui donner une forte réaction acide (environ 30 g. d'acide chlorhydrique à 25 %), puis on fait bouillir un instant dans une bassine de cuivre et l'on passe, à chaud, à travers un linge. On évapore la colature au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse légère; on laisse refroidir, puis on agite, dans un flacon qui peut se fermer, avec 6 vol. d'alcool à 90 %. On laisse déposer, puis on enlève la couche alcoolique au moyen d'un siphon, et l'on agite de nouveau le résidu avec une quantité d'alcool à 75 %, égale à celle que l'on a précédemment employée. On réunit les liqueurs alcooliques, on les filtre, on les pèse et l'on en prend 20 g. que l'on évapore à siccité au bain-marie; le résidu, bien desséché, est du lactate sodique que l'on pèse encore chaud; on détermine alors par une proportion, la quantité de lactate sodique que contient le liquide alcoolique. Pour chaque fraction de 100 g. de ce dernier sel, on prend 38 g. d'oxyde de zinc pur, que l'on dissout dans environ 135 g. d'acide chlorhydrique pur à 25 %; on filtre à travers le verre filé, on évapore à demi-volume, puis on ajoute la solution de chlorure de zinc à la solution alcoolique de lactate sodique.

Après quelques jours de repos, on recueille le lactate de zinc qui s'est entièrement déposé, on le place dans un linge pour l'égoutter, on le lave avec un peu d'alcool, puis on l'agite encore dans un vase avec 4 vol. d'alcool dilué. Après 12 heures de contact, pendant lesquelles on a souvent agité le mélange, on jette sur un filtre de toile, on égoutte et on lave encore avec un peu d'alcool dilué, puis on exprime. Le lactate de zinc, obtenu de cette façon, ne renferme plus que des traces de chlorure sodique, de chlorure zincique et de mannite; on le dissout dans environ 8 p. d'eau distillée bouillante, on filtre à chaud, puis on abandonne la solution au repos. On recueille les cristaux, on évapore les eaux-mères au tiers du volume et on les abandonne de nouveau à la cristallisation; les dernières eaux-mères sont rejetées. Le lactate de zinc cristallisé est de nouveau lavé avec un peu d'alcool dilué, puis dissous dans 40--50 p. d'eau bouillante. On fait arriver dans la liqueur chaude du sulfide hydrique, jusqu'à sursaturation; on la filtre ensuite et on l'évapore au bain-marie, jusqu'à ce qu'elle ne dégage plus de vapeurs aqueuses. Le résidu sirupeux est de l'acide lactique; cet

acide est généralement incolore; il est privé de chlorures de zinc et de sodium, si les lavages ont été soigneusement effectués. Si l'acide possédait une coloration jaunâtre accentuée, on le dissoudrait dans 2 p. d'alcool froid et on le placerait en digestion avec du charbon d'os exempt de chaux.

Ce procédé est un peu compliqué, mais il mérite la préférence quand il s'agit de préparer un acide pur. On peut le simplifier en ajoutant directement à la liqueur en fermentation de l'oxyde de zinc (74 g., au lieu de 100 g. de bicarbonate). Après la fermentation, on recueille le lactate de zinc, que l'on dissout dans la plus petite quantité possible d'eau bouillante; on acidifie la liqueur par l'acide chlorhydrique, on la fait bouillir et on la passe à chaud. Par refroidissement, le lactate de zinc cristallise; on le lave au moyen d'alcool dilué, chauffé à 50—60°, en l'agitant dans un vase avec ce liquide; on filtre et on égoutte. Le lactate de zinc est alors dissous dans 8 p. d'eau bouillante; par refroidissement, la liqueur dépose des cristaux que l'on traite par le sulfide hydrique, comme il est dit plus haut.

Un autre procédé de préparation de l'acide lactique est le suivant :

On dissout dans 17 litres d'eau bouillante, 3000 g. de sucre de canne et 15 g. d'acide tartrique; on abandonne la liqueur au repos pendant quelques jours, afin de transformer le sucre de canne en sucre inverti; on ajoute alors 100 g. de vieux fromage ou de viande en putréfaction et 1200 g. d'oxyde de zinc, le tout finement divisé dans 4 litres de lait aigri. On abandonne à la fermentation pendant 8 jours, à la température de 30—35°, en agitant de temps à autre. La fermentation est terminée lorsque la masse, qui était d'abord liquide, s'est transformée en un mélange épais; ce dernier renferme du lactate de zinc, mélangé d'une certaine quantité de mannite; on le fait bouillir, afin d'obtenir la solution du lactate de zinc; on filtre et l'on évapore le liquide filtré à cristallisation. Le lactate de zinc qui se dépose est purifié par des cristallisations successives, puis enfin dissous dans l'eau bouillante et décomposé par le sulfide hydrique. La liqueur est évaporée à consistance de sirop liquide. Pour la débarrasser du lactate de zinc et de la mannite qu'elle renferme encore, on l'extrait par l'éther; on élimine ensuite l'éther par distillation et l'on chauffe le résidu au bain-marie, à l'air libre, jusqu'à ce qu'il possède une pes. spéc. de 1,24.

Il est important de maintenir la température entre 25° et 30°; au delà de ces limites, la fermentation lactique se transforme en fermentation butyrique; au-dessous de 25°, on obtient, comme produits principaux, de l'alcool, de l'acide acétique et de l'acide propionique. Comme le vieux fromage renferme de l'acide butyrique, ce dernier passe dans la liqueur en fermentation.

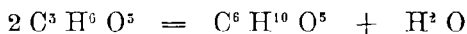
La fermentation lactique est le résultat d'un processus physiologique. Sous l'influence de ferments organisés, appartenant à la classe des bactéries, la glucose : $C^6H^{12}O^6$, est dédoublée en 2 molécules d'acide lactique : $2(C^3H^6O^3)$. La saccharose est d'abord transformée en glucose avant de subir la fermentation lactique; en même temps, il se forme de petites quantités de mannite. La fermentation réclame le concours de l'oxygène de l'air; elle est activée lorsque le liquide fermentescible se trouve dans un vase largement ouvert; elle est retardée, ou même entièrement supprimée, lorsque l'opération s'accomplit dans un flacon à étroite ouverture ou dans un flacon privé du contact de l'air. La présence des bases paraît jouer ici un rôle important; en présence du carbonate sodique, du carbonate calcique, etc., le sucre donne de l'acide lactique et de l'acide acétique, lorsqu'on additionne sa solution du *Saccharomyces cerevisia* de la levure de bière. Ce n'est qu'en l'absence des bases qu'a lieu la fermentation alcoolique proprement dite. Cette fermentation alcoolique se produit également dans la préparation de l'acide lactique, lorsque l'on néglige de saturer l'acide au fur et à mesure de sa formation.

Propriétés. — L'acide éthylidénolactique ne paraît pas encore avoir été préparé à l'état entièrement anhydre, par la raison qu'il se décom-

pose partiellement lorsque l'on concentre trop fortement sa solution. Sous son état le plus concentré, il possède une pes. spéc. de 1,248 à 15°, et ne se solidifie pas à -24°. Il constitue alors un liquide sirupeux, incolore, inodore, hygroscopique, d'une saveur et d'une réaction fortement acides, qui déplace l'acide acétique de ses combinaisons et dissout le phosphate calcaïque. L'acide lactique médicinal renferme généralement de petites quantités d'eau. L'acide de la pharmacopée germanique possède une pes. spéc. de 1,21—1,22 (codex français : 1,215), qui répond à un contenu en acide de 79—84 % environ.

L'acide lactique est soluble en toute proportion dans l'eau, l'alcool et l'éther; il est insoluble dans l'essence de pétrole, le chloroforme et le sulfure de carbone.

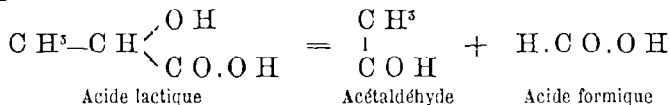
L'acide lactique se volatilise en partie avec la vapeur d'eau, mais on ne peut le distiller sans qu'il se décompose. Chauffé à la température de 130—140°, il perd de l'eau, en se transformant en acide dilactique :



Cette combinaison se produit déjà à la température ordinaire, lorsqu'on place l'acide lactique concentré sous cloche avec de l'acide sulfurique. L'acide dilactique constitue une masse jaunâtre, anorphe, se ramollissant par la chaleur; il est soluble dans l'alcool et l'éther, mais il est très peu soluble dans l'eau froide. Lorsqu'on le chauffe au delà de 150°, il abandonne de nouveau de l'eau et se transforme en lactide, tables rhombiques insolubles dans l'eau :



Sur la lame de platine, l'acide lactique brûle avec une flamme pâle, en laissant un léger charbon facilement combustible. L'acide sulfurique concentré ne le décompose qu'avec le concours de la chaleur. L'acide sulfurique de moyenne concentration, chauffé à 120—130° avec l'acide lactique, le transforme en acétaldéhyde et en acide formique :



L'acide nitrique concentré transforme l'acide lactique en acide nitrolactique : $\text{C}^2 \text{H}^3 - \text{C}^1 \text{H} \begin{cases} \text{O} (\text{N} \text{O}^2) \\ \text{C} \text{O} . \text{O} \text{H} \end{cases}$

Les oxydants transforment l'acide lactique en acétaldéhyde et en acide formique; les oxydants énergiques, tels que l'acide chromique, donnent de l'acide acétique, de l'anhydride carbonique et de l'eau.

Sous l'influence d'organismes appartenant au règne animal, l'acide lactique se transforme aisément en acide butyrique; sous l'influence des bactéries, il donne des acides propionique et acétique. Ces trans-

formations se produisent surtout facilement lorsque l'acide se trouve à l'état de sel calcique.

Essai. — L'acide lactique officinal doit être incolore ou faiblement jaunâtre, inodore, de consistance sirupeuse. Lorsqu'on le chauffe fortement, il doit brûler avec une flamme éclairante, sans laisser de résidu. Il doit être soluble, en toute proportion, dans l'eau, l'alcool et l'éther. Enfin, il doit posséder la pes. spéc. exigée. Chauffé avec la solution de permanganate potassique, il dégage l'odeur d'aldéhyde.

La solution aqueuse d'acide lactique (1 : 10) ne doit se troubler ni par la solution de chlorure barytique — absence d'acide sulfurique —, ni par la solution de nitrate d'argent — absence d'acide chlorhydrique —, ni par la solution d'oxalate ammonique — absence de combinaisons calciques —, ni par le sulfide hydrique — absence de métaux —, ni par l'eau de chaux en excès, même lorsque l'on chauffe — absence d'acides citrique, tartrique —.

On introduit dans un tube à réaction, large et court, 2 c.c. d'acide lactique et l'on chauffe à la température de 50—60°. Il ne doit pas se dégager d'odeur rance — absence d'acide butyrique, d'acides gras —. Après refroidissement, on ajoute à l'acide un égal volume d'acide sulfurique concentré; la liqueur ne doit pas se colorer en brun, même lorsqu'on la chauffe jusqu'à 100° — absence de sucre, de gomme —. Le sucre peut encore être décelé par la liqueur de Fehling, après neutralisation de l'acide par la potasse. La mannite laisserait un résidu insoluble dans l'éther.

Pour reconnaître une altération par la glycérine, on évapore à siccité l'acide lactique avec un excès d'oxyde de zinc et l'on extrait le résidu, à froid, par 3 p. d'alcool absolu; on filtre; le liquide filtré ne doit pas posséder de saveur douceâtre, après concentration.

Usages. — L'acide lactique active la digestion; c'est celui des acides organiques qui est le mieux supporté. On le donne à la dose de 5—10—15 g. en un jour, dilué d'eau sucrée. Il dissout les mucilages et les fausses membranes. Il sert surtout à préparer les lactates.

Caractères de l'acide lactique. — L'acide lactique ne possède pas de réaction bien caractéristique. Les lactates de calcium et de zinc cristallisent en aiguilles groupées; sous le microscope, cette cristallisation présente un aspect particulier et sert à caractériser de petites quantités d'acide lactique.

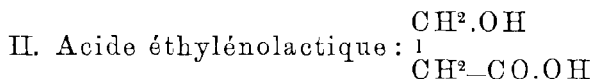
L'acide lactique se distingue des autres acides par sa consistance sirupeuse, son absence complète d'odeur, sa solubilité dans l'eau, l'alcool et l'éther, et par l'odeur d'aldéhyde qu'il dégage lorsqu'on le traite par le permanganate potassique. La solution d'acétate de plomb ne produit pas de précipité dans l'acide lactique, même lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque — distinction des acides malique, glycolique, etc. —. La solution de chlorure ferrique donne les mêmes résultats négatifs. Lorsqu'on fait bouillir une solution ammoniacale d'acide lactique, traitée par le chlorure ferrique, elle se colore d'abord en rouge brun et précipite ensuite de l'hydrate ferrique. Les solutions d'hydrate, de sulfate et de chlorure calcique ne précipitent l'acide lactique ni à froid, ni à chaud.

2. Acide éthylidénolactique dextrogyre.

Acide paralactique, acide sarcolactique.

Cet acide se rencontre surtout dans le liquide musculaire; il possède la même constitution et les mêmes propriétés que l'acide précédent; il s'en distingue en

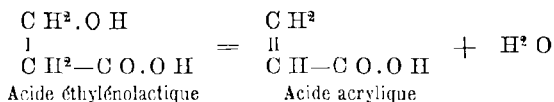
ce que sa solution aqueuse dévie fortement la lumière polarisée vers la droite. Lorsqu'on le chauffe, il fournit de l'acide dilactique et une lactide optiquement inactifs, qui, par ébullition avec l'eau, se transforment en acide lactique indifférent.



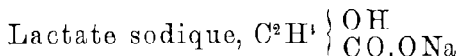
Acide β -oxypropionique, acide hydracrylique.

Il existe à côté de l'acide paralactique dans le liquide musculaire. On l'obtient artificiellement en faisant réagir l'oxyde d'argent humide sur l'acide β -iodopropionique.

Lorsqu'on chauffe cet acide, il ne donne ni acide dilactique, ni lactide; il se décompose en acide acrylique et en eau :



Par oxydation, l'acide éthylénolactique fournit de l'acide oxalique et de l'anhydride carbonique.



Natrum lacticum.

Lorsqu'on maintient pendant longtemps une solution de lactate sodique à la température du bain-marie, on peut obtenir le sel sous forme d'une masse blanche sèche, mais, sous cette forme, il est extraordinairement hygroscopique, et il est presque impossible de le conserver sans qu'il se liquéfie, aussi ne connaît-on guère le lactate sodique qu'à l'état de liquide sirupeux, incolore ou faiblement jaunâtre, d'une saveur saline faible, qui se dissout dans l'eau et l'alcool, mais non pas dans l'éther.

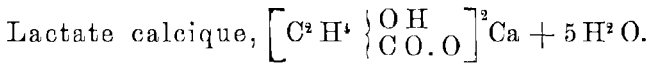
Préparation. — On prépare le lactate sodique en faisant un mélange de 100 p. de lactate calcique, sec, de 62 p. de bicarbonate sodique et de 200 p. d'eau distillée. On chauffe à l'ébullition; après refroidissement on ajoute 250 p. d'alcool, on agite et on laisse ensuite reposer pendant quelques jours. Après ce temps, l'on filtre, on retire l'alcool par la distillation et on évapore, au bain-marie, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs aqueuses.

On peut aussi préparer le lactate sodique en neutralisant l'acide lactique, dilué de son poids d'eau, par le carbonate sodique pur (3,7 p. de bicarbonate et 4 p. d'acide lactique à 1,24 pes. spéc., donnent 5 p. de lactate).

Essai. — On triture 2 g. de lactate sodique avec 3 g. de sulfate zincique cristallisé et l'on chauffe au bain-marie; on extrait ensuite la masse par un mélange de 10 p. d'alcool anhydre et de 5 p. d'éther. On évapore le liquide alcoolico-éthéré; on ne doit pas obtenir de résidu — absence de glycérine —. La solution aqueuse de lactate ne doit donner de précipité blanc, ni par le nitrate barytique, ni par l'acétate plombique — absence d'acides sulfurique, oxalique, tartrique —; l'acétate de plomb décèlerait aussi l'acide malique. La solution de lactate sodique ne doit pas non plus précipiter par

l'oxalate ammonique — absence de calcium —, ni par le sulfide hydrique, ni par le sulfhydrate ammonique — absence de métaux —. Traitée par la solution de chlorure ferrique, la solution de lactate sodique ne doit pas donner de précipité jaune brun — absence d'acide butyrique —; une coloration rouge indiquerait l'acide acétique. L'acide butyrique serait encore décelé par l'odeur qu'il dégage, lorsqu'on traite le lactate par l'acide sulfurique. Lorsqu'on traite le lactate sodique par l'acide sulfurique concentré et froid, il ne doit pas noircir — absence de sucre —. L'acide sulfurique ne colore le lactate sodique que lorsqu'on le chauffe avec ce sel.

Usages. — Le lactate sodique est calmant et sédatif. On le donne à la dose de 20—50 gouttes, 1 ou 2 fois par jour, dans de l'eau sucrée.

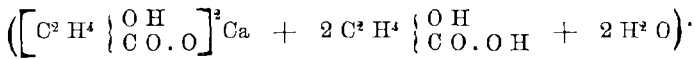


Calcaria lactica.

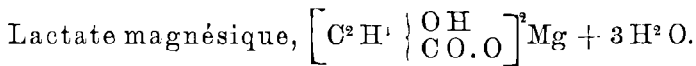
Le lactate calcique est une poudre blanche, cristalline, d'une saveur saline, chaude; il est soluble dans 9—10 p. d'eau à la température moyenne; il est à peine soluble à froid dans l'alcool anhydre, il est très soluble dans l'eau et l'alcool bouillants.

On l'obtient en traitant un mélange bouillant de 100 p. d'acide lactique et de 500 p. d'eau par du carbonate calcique pur, jusqu'à ce que ce dernier soit en léger excès. La liqueur est filtrée bouillante et évaporée à siccité au bain-marie. On peut aussi l'obtenir à l'état cristallisé par évaporation lente de sa solution.

Le lactate calcique peut former avec l'acide lactique un sel acide de la composition suivante :



Le lactate calcique entre dans la composition du lacto-phosphate calcique. Il sert aussi à préparer d'autres lactates.



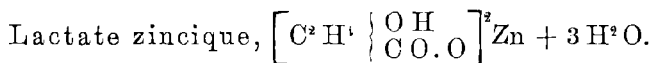
Magnesia lactica.

Le lactate magnésique forme de petits cristaux prismatiques blancs ou légèrement jaunâtres, souvent réunis en croûtes. Il se dissout dans 30 p. d'eau à 15°; dans 3,5 p. d'eau bouillante, en donnant une solution neutre, dont la saveur est à peine amère. Il est insoluble dans l'alcool. Chauffé au bain-marie, il perd son eau de cristallisation.

On l'obtient en diluant l'acide lactique de 10 p. d'eau et en ajoutant à cette solution chauffée, du carbonate magnésique jusqu'à neutralisation. On filtre, après repos, on évapore à pellicule et on fait cristalliser dans un endroit frais.

Essai. — Le lactate magnésique doit se dissoudre complètement dans l'eau en donnant une solution neutre, qui ne doit pas être modifiée par le nitrate d'argent — absence de chlorures —, ni par le nitrate barytique — absence de sulfates —, ni par le sulfide hydrique — absence de métaux —, ni par la solution d'acétate plombique — absence d'acides tartrique, citrique, etc., —, ni par l'oxalate ammonique — absence de lactate calcique —.

Usages. — On emploie le lactate magnésique comme purgatif léger, à la dose de 1—2—3 g., 3—4 fois par jour.



Zincum lacticum.

Le lactate zincique forme des pyramides rhombiques à 4 pans, incolores, ordinairement réunies en croûtes, solubles dans 60 p. d'eau à la température moyenne, dans 6 p. d'eau bouillante; la solution possède une réaction acide, une saveur faiblement métallique et astringente. Le lactate zincique est peu soluble dans l'alcool. Lorsqu'on le chauffe à 100°, il perd son eau de cristallisation; il commence à se décomposer vers 210°.

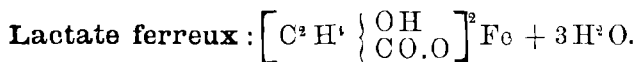
Préparation. - On obtient le lactate de zinc en saturant l'acide lactique dilué et chauffé par l'hydrocarbonate de zinc récemment précipité. On peut aussi l'obtenir par double décomposition en traitant une solution de lactate calcique par une solution de chlorure de zinc.

Essai. - Le paralactate (sarcolactate) de zinc se reconnaît par solution du sel dans l'eau. Le paralactate est beaucoup plus soluble.

Le lactate de zinc ne doit pas donner d'effervescence lorsqu'on l'arrose d'acide sulfurique concentré; il doit rester incolore et inodore - absence de sucre, d'acide butyrique, d'acide acétique, etc. - . La solution aqueuse du lactate ne doit précipiter ni par le chlorure barytique - absence de sulfate -, ni par le nitrate d'argent - absence de chlorure -, ni par l'acétate plombique - absence d'acides oxalique, tartrique, etc. - . Le sulfide hydrique n'y doit produire qu'un précipité blanc pur - absence de métaux étrangers - . Traitée par du carbonate ammoniacal, la solution donne un précipité qui doit être entièrement soluble dans un excès du précipitant - absence de sels calciques, de métaux - . La solution ammoniacale ainsi obtenue, traitée par quelques gouttes de phosphate sodique, ne doit pas former de précipité, même à la longue, - sels magnésiques - .

On incinère 1 g. du produit, après l'avoir traité plusieurs fois par l'acide nitrique, comme il est dit à l'article: Valérianate de zinc; le poids de l'oxyde de zinc, obtenu comme résidu, doit être de 0,272 g. environ.

Usages. - Ils sont analogues à ceux du valérianate, de l'acétate et de l'oxyde. Dose maxima : 0,1 g.; en un jour : 0,5 g.



Ferrum lacticum oxydulatum.

Le lactate ferreux officinal forme des cristaux aiguillés, blanc verdâtre, ordinairement réunis en croûtes, ou une poudre cristalline de même couleur. Il se dissout dans 50 p. d'eau à la température ordinaire et dans 12 p. d'eau bouillante, en donnant une solution d'une réaction acide, d'une saveur douceâtre ferrugineuse; il est insoluble dans l'alcool. Sa solution verdâtre, abandonnée à l'air, devient bientôt jaune, puis brune, en passant à l'état ferrique. L'ammoniaque et la potasse en séparent de l'hydrate ferreux.

Préparation. — On peut obtenir le lactate ferreux en dissolvant le fer dans l'acide lactique dilué, puis en précipitant par l'alcool la solution de lactate ferreux ainsi obtenue. La poudre cristalline qui se sépare est ensuite lavée à l'alcool.

On le prépare également en traitant une solution de lactate calcique par une solution de sulfate ferreux ou de chlorure ferreux; on filtre et l'on fait cristalliser.

Ordinairement, on le prépare de toutes pièces en opérant de la façon suivante: on place dans un endroit chaud du lait écrémé et on l'y laisse jusqu'à ce qu'il soit caillé. On sépare le caséum du petit lait par filtration à l'étamine. 500 p. de ce petit lait trouble sont additionnées de 100 p. d'eau, de 25 p. de sucre (sucre en pain), de 25 p. de limaille de fer et de 10 p. de vieux fromage, que l'on a transformé en une espèce d'émulsion au moyen de 30—50 p. d'eau. On place le tout à une température qui ne doit pas dépasser 35°, ni rester en dessous de 20° (la température la plus favorable est celle de 30—33°). Une température inférieure favorise la production d'alcool, une température supérieure provoque la fermentation butyrique. On agite le mélange 4—5 fois par jour. La fermentation lactique se produit après un jour; elle se manifeste par la formation de bulles, et l'acide lactique formé s'unit au fer pour donner du lactate ferreux. Après 2 jours de fermentation, on ajoute 25 nouvelles p. de sucre et l'on continue les additions de sucre, de 2 en 2 jours, jusqu'à ce que leur somme totale atteigne 125 ou 130 p. La fermentation lactique est terminée lorsqu'il ne s'assemble plus de bulles à la surface du liquide. On ajoute 200 p. d'eau bouillante et 5 p. de sucre, puis on fait bouillir le tout pendant quelque temps à feu nu et en agitant modérément. On jette enfin la liqueur bouillante sur un filtre en toile; le résidu est bouilli avec 150 nouvelles p. d'eau, puis reversé sur le filtre.

La colature est une solution saturée de lactate ferreux, renfermant des quantités variables de lactate ferrique. Pour séparer ce dernier, on ajoute à la liqueur le tiers de son volume d'alcool, puis on l'abandonne pendant 1 $\frac{1}{2}$ jour dans un endroit froid, en agitant au bout de 2—4 heures. Il se précipite une masse cristalline de lactate ferreux, que l'on introduit dans un appareil à déplacement et qu'on lave à l'alcool. On recueille le produit, on l'exprime et on le sèche. Les eaux-mères, précipitées par l'alcool qui a servi au lavage, fournissent, après quelques jours de repos, une nouvelle quantité de lactate ferreux.

Essai. — Le lactate ferreux doit se dissoudre complètement dans 50 p. d'eau froide, en donnant une solution verdâtre jaunâtre, mais non pas jaune ou brune — absence de sel ferrique —. La solution ainsi obtenue ne doit donner tout au plus qu'un léger trouble par la solution d'acétate plombique — absence de sulfates, de chlorures, de tartrates, de malates, de citrates —. Traitée par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, puis par le sulfide hydrique, elle ne doit donner qu'un très léger trouble blanc de soufre — absence de métaux étrangers —; par le ferrocyanure potassique, elle ne doit se colorer que faiblement en bleu — absence de quantités notables de sel ferrique —.

La solution de lactate ferreux, acidulée par l'acide nitrique, ne doit donner qu'un très léger trouble par le nitrate d'argent — absence de traces trop importantes de chlorures —, et par le chlorure barytique — absence de sulfates —.

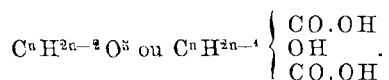
La solution de lactate ferreux, traitée par la potasse en excès, puis filtrée et chauffée avec du sulfate de cuivre, ne doit pas se coaguler — absence de gomme arabique —, ni donner de trouble rouge — absence de dextrine, de sucre de lait —.

Pour constater les sels alcalins, on incinère 1 g. du produit, après l'avoir mouillé d'acide nitrique, puis on lave le résidu qui est de l'oxyde ferrique, au moyen d'eau distillée bouillante. On filtre; le liquide filtré ne doit pas laisser de résidu lorsqu'on l'évapore à siccité.

Le résidu d'oxyde ferrique, lavé à l'eau bouillante, est chauffé avec de l'acide acétique dilué; la liqueur obtenue par filtration, additionnée d'ammoniaque en excès et d'oxalate ammonique, ne peut donner qu'un très faible trouble, même après un long repos — absence de traces trop importantes de calcium —. On filtre de nouveau et l'on ajoute au liquide filtré du phosphate sodique; un trouble indiquerait la magnésie.

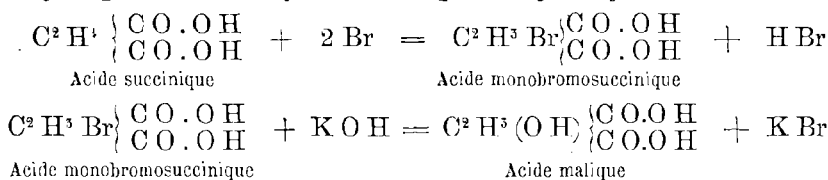
Usages. — Le lactate ferreux est un sel qui charge peu l'estomac. On le donne à la dose de 0,1—0,2—0,5 g., 3 à 4 fois par jour, dans l'anémie, la chlorose, etc.

ACIDES TRIATOMIQUES & BIBASIQUES,

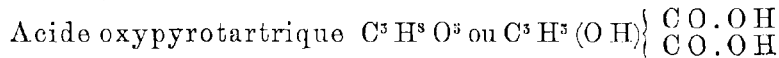
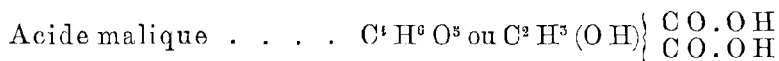
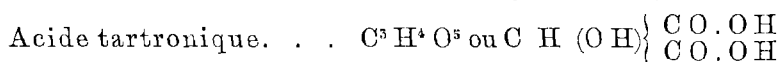


Série de l'acide malique.

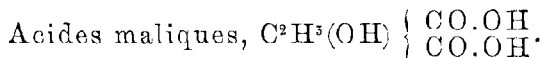
Ces acides doivent être considérés comme des oxyacides des termes de la série de l'acide oxalique, dont ils se distinguent en ce qu'ils renferment un atome d'oxygène en plus. On les obtient facilement, en remplaçant dans les acides de la série oxalique, un atome d'hydrogène du reste hydrocarburé par un hydroxyle : OH



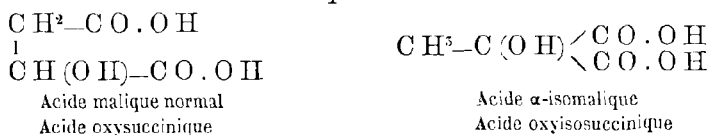
Les trois acides suivants sont les mieux connus de la série :



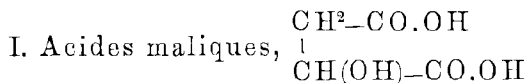
L'acide tartronique se rencontre dans les produits de l'oxydation du glucose par la solution cupricoalcaline.



On connaît deux acides maliques de constitution différente :



L'acide malique normal est connu sous deux modifications : l'une optiquement active, l'autre optiquement indifférente.



Acide malique optiquement actif.

Acide malique ordinaire.

Acidum malicum.

Historique. — L'acide malique a été préparé à l'état impur par Scheele (1785). C'est à Liebig que nous sommes redevables de la connaissance complète de cet acide (1833).

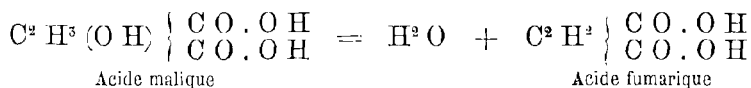
État naturel. — L'acide malique est très répandu dans le règne végétal, tant à l'état de liberté que combiné au potassium, au calcium, au magnésium et aux alcaloïdes. Il est contenu en grande quantité dans la plupart des fruits comestibles, dans les pommes aigres, dans les raisins non mûrs, les prunes, les cerises, les coings, les fraises, les groseilles, les framboises, enfin dans les baies non mûres du sorbier, de l'épine-vinette, etc.

On l'obtient artificiellement en faisant réagir l'acide nitreux sur l'asparagine, ou l'acide iodhydrique sur l'acide tartrique.

Préparation. — On prépare facilement l'acide malique au moyen du suc clarifié des baies de sorbier non mûres. On ajoute à ce suc un lait de chaux en quantité insuffisante pour le neutraliser entièrement et l'on fait bouillir pendant longtemps; il se forme un précipité de malate neutre de calcium : $\text{C}^4\text{H}^4\text{CaO}^5 + \text{H}^2\text{O}$; on recueille ce précipité, on le lave avec un peu d'eau, on le presse et on le dissout dans de l'acide nitrique dilué (1 : 10) et bouillant. Par refroidissement, il se précipite des cristaux transparents, peu solubles, de malate acide de calcium : $(\text{C}^4\text{H}^3\text{O}^5)^2\text{Ca} + 8\text{H}^2\text{O}$, que l'on purifie facilement par cristallisation de l'eau bouillante. Les cristaux dissous dans l'eau bouillante sont précipités par une solution d'acétate de plomb; le malate de plomb obtenu, est lavé, suspendu dans de l'eau et décomposé par le sulfide hydrique. On filtre la solution pour la séparer du sulfure de plomb et on la concentre fortement.

Propriétés. — L'acide malique cristallise difficilement; il forme des masses agrégées, déliquescentes à l'air humide, qui se dissolvent facilement dans l'eau et l'alcool, moins facilement dans l'éther. Les solutions diluées d'acide malique dévient la lumière polarisée vers la gauche, mais cette déviation diminue au fur et à mesure que l'acide se concentre; l'acide à 34 %, se montre indifférent, et l'acide de plus en plus concentré dévie de plus en plus fortement la lumière vers la droite.

A la température de 150°, l'acide abandonne de l'eau et se transforme en acide fumarique :



L'acide fumarique se rencontre dans le *Fumaria officinalis*, dans différents *Corydalis*, dans le *Glaucium luteum*, dans le lichen d'Islande et dans différents champignons.

Lorsqu'on chauffe brusquement l'acide malique à 180°, il entre en ébullition et donne à la distillation de l'acide et de l'anhydride maléique : $\text{C}^4 \text{H}^4 \text{O}^4$ et $\text{C}^4 \text{H}^2 \text{O}^3$; le résidu se compose d'acide fumarique.

L'acide malique n'a pas de réaction bien caractéristique. On peut le reconnaître à la propriété qu'il possède de se transformer à 150° en acide fumarique, difficilement soluble et parfaitement cristallisable. Les solutions d'hydrate et de sulfate calcique ne précipitent l'acide fumarique et ses sels, ni à froid, ni à chaud; le chlorure calcique ne précipite l'acide neutralisé par l'ammoniaque, que lorsque l'on fait bouillir et au besoin que l'on concentre.

L'acétate de plomb forme dans les solutions de l'acide malique et des malates un précipité blanc de malate de plomb : $\text{C}^4 \text{H}^4 \text{Pb O}^5 + 3 \text{H}^2 \text{O}$, qui devient cristallin après quelques heures, et se dissout en partie, lorsqu'on fait bouillir la liqueur qui le renferme.

Usages. — L'acide malique entre dans la composition de l'extrait de fer pommé.

Malate ferrique.

Ferrum malicum.

Le malate ferrique : $(\text{C}^4 \text{H}^4 \text{O}^5)^3 \text{Fe}^2$, n'est employé que sous la forme suivante :

Extrait de fer pommé.

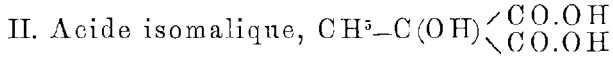
Extractum ferri pomatum.

Préparation. — Le suc obtenu par expression de 1000 p. de pommes aigres est filtré et additionné de 20 p. de limaille de fer très fine. On laisse en contact pendant 5 jours à la température de 50° à 70°, en ayant soin d'agiter le mélange plusieurs fois par jour, puis on filtre après avoir étendu d'eau, si cela est nécessaire, et l'on évapore le liquide filtré à consistance d'extrait.

L'extrait de fer pommé forme une masse noir verdâtre qui contient, outre du sucre et des matières extractives, du malate ferrique et des quantités variables de tannate ferrique qui lui donnent sa couleur noir verdâtre. Il renferme aussi un peu d'acide acétique et d'acide lactique. Le sel qui se trouve d'abord à l'état ferreux, passe en grande partie à l'état ferrique pendant l'évaporation.

Usages. — On donne le malate ferrique à la dose de 0,25—0,5—0,75 g., trois à quatre fois par jour, en solution ou en pilules. Il sert à préparer la teinture de fer pommée.

Acide malique optiquement indifférent. On l'obtient en faisant réagir la potasse ou l'oxyde d'argent humide sur l'acide monobromosuccinique. Il cristallise un peu plus facilement que le précédent; il est moins déliquescent, entre en fusion à 133° seulement et ne se transforme en acide fumarique qu'à la température de 190—200°.



On l'obtient en faisant réagir l'oxyde d'argent humide sur l'acide monobromoisuccinique : $\text{CH}^3\text{-CBr} \begin{cases} \text{CO.OH} \\ \text{CO.OH} \end{cases}$

Au groupe de l'acide malique appartiennent probablement les acides diatérebique et diaterpénylique. Le premier, l'acide diatérebique :

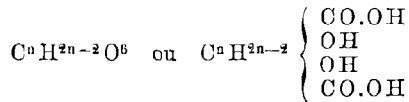
$\text{C}^5\text{H}^9(\text{OH}) \begin{cases} \text{CO.OH} \\ \text{CO.OH} \end{cases}$ donne, quand on le chauffe, une espèce d'anhydride, analogue aux lactides, qui est l'acide térébique : $\text{C}^5\text{H}^9 \begin{cases} \text{CO} \backslash \\ \text{O} \text{---} \\ \text{CO.OH} \end{cases}$. Le second, l'acide

diaterpénylique : $\text{C}^6\text{H}^{11}(\text{OH}) \begin{cases} \text{CO.OH} \\ \text{CO.OH} \end{cases}$ donne, dans les mêmes conditions, l'acide terpénylique : $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{O}^4 + \text{H}^2\text{O}$.

L'acide térébique se produit aussi lorsqu'on chauffe à 80° l'essence de térébenthine avec 4 p. d'acide nitrique à 1,25 pes. spéc.

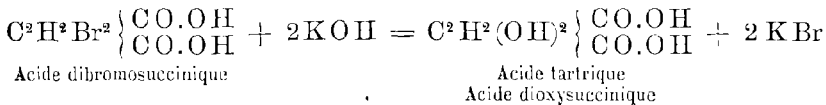
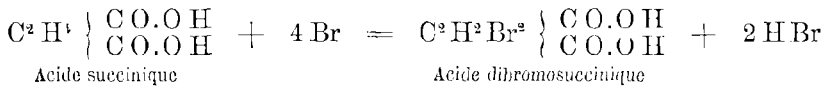
L'acide terpénylique se produit lorsqu'on fait bouillir l'essence de térébenthine avec 8 p. de dichromate potassique, 12 p. d'acide sulfurique et 3 vol. d'eau.

ACIDES TÉTRATOMIQUES & BIBASIQUES :

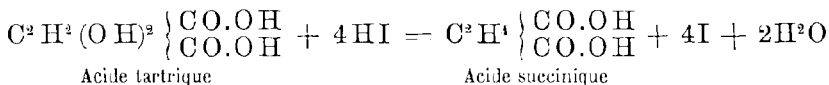


Série de l'acide tartrique.

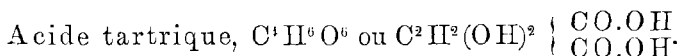
Les termes de la série de l'acide tartrique renferment, dans leur formule brute, 2 atomes d'oxygène de plus que les acides appartenant à la série de l'acide oxalique. On peut donc les considérer comme les dioxyacides de ces derniers. En réalité, on les obtient aisément en substituant deux hydroxyles : OH, à 2 des atomes d'hydrogène du radical hydrocarburé que renferment les acides de la série oxalique. Ainsi :



Au contraire, lorsqu'on chauffe les acides de la série tartrique avec l'acide iodhydrique, ils se transforment dans les acides bibasiques correspondants :



L'acide tartrique est de beaucoup le plus important des acides tétratomiques et bibasiques.



Acide dioxysuccinique.

L'acide tartrique existe sous différentes modifications, qui toutefois possèdent la même formule de structure. En effet, tous les acides tartriques peuvent se transformer les uns dans les autres et, chauffés avec l'acide iodhydrique, ils donnent le même acide, l'acide éthylénosuccinique. Ces modifications sont les suivantes :

1. Acide tartrique dextrogyre.
2. Acide tartrique lévogyre.
3. Acide mésotartrique (indifférent).
4. Acide racémique (indifférent).

Acide tartrique dextrogyre.

Acide tartrique ordinaire.

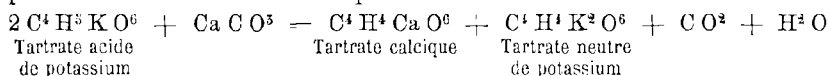
Acidum tartaricum.

Historique. — L'acide tartrique fut découvert dans la crème de tartre par Duhamel et Rouelle; toutefois, ce fut Scheele (1769) qui l'isola pour la première fois, et le procédé de préparation de ce sel avant est dans ses parties essentielles celui que l'on emploie encore aujourd'hui. La composition de l'acide tartrique fut élucidée par Gay-Lussac, Thénard, Berzélius, Dumas et d'autres; les propriétés optiques de l'acide tartrique ont été particulièrement étudiées par Biot et Pasteur.

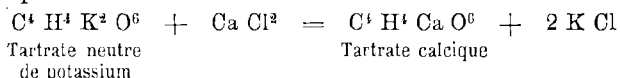
État naturel. — L'acide tartrique est l'un des acides organiques les plus répandus dans le règne végétal, où il existe tant à l'état libre que combiné au potassium et au calcium. On le rencontre en grandes quantités dans le raisin, dans les baies de la vigne sauvage, dans les fruits du tamarin, du sorbier, dans le *Rumex acetosa*, le *Taraxacum officinale*, le *Triticum repens*, dans la racine de garance, etc.

Formation. — L'acide tartrique se produit en même temps que l'acide racémique, lorsqu'on fait réagir l'acide nitrique sur l'amidon, le sucre de canne, le sucre de lait, la glycose, la dextrine, la sorbine, etc.

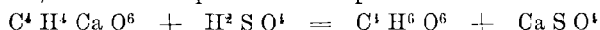
Préparation. — Cette opération n'a guère lieu qu'industriellement; on introduit dans de grandes cuves, revêtues de plomb, 1 p. de crème de tartre dépurée et 10 p. d'eau; on maintient le mélange en ébullition en y faisant passer de la vapeur d'eau et l'on y ajoute du carbonate calcique (craie lavée), jusqu'à neutralisation presque complète. 19 p. de crème de tartre réclament environ 5 p. de carbonate calcique. Le tartrate acide de potassium est transformé en tartrate neutre; en même temps, la moitié de l'acide tartrique qu'il contenait est précipitée sous forme de tartrate calcique :



On maintient la solution légèrement acide pour éviter de précipiter les sels magnésiques, ferriques et aluminiques que renferme la crème de tartre; on ajoute alors à la solution bouillante du chlorure ou du sulfate calcique en quantité suffisante pour précipiter l'acide tartrique du tartrate neutre de potassium, et l'on obtient de cette façon une nouvelle quantité de tartrate calcique que l'on réunit à la première :



Le tartrate calcique est convenablement lavé au moyen d'eau distillée, délayé, encore humide, dans l'eau et traité à la température de 70—75° C. par un très léger excès d'acide sulfurique dilué. Il faut soigneusement éviter un excès de tartrate calcique, qui se dissoudrait dans l'acide tartrique et contrarierait sa cristallisation, ou même l'empêcherait de se produire :



On filtre la liqueur pour la séparer du sulfate calcique qui s'est précipité; on concentre alors la solution d'acide tartrique, à une température qui ne doit pas dépasser 70—75°. Lorsque cette solution est évaporée à cristallisation, on la laisse reposer, afin de permettre au sulfate calcique resté en solution de se déposer; enfin l'on décante dans les cristallisoirs. Après un certain temps, on recueille les cristaux, on les dissout dans l'eau et on les fait cristalliser de nouveau, après les avoir traités par du charbon animal.

Dans l'industrie, afin d'obtenir de beaux cristaux, on ajoute souvent un peu d'acide sulfurique à la solution concentrée d'acide tartrique; aussi l'acide obtenu de cette façon renferme-t-il toujours de petites quantités d'acide sulfurique.

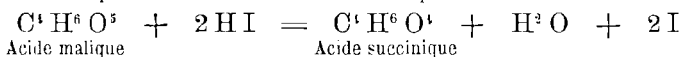
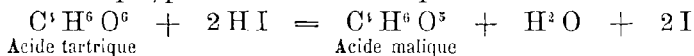
Un autre procédé de préparation substitue un lait de chaux au chlorure calcique, dans la préparation de l'acide tartrique.

Un procédé de préparation récemment indiqué consiste à chauffer à l'ébullition un lait de chaux clair et à ajouter, par petites portions, de la crème de tartre brute pulvérisée. Il se forme du tartrate calcique et de l'hydrate potassique. On fait bouillir pendant 2 heures, puis on dilue, on neutralise exactement par l'acide sulfurique et l'on abandonne au repos pendant 12 heures. On recueille alors le tartrate calcique déposé, on le lave dans un filtre-pressé, on le décompose par l'acide sulfurique, puis on purifie la solution qui renferme l'acide tartrique en la précipitant de nouveau par la chaux et en décomposant encore une fois le tartrate calcique par l'acide sulfurique, en décolorant la liqueur par le charbon, enfin en l'évaporant à cristallisation.

Propriétés. — L'acide tartrique constitue de grands cristaux monocliniques, incolores, inodores, inaltérables à l'air, qui possèdent une pes. spéc. de 1,764. Il se dissout à la température ordinaire dans 0,8 p. d'eau, en donnant un liquide de consistance sirupeuse, qui dévie la lumière polarisée vers la droite; il est encore plus soluble dans l'eau

bouillante; il se dissout aussi dans 3 p. d'alcool absolu et dans 2,5 p. d'alcool à 90 %. Il est insoluble dans l'éther absolu, mais il se dissout dans environ 90 p. d'éther officinal. L'acide tartrique brille lorsqu'on le pulvérise dans l'obscurité; lorsqu'on le chauffe vers 135°, il entre en fusion et se transforme en une modification amorphe, l'acide métatartrique; après refroidissement, ce dernier constitue une masse gommeuse; sa solution aqueuse dépose, à la longue, des cristaux d'acide tartrique ordinaire. On a voulu employer autrefois l'acide métatartrique en remplacement de l'acide citrique. Lorsqu'on chauffe l'acide tartrique vers 140—150°, il perd $\frac{1}{2}$ molécule d'eau et se transforme en acide ditartrique (acide tartrylique): $C^8H^{10}O^{11}$, puis enfin en anhydride tartrique: $C^4H^4O^5$, poudre blanche, insoluble dans l'eau. Lorsqu'on chauffe l'acide tartrique à une température encore plus élevée, il se décompose en dégageant de l'anhydride carbonique, de l'eau, de l'oxyde de carbone, de l'acétone, de l'aldéhyde, et en donnant comme produits principaux, de l'acide pyrroacémique: $C^3H^4O^5$, de l'acide pyrotartrique: $C^3H^8O^4$, et de l'acide uvique (acide pyrotartrylique ou pyrotartrique): $C^7H^8O^5$.

L'acide sulfurique concentré charbonne l'acide tartrique, à une température modérée, déjà en dégageant l'odeur de caramel; lorsqu'on chauffe plus fortement le mélange, il se dégage de l'oxyde de carbone, de l'anhydride carbonique et de l'anhydride sulfureux; un mélange d'acides nitrique et sulfurique concentrés, transforme l'acide tartrique en acide nitrotartrique: $C^2H^2(O.NO^2)^2, \begin{matrix} CO.OH \\ CO.OH \end{matrix}$, et en acide oxalique. L'acide iodhydrique fumant le transforme d'abord en acide malique, puis en acide succinique:



Les oxydants décomposent l'acide tartrique en eau, en anhydride carbonique et en acide formique; les alcalis caustiques le dédoublent en acides acétique et oxalique.

Lorsqu'on chauffe pendant longtemps à 165°, 10 p. d'acide tartrique dextrogyre avec 1 p. d'eau, il se transforme presque entièrement en acide tartrique indifférent; lorsque l'on chauffe à 175°, c'est principalement de l'acide racémique que l'on obtient.

Essai. — L'acide tartrique doit se présenter en cristaux incolores, secs, et ne doit pas laisser de résidu après calcination. Il doit se dissoudre rapidement dans un poids égal d'eau froide, et même, après quelque temps, dans les $\frac{1}{3}$ de son poids de ce liquide. On peut faire cet essai en traitant 5 g. d'acide par 4 c.c. d'eau et employer cette solution aux essais ultérieurs.

L'acide tartrique doit se dissoudre dans 2,75 p. d'alcool à 90 %, en donnant une solution limpide et incolore, et dans environ 3 p. d'alcool absolu; l'acide racémique ne se dissout que dans 50 p. d'alcool absolu.

La solution aqueuse concentrée d'acide tartrique, traitée par un égal volume de solution d'acétate potassique, donne immédiatement un précipité de bitartrate potassique.

La solution aqueuse d'acide tartrique, traitée par un excès d'eau de chaux (jusqu'à réaction alcaline), donne un précipité floconneux de tartrate calcique qui devient peu à peu cristallin par agitation. 0,1 g. d'acide tartrique réclame 31—33 c.c. d'eau de chaux; si l'on ajoute trop peu de ce dernier réactif, la solution reste limpide. L'acide métatartrique et l'acide ditartrique ne sont pas précipités par l'eau de chaux. Le précipité de tartrate calcique que l'on obtient dans cet essai est soluble dans la soude caustique et dans la solution de chlorure ammonique; le racémate calcique est insoluble dans ce dernier réactif.

La solution aqueuse d'acide tartrique (1:10), traitée par plusieurs volumes de solution de sulfate calcique, ne doit pas se troubler immédiatement ou dans l'espace de quelques minutes. Cet essai décèlerait l'acide racémique et jusqu'à un certain point l'acide oxalique; toutefois, pour décèler de cette façon le dernier de ces acides, il est préférable de traiter la solution tartrique par une quantité d'eau de chaux insuffisante pour obtenir la saturation; il se produit immédiatement un trouble blanc, si le produit renferme de l'acide oxalique.

La solution d'acide tartrique (1:10) ne doit précipiter ni par le chlorure barytique (*) — absence d'acide sulfurique —, ni par le nitrate d'argent — absence d'acide chlorhydrique —, ni par l'oxalate ammonique — absence de sels calciques —. Ce dernier essai devient plus rigoureux, lorsqu'on sature incomplètement la solution tartrique par de l'ammoniaque.

Enfin, l'acide pulvérisé, étendu sur une surface de porcelaine blanche et mouillé de solution de sulfure hydrique, doit rester entièrement blanc — absence de plomb, de cuivre —. On peut aussi accomplir cet essai, en superposant dans un tube à réaction une couche de solution d'acide tartrique et une couche de solution de sulfure hydrique. Il ne doit pas se produire de coloration à la surface de contact.

Usages. — On emploie l'acide tartrique à la préparation des limonades et des poudres aérophores. Un usage trop fréquent d'acide tartrique exerce une action nuisible sur les voies digestives. Dose : 0,1—0,45 g. en solution sucrée, diluée. On l'a aussi conseillé pour la destruction des fausses membranes, dans les cas de diphtérie.

Caractères de l'acide tartrique. L'acide tartrique et les tartrates brûlent en donnant un charbon volumineux et en dégageant l'odeur de sucre brûlé.

La solution de l'acide tartrique ou une solution de tartrate acidulée par l'acide acétique, traitée par une solution d'acétate potassique, donne immédiatement ou après quelque temps, un précipité cristallin de bitartrate potassique qui n'est soluble que dans 200 p. d'eau environ, mais qui se dissout rapidement dans les bases alcalines en passant à l'état de tartrate neutre. La formation du précipité est favorisée par une addition d'alcool, ou lorsqu'on frotte au moyen d'un agitateur les parois du tube dans lequel s'accomplit la réaction. Pour être soumis à cet essai, les tartrates insolubles doivent être au préalable transformés en tartrate alcalin, par ébullition avec un excès de carbonate potassique en solution; on sursature ensuite la liqueur par l'acide acétique et on l'évapore à petit volume; par refroidissement, le bitartrate potassique se précipite.

Le chlorure et le sulfate calciques ne précipitent l'acide tartrique qu'après

(*) Suivant Otto, l'essai pour l'acide sulfurique est moins sensible lorsqu'on sature presque complètement l'acide tartrique par l'ammoniaque. Le contraire a lieu pour l'essai relatif aux sels calciques.

neutralisation par l'ammoniaque; mais un excès d'eau de chaux précipite l'acide tartrique et les tartrates solubles sous forme de tartrate calcique qui devient cristallin après quelque temps. Le tartrate calcique est peu soluble dans l'eau; il est facilement soluble dans l'acide acétique, le chlorure ammoniac et l'hydrate sodique. Lorsqu'on le fait bouillir, sa solution dans la soude donne un précipité gélatineux de tartrate calcique, qui se redissout par refroidissement, à condition toutefois que la soude soit entièrement privée de carbonate. Si elle en renfermait, on la placerait pendant quelque temps en digestion avec un peu de chaux vive, récemment préparée.

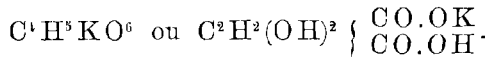
L'acétate de plomb, ajouté à une solution tartrique, en précipite du tartrate de plomb, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque. Le nitrate d'argent ne précipite pas l'acide tartrique, mais si ce dernier est neutralisé par l'ammoniaque, il se forme un précipité blanc de tartrate d'argent, qui dépose de l'argent métallique lorsqu'on le fait bouillir. Les solutions des sels d'or, d'argent et de platine sont réduites à chaud par l'acide tartrique.

La présence de l'acide tartrique empêche la précipitation par les alcalis, des sels de ferrium, d'aluminium et de cuivre; il se forme, dans ce cas, des sels doubles solubles.

Tartrates.

L'acide tartrique peut former des sels acides et des sels neutres, suivant que l'atome d'hydrogène de l'un des carboxyles ou de tous les deux est remplacé par du métal. On connaît aussi quelques tartrates basiques dans lesquels l'hydrogène des deux hydroxyles est également remplacé par du métal.

Tartrate acide de potassium,



Crème de tartre, bitartrate potassique.

Kali bitartaricum, kali tartaricum acidulum, tartarus, cremor tartari.

Historique.—La crème de tartre brute était connue dans l'antiquité sous le nom de $\tau\rho\upsilon\zeta\ \acute{\epsilon}\nu\upsilon\sigma$ ou de *Fæx vini*. La désignation de *Tartarus* date du VIII^e siècle. Au moyen âge, elle était appliquée non seulement à la crème de tartre mais encore au sulfate potassique (*Tartarus vitriolatus*), à l'acétate potassique (*Tartarus regeneratus*), etc. Ce fut Marggraf (1764) qui découvrit que la crème de tartre renfermait de l'alcali.

État naturel. — Le tartrate acide de potassium est très répandu dans la nature, particulièrement dans les baies des fruits aigres, dans le tamarin, et surtout dans le raisin. Le commerce le fournit comme produit accessoire de la préparation du vin. Pendant la fermentation du moût de raisin, la crème de tartre est précipitée sur les parois des tonneaux; elle y forme des croûtes qui renferment, outre le bitartrate potassique, du tartrate calcique, des germes de ferments, des matières

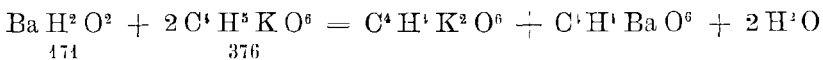
colorantes extractives. La précipitation de la crème de tartre est favorisée par l'alcool formé pendant la fermentation.

Tartre brut.

Tartarus crudus.

Le commerce en fournit deux variétés : le tartre rouge et le tartre blanc ; le premier se présente sous forme de morceaux cristallins, gris rouge ; le second forme des croûtes d'un blanc sale. L'un et l'autre de ces produits renferment beaucoup d'impuretés : fragments de bois, sable, argile, etc. Une crème de tartre brute de bonne qualité doit renfermer 80—85 % de bitartrate potassique. Elle renferme ordinairement de 5—10 % de tartrate calcique.

On peut doser son contenu en bitartrate potassique en extrayant une prise d'essai, exactement pesée, par l'eau bouillante, en quantité suffisante pour dissoudre tout le bitartrate contenu dans le produit ; on fait arriver ensuite dans la solution teintée par le tournesol, une solution titrée de baryte jusqu'à ce que la coloration passe du rouge au violet :



171 p. de baryte répondent à 376 p. de bitartrate potassique ; on posera donc la proportion :

$$171 : 376 = \text{la quantité employée de Ba H}^2 \text{O}^2 : x$$

Crème de tartre dépurée.

Tartarus depuratus.

Préparation. — La transformation du tartre brut en tartre dépuré a lieu par des cristallisations successives de l'eau bouillante. Pour clarifier et décolorer la liqueur, on emploie le charbon et l'albumine. Par refroidissement lent, la crème de tartre se sépare en gros cristaux ; par refroidissement rapide sous agitation, on l'obtient en une poudre cristalline. Le tartrate calcique n'est pas complètement éliminé dans cette opération, et la crème de tartre en renferme encore des quantités plus ou moins considérables, de même que des traces de fer, de cuivre et parfois de plomb.

D'après la pharmacopée belge (1854), on purifie la crème de tartre en la pulvérisant, puis en l'introduisant dans un appareil à déplacement ; on ajoute de l'eau, acidulée au dixième par l'acide chlorhydrique ; on laisse écouler après une macération de 12 heures, puis on ajoute de nouveau de l'eau acidulée, on fait macérer encore pendant 6 heures, on lave à l'eau distillée et l'on dessèche.

Pour que cette opération réussisse, il faut que la crème de tartre soit réduite en poudre très ténue, sinon elle n'est pas entièrement débarrassée du tartrate calcique. De plus, l'acide employé doit être complètement privé de fer, sinon la crème de tartre sera elle-même ferrugineuse. Enfin ce procédé entraîne une grande perte en crème de tartre.

On purifie aussi la crème de tartre en la dissolvant dans l'eau bouillante, en

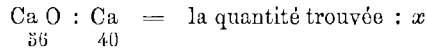
ajoutant de l'acide chlorhydrique dilué, puis en laissant refroidir sous agitation continue; ce procédé est assez lent, en raison du peu de solubilité du bitartrate potassique; on emploie les mêmes eaux-mères aux opérations successives.

Enfin, un bon procédé de purification consiste à traiter la crème de tartre par de l'eau et de l'ammoniaque liquide en léger excès; elle se dissout abondamment en laissant le tartrate calcique insoluble et en formant des tartrates alcalins neutres. On sépare et l'on précipite de nouveau la crème de tartre de la solution au moyen d'acide chlorhydrique privé de fer.

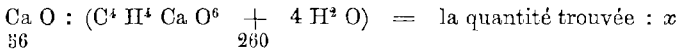
Lorsque la crème de tartre renferme de l'oxyde ferrique, on ne peut la purifier qu'en la faisant cristalliser en gros cristaux. Le bitartrate précipité entraîne toujours avec lui de l'oxyde ferrique.

Au lieu d'ammoniaque, on peut employer la soude pour former du tartrate sodico-potassique, puis ajouter de l'acide sulfurique dilué ou de l'acide chlorhydrique, comme il est dit plus haut.

Essai. — Le tartre dépuré doit former des cristaux incolores, aussi transparents que possible (le bitartrate contenant beaucoup de chaux est opaque), qui se dissolvent dans l'ammoniaque liquide diluée, en n'abandonnant qu'un très petit résidu — absence de quantités trop considérables de tartrate calcique —. On peut doser le tartrate calcique en incinérant quelques grammes du produit; on reprend par l'acide chlorhydrique dilué, on sursature par l'ammoniaque, puis on précipite la chaux par l'oxalate ammonique; on laisse déposer pendant quelques heures, on filtre, on lave, on dessèche et on incinère avec le filtre en chauffant au rouge blanc naissant; le résidu est de l'oxyde calcique :



et pour rapporter au tartrate calcique :



Pour les essais ultérieurs de la crème de tartre purifiée, on dissout un peu du produit dans l'ammoniaque et on filtre, ou bien on emploie la liqueur ammoniacale obtenue plus haut et on traite par le sulfide hydrique. Il ne doit se former qu'une coloration brune très faible, visible seulement en couche épaisse et lorsque l'on place le tube à réaction sur une surface blanche — absence de traces notables de plomb, de cuivre, de fer —. Si l'on veut rechercher ces métaux séparément, on ajoute à une partie de la liqueur ammoniacale de l'acide chlorhydrique dilué, jusqu'à réaction faiblement acide, puis du sulfocyanure potassique; il ne doit pas se produire de coloration rose, ou du moins cette coloration ne doit apparaître qu'après quelque temps.

On peut constater directement le plomb en agitant 5 g. de bitartrate avec 10 g. d'eau et de l'ammoniaque en quantité suffisante pour que la liqueur possède encore une réaction faiblement, mais distinctement acide; on filtre pour obtenir une solution parfaitement limpide, puis on ajoute de la solution de chromate potassique jusqu'à ce que la liqueur ait pris une coloration jaune clair; en présence de plomb, la liqueur se trouble et précipite du chromate. Cet essai indique encore $\frac{1}{50}$ % de plomb.

On constate directement le cuivre (en l'absence du fer) de la façon suivante : On arrose 1 g. du produit de 10 g. d'eau et l'on sursature faiblement par l'ammoniaque (pour dissoudre sûrement le cuivre), puis on ajoute de l'acide acétique, jusqu'à faible réaction acide (un excès notable empêcherait la réaction), on laisse déposer, puis on additionne enfin de quelques gouttes de ferrocyanure potassique; il se forme après quelque temps une coloration incarnat. Si elle se produit immédiatement, et si elle est accentuée, le produit doit être rejeté.

En présence du fer, on constate le cuivre par la lame de fer.

Pour déceler les sulfates, on traite une partie de la solution ammoniacale

par un très léger excès d'acide nitrique, on laisse déposer, on filtre, puis on ajoute de la solution de nitrate barytique. Un précipité ou un trouble indiquerait la présence de sulfate. Pour constater le chlorure on traite le produit par l'acide nitrique, puis on ajoute de la solution de nitrate argentique.

Usages. — A petite dose, le tartre dépuré est antiphlogistique et diurétique. A forte dose, 10—15 g., il agit comme un purgatif léger. Il sert également à la préparation des tartrates et du carbonate potassique, et comme mordant dans la teinture. Mélangé à du nitrate potassique, il sert comme fondant dans certaines opérations métallurgiques.

Bitartrate potassique pur.

Tartarus purus.

Il forme des cristaux incolores, du système rhombique, d'une pes. spéc. de 1,956, qui se dissolvent dans 220 p. d'eau à 15° et dans 15 p. d'eau bouillante, en donnant une solution d'une saveur et d'une réaction acides. La solution du bitartrate dans l'eau est favorisée par la présence des acides chlorhydrique et nitrique, et par celle des autres acides, bien qu'à un moindre degré; l'acide acétique exerce peu d'influence sur sa solubilité; l'acide tartrique la diminue, les alcalis et les carbonates alcalins le dissolvent en le transformant en tartrate neutre. Il est presque insoluble dans l'alcool et tout à fait insoluble dans l'éther.

Soumis à la distillation sèche, il donne, à côté de produits gazeux et empyreumatiques, une liqueur aqueuse, renfermant des acides formique, acétique, pyrroacémique, pyrotartrique et de l'acétone. Cette liqueur était jadis employée en médecine sous le nom de liqueur pyrotartrique.

Préparation. — On dissout 150 p. d'acide tartrique pur, dans 500 p. d'eau distillée; on chauffe la solution au bain-marie, puis on la neutralise exactement par du carbonate potassique pur (environ 138 p.) et l'on filtre : la solution de tartrate neutre de potassium ainsi obtenue est additionnée, sous agitation, d'une solution de 150 p. d'acide tartrique pur dans 300 p. d'eau. On laisse déposer dans un endroit frais, on égoutte les cristaux sur un filtre et on les dessèche.

Essai. — Il doit s'accomplir comme celui du tartre dépuré; toutefois, l'essai pour le tartrate calcique doit être plus rigoureux. On procède à cet essai de la façon suivante (Biltz) :

1 g. du produit est traité par 5 g. d'acide acétique à 30 %; on laisse en contact pendant une demi-heure en agitant souvent, ensuite on ajoute 25 g. d'eau, on filtre et on ajoute encore au liquide filtré 8 gouttes de solution (1:20) d'oxalate ammonique. Si le bitartrate ne renferme pas de chaux, il ne se forme pas de précipité, même après un jour. Pour un contenu de $\frac{1}{3}$ % de tartrate calcique, le trouble se produit déjà après $\frac{1}{2}$ minute; pour $\frac{1}{4}$ %, après $\frac{3}{4}$ à 1 minute; pour $\frac{1}{6}$ %, après 1 $\frac{3}{4}$ à 2 minutes.

Il est bon de constater aussi l'absence de bitartrate ammonique dans le produit, en ajoutant un peu de soude caustique; il se dégagerait une odeur d'ammoniaque.

Usages. — On emploie le bitartrate potassique pur comme tel, et surtout pour préparer les tartrates.

Tartrate neutre de potassium, $C^2H^2(OH)^2 \left\{ \begin{array}{l} CO \cdot OK \\ CO \cdot OK \end{array} \right.$

Sel végétal.

Kali tartaricum, tartarus tartarisatus.

Le tartrate neutre de potassium, suivant son mode de préparation, peut former des cristaux rhombiques incolores ou une poudre blanche, d'une saveur salée amère. Il est insoluble dans l'alcool, mais il se dissout dans moins de 1 p. d'eau à 17,5° et dans moins de $\frac{1}{2}$ p. d'eau bouillante. Les acides, même les acides acétique et tartrique, en précipitent de la crème de tartre.

Préparation. — On chauffe une solution de carbonate ou de bicarbonate potassique, dans 2 p. d'eau et l'on y ajoute par petites portions, en maintenant l'ébullition, une quantité de crème de tartre insuffisante pour saturer complètement le carbonate, de façon que la liqueur reste légèrement alcaline; on laisse déposer, on filtre, on évapore la liqueur à pellicule et on la fait cristalliser. On recueille ensuite les cristaux, on les égoutte et on les sèche.

La pharmacopée belge (1854) évapore à siccité la solution de tartrate neutre obtenue de la façon indiquée ci-dessus; puis elle reprend le résidu par l'eau, filtre pour séparer le tartrate calcique insoluble et évapore de nouveau à siccité.

Le tartrate potassique neutre dissolvant de notables quantités de tartrate calcique, lorsque la crème de tartre contient beaucoup de chaux, le tartrate potassique en renferme également, même lorsque l'on a ajouté un excès de carbonate et qu'on a laissé déposer pendant longtemps avant de filtrer.

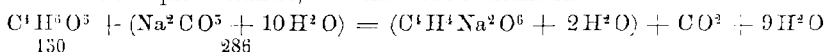
Essai. — La solution (1:20) de tartrate potassique doit être neutre ou très faiblement alcaline. Elle ne doit précipiter ni par le sulphydrate ammonique — absence de cuivre, de plomb, de fer —, ni par l'oxalate ammonique — absence de sel calcique —. La solution à laquelle on a ajouté de l'acide nitrique en quantité suffisante pour que le précipité de bitartrate qui se forme d'abord, soit redissous, ne doit précipiter sensiblement ni par le nitrate d'argent — absence de chlorures —, ni par le nitrate barytique — absence de sulfates —. La solution de tartrate neutre traitée par un excès de soude caustique, ne doit pas dégager d'odeur d'ammoniaque — absence de tartrate ammonique —.

Usages. — Le tartrate potassique est diurétique et purgatif léger à la dose de 2,5—5,0—10 gr., plusieurs fois par jour, en potions non acides (éviter les sirops de fruits).

Tartrate sodique, *Natrum tartaricum* : $C^2H^2(OH)^2 \left\{ \begin{array}{l} COONa \\ COONa \end{array} \right. + 2H^2O.$

Le tartrate sodique neutre forme des cristaux rhombiques transparents, solubles dans 2 p. d'eau froide, beaucoup plus solubles dans l'eau bouillante, insolubles dans l'alcool. Il est presque insipide et, à ce titre, il est parfois employé comme purgatif léger.

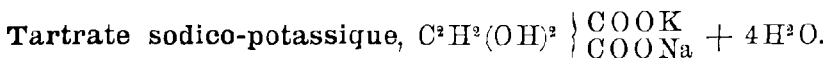
On le prépare en saturant une solution bouillante d'acide tartrique par du carbonate sodique cristallisé, en filtrant et en faisant cristalliser :



130

286

Essai. — On y procède de la même façon que pour le sel de Seignette (voyez ci-dessous). Le tartrate sodique est parfois substitué à ce dernier sel, ce que l'on reconnaît en dissolvant 1 g. du produit dans 14 g. d'eau distillée froide et en ajoutant 0,7 g. d'acide tartrique pulvérisé. On agite; il ne doit pas se former de précipité; la liqueur doit rester entièrement limpide.

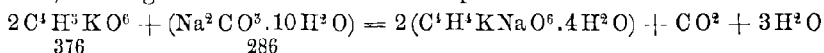


Sel de Seignette, sel de la Rochelle.

Natro-kali tartaricum, tartarus natronatus, sal Seignetti.

Le tartrate sodico-potassique a été découvert, en 1672, par Seignette, pharmacien à la Rochelle; son procédé de préparation, tenu d'abord secret, ne fut divulgué qu'en 1731, par Boulduc et Geoffroy.

Préparation. — On chauffe au bain-marie un mélange de 100 g. de bitartrate potassique et 500 g. d'eau distillée et l'on y ajoute, par petites portions, du carbonate sodique cristallisé (environ 76 g.) jusqu'à ce que la liqueur ait pris une réaction légèrement alcaline persistante. On laisse déposer, on filtre et l'on évapore jusqu'à ce qu'une goutte du liquide projetée sur un corps froid se prenne en cristaux par le refroidissement. Après quelque temps, on recueille les cristaux, on les égoutte et on les sèche à la température ordinaire :



Propriétés. — Le sel de Seignette forme de grands cristaux rhombiques, à 4—16 faces latérales, transparents, d'une pes. spéc. de 1,767. Il est soluble dans 1 1/2 p. d'eau à la température ordinaire, dans 1/3 p. d'eau bouillante, et donne une liqueur neutre d'une saveur saline, non désagréable. Il est insoluble dans l'alcool. Les cristaux s'effleurissent à l'air chaud; lorsqu'on les porte rapidement à 70—80°, ils éprouvent la fusion aqueuse; à 100°, ils perdent 3 molécules d'eau; à 130°, ils abandonnent la 4^{me}. Par incinération, on obtient un résidu renfermant des carbonates potassique et sodique.

Essai. — La solution (1 : 10) ne doit précipiter ni par l'oxalate ammonique — absence de sel calcique —, ni par le sulfhydrate ammonique — absence de métaux —. La solution acidulée fortement par l'acide nitrique et séparée par filtration du précipité de crème de tartre qui s'est formé, ne doit pas précipiter par le nitrate barytique — absence de sulfates — et ne doit donner qu'une opalisation très faible par la solution de nitrate argentique — absence de traces trop considérables de chlorures —. La solution de sel de Seignette, fortement acidulée par l'acide chlorhydrique, filtrée, puis saturée de sulfide hydrique, ne doit pas montrer de trouble jaune après quelques heures — absence d'arsenic (provenant du carbonate sodique employé) —. Enfin la solution du sel ne doit pas dégager d'ammoniaque lorsqu'on la chauffe avec de l'hydrate sodique — absence de sels ammoniques —.

Usages. — On emploie le sel de Seignette comme digestif, à la dose de 0,5—1—2 g., plusieurs fois par jour; ou bien comme purgatif, à la dose de 5—10—15 g., deux ou trois fois en un jour.

Tartrate ferroso-potassique.*Ferro-kali tartaricum.*

On employait autrefois en pharmacie, sous le nom de boules de Nancy, *Globuli martiales*, un tartrate ferreux impur, que l'on préparait en faisant digérer dans un vase en grès 1 p. de fer en limaille, 5 p. de crème de tartre blanche et une quantité d'eau suffisante pour obtenir une bouillie épaisse. On agitait souvent en remplaçant l'eau évaporée et, après un temps assez long, on obtenait une masse homogène, presque entièrement soluble dans l'eau, dans laquelle on incorporait de la gomme et que l'on transformait ensuite en globules d'environ 30 g. Le produit ainsi obtenu est un mélange de tartrate ferreux, de tartrate ferrique et de crème de tartre. Il se dissout incomplètement dans l'eau, en laissant un résidu composé principalement de tartrate ferreux.

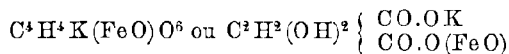
Le tartrate ferreux forme la base de la préparation suivante :

Teinture de tartrate ferroso-potassique.

Teinture de Mars tartarisée.

Tinctura Martis tartarisata, tinctura ferri tartarici oxydulati.

On fait une pâte molle, dans un chaudron de fer, au moyen de 2 g. de limaille de fer, de 5 g. de crème de tartre et d'un peu d'eau, on abandonne à la digestion pendant 24 heures, puis on fait bouillir pendant 2 heures avec 15 g. d'eau, on laisse refroidir, on filtre, on décante et l'on évapore au bain-marie jusqu'à pes. spéc. de 1,261; on ajoute encore 1 g. d'alcool à 85 % et l'on conserve dans des flacons bien bouchés.

Tartrate ferrico-potassique.*Ferri-kali tartaricum, ferrum tartarisatum, tartarus martiatus purus.*

Le tartrate ferrico-potassique se présente sous forme de masse brune ou de lamelles brun rouge, amorphes, facilement solubles dans l'eau. Sa saveur est douceâtre, très peu styptique; il n'est pas soluble dans l'alcool. Lorsqu'on le chauffe au delà de 100°, il abandonne de l'eau et de l'anhydride carbonique en formant du sel ferreux. Une décomposition analogue a lieu lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps sa solution aqueuse.

Les acides minéraux ajoutés à la solution aqueuse de tartrate ferrico-potassique, en précipitent des sels basiques de fer, solubles dans un excès d'acide. Les alcalis et les carbonates alcalins sont sans action sur lui, à la température ordinaire. A l'ébullition, ils en séparent de l'hydrate ferrique. Le sulfide hydrique en précipite du sulfure noir, à moins toutefois que la solution ne renferme un acide minéral libre.

Lorsqu'on traite la solution de tartrate ferrico-potassique par le ferrocyanure et le sulfocyanure potassiques, on n'obtient pas les

réactions habituelles des sels ferriques, à moins que l'on n'ajoute un acide minéral libre.

Préparation. — L'hydrate ferrique précipité de 100 p. de sulfate ferrique en solution (à 1,318 pes. spéc.), est mélangé de 28 p. de crème de tartre pure, exempte de chaux. On abandonne le tout à une température *maxima* de 50°, à l'abri de la lumière, jusqu'à ce que l'hydrate ferrique soit presque entièrement dissous. On filtre ensuite, et l'on évapore à siccité le liquide filtré à une température qui ne doit pas dépasser 50°, ou bien, lorsque le produit a acquis une consistance sirupeuse épaisse, on l'étend sur des surfaces de verre au moyen d'un pinceau. On le dessèche à une douce chaleur. Obtenu de cette dernière façon, il se présente sous forme de lamelles.

Dans cette préparation, il faut soigneusement éviter que le produit soit exposé à la lumière et à une température supérieure à 50°, si l'on veut éviter la formation de tartrate ferreux, dont la réduction a lieu aux dépens de l'acide tartrique.

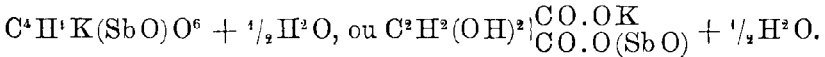
Essai. — Le tartrate ferrico-potassique doit être entièrement soluble dans 5 p. d'eau froide et se comporter, en présence des réactifs, de la façon indiquée ci-dessus.

Usages. — On emploie le tartrate ferrico-potassique dans la chlorose, la chorée, la fièvre typhoïde, les névralgies, l'érysipèle, etc., à la dose de 0,3—0,5—0,8 g., 2—4 fois par jour. On en fait des sirops et des tablettes.

Tartrate de potassium et d'antimoine.

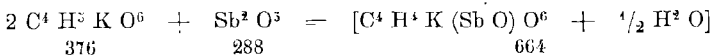
Tartrate de potassium et d'antimoine, émétique, tartre stibié.

Stibio-kali tartaricum, tartarus stibiatus, tartarus emeticus.



L'émétique est connu depuis le xvi^e siècle. En 1631, Adrien Van Mynsicht décrit sa préparation au moyen de la crème de tartre et du *Crocus metallorum*. En 1648, Glauber le prépara au moyen de la crème de tartre et du *Vitrum antimonii* ou de l'oxyde d'antimoine (*Flores antimonii*). Le mode actuel de préparation date du commencement de ce siècle.

Préparation. — On place en digestion au bain de vapeur, 4 p. d'oxyde d'antimoine pur, 5 p. de crème de tartre pure, complètement privée de fer et de chaux, et 50 p. d'eau distillée. On prolonge la digestion pendant 2 heures en agitant de temps en temps et en remplaçant l'eau d'évaporation; on évapore alors la solution jusqu'à 40 p. en volume, on la filtre bouillante et on la place à cristalliser. Par concentration, les eaux-mères peuvent donner de nouveaux cristaux; on réunit les cristaux, on les égoutte et on les sèche à la température ordinaire entre des feuilles de papier à filtrer. Si les derniers cristaux n'étaient pas entièrement incolores, on les reprendrait par l'eau bouillante, on ajouterait un peu de charbon animal pur, on filtrerait et on ferait cristalliser :

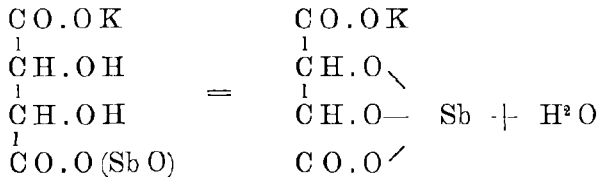


D'après la formule précédente, 5 p. de crème de tartre se combinent à 3,83 p. d'oxyde d'antimoine; en effet :

$$376 : 288 \quad - \quad 5 : 3,83.$$

Il est bon d'employer un excès d'oxyde d'antimoine (4 p. pour 5 p. d'acide tartrique). Un excès de crème de tartre donnerait lieu à la formation d'une combinaison peu soluble de bitartrate potassique avec l'émétique. La pharmacopée belge (1854) emploie un excès de bitartrate potassique (6 p. de crème de tartre pour 4 p. d'oxyde d'antimoine). Le codex français précédent employait aussi un excès de crème de tartre (5,33 p. de bitartrate pour 4 p. d'oxyde d'antimoine); le codex de 1884 a adopté la proportion de 4 p. d'oxyde d'antimoine pour 5 p. de crème de tartre.

Propriétés. — Le tartrate de potassium et d'antimonyle forme des cristaux rhomboctaédriques, incolores, transparents, qui s'effleurissent à l'air en devenant blancs, opaques. À 100°, il abandonne entièrement son eau de cristallisation; à 200°, il dégage 1 molécule d'eau, formée aux dépens de l'acide tartrique, en se transformant en tartrate d'antimoine et de potassium (tartrate basique d'antimoine et de potassium) :

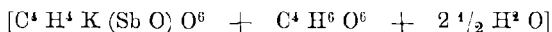


Dans ce dernier composé, 3 atomes d'hydrogène du bitartrate potassique sont remplacés par un atome d'antimoine triatomique. En contact avec l'eau, ce sel régénère l'émétique.

Lorsqu'on chauffe l'émétique à l'air, il se carbonne, en donnant des étincelles et en dégageant des vapeurs blanches d'oxyde d'antimoine. Chauffé fortement en vase clos, il donne une masse charbonneuse pyrophorique, qui renferme peut-être un alliage de potassium et d'antimoine, et qui, au contact d'un peu d'eau, fait explosion en dégageant de l'hydrogène.

L'émétique se dissout dans 14,5 p. d'eau froide, dans 2 p. d'eau bouillante, en donnant une solution à réaction faiblement acide et à saveur d'abord douceâtre, ensuite métallique, nauséuse. Il est insoluble dans l'alcool, qui le précipite de sa solution aqueuse, en petits cristaux de même composition que l'émétique obtenu par cristallisation de la solution aqueuse (émétique précipité par l'alcool).

Caractères du tartrate de potassium et d'antimonyle. Les acides chlorhydrique, sulfurique, nitrique, produisent dans la solution aqueuse de l'émétique, des précipités blancs de sels basiques d'antimoine, solubles dans un excès de ces acides et dans l'acide tartrique. Les acides acétique, tartrique et arsénieux ne donnent pas de précipité. Lorsque l'on évapore, à une température modérée, une solution de 9 p. d'émétique et de 4 p. d'acide tartrique, on obtient par refroidissement, des cristaux rhombiques de tartrate acide de potassium et d'antimonyle :



L'émétique forme aussi avec le bitartrate potassique un sel double difficilement soluble dans l'eau : $[C^4 H^4 K (Sb O) O^6 + 3 C^4 H^5 K O^6]$; on trouve souvent ce dernier sel mélangé à l'émétique, lorsque la crème de tartre s'est trouvée en excès dans la préparation.

Les acides arsénique, phosphorique, oxalique et tannique forment dans la solution d'émétique des précipités de composition inconnue, insolubles dans un excès des précipitants.

Le sulfide hydrique ne produit qu'une coloration rougeâtre dans les solutions très étendues de l'émétique (1 : 4000 et au delà); si l'on ajoute un acide minéral, il se précipite du sulfure rouge : $Sb^2 S^3$. Dans les solutions concentrées, il se précipite du sulfure, même sans addition d'acide.

Les hydrates potassique et sodique précipitent de l'oxyde d'antimoine, soluble dans un excès du précipitant. L'ammoniaque et les carbonates alcalins produisent les mêmes précipités, insolubles dans un excès.

Les sels des métaux alcalino-terreux et des métaux lourds produisent, dans une solution concentrée d'émétique, des précipités dont la composition correspond à celle du tartrate de potassium et d'antimonyle. On connaît un émétique calcique : $[C^4 H^4 (Sb O) O^6]^{2} Ca$, un émétique barytique : $[C^4 H^4 (Sb O) O^6]^{2} Ba + H^2 O$, un émétique plombique : $[C^4 H^4 (Sb O) O^6]^{2} Pb$, etc., etc.

Les sulfates de zinc, de ferrosium et de cuivre ne précipitent pas l'émétique; le chlorure mercurique est réduit à l'état de chlorure mercurieux; le chromate potassique, à l'état de sel chromique brun.

Essai. — On traite 1 g. d'émétique pulvérisé par 15 g. d'eau distillée, à la température de 15—20° et l'on agite; on obtient une solution presque limpide; un résidu décèlerait la crème de tartre, le tartrate calcique, etc.

On filtre, pour séparer du précipité, l'on ajoute 0,5 g. d'acide tartrique et l'on divise la liqueur en 3 portions; on ajoute à la première portion 2 gouttes de solution de chlorure barytique; à la 2^{me}, 2 gouttes de solution de nitrate d'argent; à la 3^{me}, 5 gouttes de solution d'oxalate ammonique. Un trouble indiquerait, dans la 1^{re} portion: sulfates, dans la 2^{me}: chlorures, dans la 3^{me}: sels calciques.

La solution d'émétique (1 : 20) est traitée par de l'hydrate sodique, en quantité suffisante pour que le précipité qui se forme d'abord soit redissout, puis par le sulfide hydrique; une coloration ou un précipité serait indice de plomb, cuivre, fer, zinc.

La solution d'émétique (1 : 20), additionnée de quelques gouttes d'acide acétique, ne doit pas être modifiée par le ferrocyanure potassique — absence de cuivre, de fer —.

On place dans un petit tube à réaction 0,3 g. d'émétique, 3 c.c. d'acide chlorhydrique pur à 25 % et 0,6 g. de chlorure stanneux cristallisé; on chauffe ensuite au bain-marie pendant $\frac{1}{2}$ —1 heure. Un trouble ou un précipité brun serait indice d'arsenic.

La pharmacopée germanique constate l'arsenic de la façon suivante : Elle dissout 0,5 g. d'émétique dans 10 g. d'acide chlorhydrique pur (à 25 %), puis ajoute 2 gouttes de solution de sulfide hydrique fraîchement préparée. La liqueur ne doit pas se colorer en jaune, ni donner un précipité de la même couleur dans l'espace de 4 heures — absence d'arsenic —. Cet essai, dû à Biltz, est basé sur le fait que l'antimoine, en solution très fortement acide, n'est pas précipité par le sulfide hydrique; l'arsenic, au contraire, se précipite rapidement, s'il est à l'état d'arsénite, après quelque temps, s'il est à l'état d'arséniaté.

Enfin pour constater l'arsenic en présence de l'antimoine, Hager chauffe au bain-marie 0,5 g. d'émétique avec 6—7 c.c. de solution d'hydrate potassique (1,16 pes. spéc.) et quelques fragments de zinc et de magnésium; il recouvre le tube dans lequel s'accomplit la réaction d'un papier imbibé de solution de

nitrate d'argent. Lorsque l'émétique renferme de l'arsenic, le papier au nitrate d'argent noircit dans l'espace de 1-1 1/2 heure. Dans ces conditions, l'antimoine pas plus que l'acide phosphoreux, ni que l'acide arsénique, ne donne d'hydrure réduisant le nitrate d'argent; au contraire, l'acide arsénieux donne de l'arsénamine; il en est de même de l'arsenic contenu dans l'émétique à l'état de tartrate de potassium et d'arsényle : $C^4H^4K(AsO)O^6$; il donne de l'hydrure d'arsenic qui noircit le papier au nitrate d'argent.

Usages. — L'émétique est purgatif, vomitif, expectorant. A la dose de 0,003—0,007 g., de deux en deux heures, il est expectorant et sudorifique; à la dose de 0,03—0,075 g., il est vomitif. A l'extérieur, il est révulsif et peut provoquer l'apparition de pustules.

Tartrate borico-sodico-potassique.

Préparation (pharm. belge de 1854). — On dissout 2 p. de borax dans 15 p. d'eau et l'on ajoute ensuite 5 p. de crème de tartre, privée de chaux. On chauffe le mélange au bain-marie jusqu'à ce que la crème de tartre soit entièrement dissoute, on le filtre, puis on l'évapore jusqu'à ce que l'on obtienne une masse coriace, vitreuse, qui, par le refroidissement, se durcisse suffisamment pour devenir pulvérisable. On peut alors étirer la masse en filaments, achever sa dessiccation à l'étuve, puis la pulvériser. On renferme immédiatement la poudre dans des flacons chauffés.

Propriétés. — Le produit ainsi préparé est une poudre blanche, amorphe, hygroscopique, incristallisable, inodore, d'une saveur aigrelette, d'une réaction acide; lorsqu'il n'a pas été complètement desséché, il est jaunâtre. Il donne, avec un égal poids d'eau, une solution d'abord trouble, mais qui s'éclaircit après quelque temps. Il est insoluble dans l'alcool; cependant l'alcool d'une pes. spéc. de 0,81 lui enlève de l'acide tartrique et de l'acide borique. Les acides minéraux n'en précipitent ni l'acide borique ni la crème de tartre, à moins qu'ils ne soient employés en très grand excès; à la longue, cependant, la solution aqueuse du produit dépose du bitartrate potassique.

Le tartrate borico-sodico-potassique n'est pas un composé défini; il paraît cependant renfermer une combinaison de la formule : $C^8H^7K^2Na(BO)^2O^{12}$.

L'essai et les usages sont les mêmes que ceux du produit suivant :

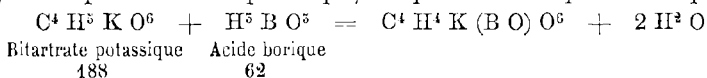
Tartrate borico-potassique.

Crème de tartre soluble.

Tartarus boraxatus, kali tartaricum boraxatum.

Le tartrate borico-potassique remplace, pour le codex français et pour la pharmacopée belge de 1885, le tartrate borico-sodico-potassique.

Préparation. — On l'obtient, en opérant comme pour le produit précédent, au moyen de 4 p. de bitartrate potassique, de 1 p. d'acide borique et de 10 p. d'eau :



Le tartrate borico-potassique est une poudre blanche, possédant des propriétés analogues à celles du tartrate borico-sodico-potassique; toutefois, il n'est pas hygroscopique. Préparé par le procédé que nous venons d'indiquer, il renferme un excès de crème de tartre.

Essai. — La crème de tartre soluble doit former une poudre blanche, qui se dissout dans l'eau, en donnant une solution limpide. Cette solution diluée (1 : 10) ne doit précipiter ni par le sulfide hydrique, ni par le sulphydrate ammonique — absence de métaux —, ni par l'oxalate ammonique — absence de sels calciques —, ni par la solution nitrique de nitrate barytique — absence de sulfates —. Traitée par la solution nitrique de nitrate d'argent, elle ne doit donner qu'une très légère opalescence — absence de traces trop importantes de chlorures —. Chauffée avec la solution de soude, elle ne doit pas dégager d'ammoniaque, reconnaissable à l'action qu'elle exerce sur un cône de papier imprégné de solution de nitrate mercurieux.

Usages. — On donne la crème de tartre soluble à la dose de 0,5—1—2 g., toutes les 2 ou 3 heures, comme apéritif et diurétique doux et léger; à la dose de 5—7,5—10 g., comme purgatif, 3—4 fois par jour; à l'extérieur, contre les éruptions, démangeaisons, etc.

2. Acide tartrique lévogyre.

Acide antitartrique.

Cet acide se rapproche de l'acide tartrique ordinaire par ses propriétés et ne s'en distingue guère que par son pouvoir rotatoire. L'action de la lumière et celle des différents agents chimiques est également la même pour les deux acides. Certaines différences se remarquent toutefois dans la cristallisation des sels que forment les deux acides avec la quinine, la cinchonine, la strychnine et généralement avec les bases optiquement actives.

L'acide tartrique lévogyre se produit dans la décomposition de l'acide racémique.

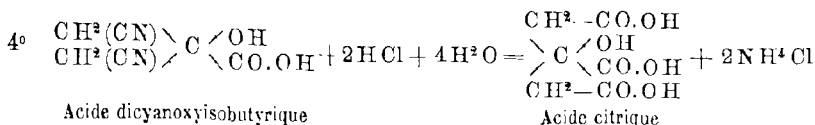
3. Acide mésotartrique.

On l'obtient en chauffant pendant longtemps à 165° l'acide tartrique dextrogyre avec $\frac{1}{10}$ de son poids d'eau, ou bien en oxydant la sorbine ou l'érythrite. Il cristallise en longs prismes de la formule : $\text{C}^4 \text{H}^6 \text{O}^6 + \text{H}^2 \text{O}$. Son sel calcique forme des cristaux en fer de lance très caractéristiques. Lorsqu'on chauffe l'acide mésotartrique, il donne de l'acide racémique. Le sel calcique et le sel acide de potassium de l'acide mésotartrique sont un peu plus solubles dans l'eau que les sels correspondants des autres acides tartriques.

4. Acide racémique : $\text{C}^8 \text{H}^{12} \text{O}^{12} + 2 \text{H}^2 \text{O}$.

Acide uvique, acide paratartrique.

Il en existe de petites quantités dans la crème de tartre du commerce. Il se produit lorsqu'on concentre les solutions d'acide tartrique et lorsqu'on oxyde la



Préparation. — On retire presque exclusivement l'acide citrique du suc des citrons non arrivés à maturité; ceux-ci renferment 6—9 % d'acide libre. Les contrées méridionales (Italie, Sicile, Espagne, les îles Sandwich et les îles de la Société) produisent en très grande quantité le suc du citron, qui est rarement travaillé sur place. D'ordinaire, on le concentre de façon qu'il renferme environ 20 % d'acide citrique et on l'introduit dans le commerce, après y avoir ajouté, pour aider à sa conservation, jusque 3 % d'acide sulfurique ou bien de l'acide sulfureux. D'autres fois, on le transforme, par la craie, en citrate calcique que l'on dessèche et que l'on exporte.

Pour obtenir le citrate calcique, on chauffe le suc de citrons clarifié dans des cuves revêtues de plomb; le chauffage a lieu à la vapeur, et l'on ajoute peu à peu un lait de craie, jusqu'à saturation presque complète. Le précipité de citrate calcique qui s'est formé, est séparé de la liqueur bouillante, lavé à l'eau bouillante et traité par de l'acide sulfurique dilué en très léger excès. Ce léger excès est indispensable, parce que les solutions qui renferment du citrate calcique, cristallisent très difficilement.

On sépare la solution d'acide citrique du précipité de sulfate calcique qui s'est formé, et on l'évapore dans des citernes de plomb, que traverse un système de tuyaux de plomb dans lesquels on fait passer de la vapeur; on décante ensuite dans des vases à cristallisation. Les cristaux recueillis sont décolorés par le charbon animal et purifiés par des cristallisations successives.

On a aussi préparé de petites quantités d'acide citrique au moyen des groseilles à grappes, qui en renferment 1—3 %, ainsi qu'au moyen des baies de l'airelle (*Vaccinium vitis idaea*), qui en contiennent 1—2 %. Le procédé de préparation est sensiblement le même que celui que nous avons donné ci-dessus.

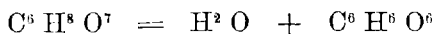
Propriétés. — L'acide citrique cristallise en grands prismes rhombiques, transparents, incolores, d'une pes. spéc. de 1,617, qui renferment une molécule d'eau de cristallisation : $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^7 + \text{H}^2\text{O}$. Ces cristaux sont inaltérables à la température ordinaire, mais ils commencent à s'effleurir à la température de 30—40°. A 100°, ils abandonnent entièrement leur eau de cristallisation.

L'acide citrique entre en fusion, à 100°, dans son eau de cristallisation; l'acide anhydre ne fond qu'à 153°.

L'acide citrique se dissout dans $\frac{3}{4}$ p. d'eau froide, dans $\frac{1}{2}$ p. d'eau bouillante, dans 1 p. d'alcool, dans 50 p. d'éther officinal; il est presque insoluble dans l'éther absolu. Sa solution aqueuse possède une saveur et une réaction fortement acides; elle se montre optiquement indifférente.

Lorsqu'on refroidit brusquement une solution aqueuse, saturée à 100°, il se sépare des cristaux d'acide anhydre.

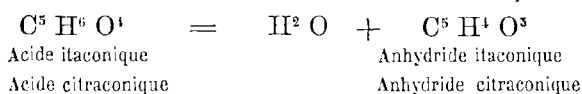
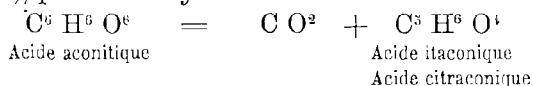
Lorsqu'on chauffe l'acide citrique à 175°, il abandonne de l'eau et se transforme en acide aconitique tribasique : $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^6$:



L'acide aconitique : $\text{C}^5\text{H}^5(\text{CO.OH})^3$, se rencontre à l'état de sel

calciqne dans les feuilles et les tiges des différentes espèces d'aconit, dans l'*Adonis vernalis*, dans le *Delphinium consolida*, dans le suc de la betterave et de la canne à sucre; l'hydrogène naissant transforme cet acide en acide tricarballoylique : $C^3 H^3 (CO.O H)^3$.

Lorsqu'on chauffe l'acide citrique au delà de 175°, l'acide aconitique d'abord formé dégage de l'anhydride carbonique, en donnant de l'acide itaconique et son isomère, l'acide citraconique (acides pyrocitriques), puis les anhydrides de ces deux acides :



Lorsqu'on chauffe brusquement l'acide citrique à l'air, il dégage une odeur particulière, différente toutefois de celle que donne l'acide tartrique dans les mêmes conditions.

L'acide sulfurique concentré dissout l'acide citrique sans que la solution se colore à la température ordinaire; si l'on chauffe, il se produit un vif dégagement d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique, et la liqueur se colore en jaune paille. Dans les mêmes conditions, l'acide tartrique se colore en brun noir.

L'acide nitrique concentré transforme à chaud l'acide citrique en acides oxalique et acétique.

Les oxydants attaquent aisément l'acide citrique en donnant de l'eau, de l'anhydride carbonique, de l'acétone, des acides acétique et formique.

Les solutions aqueuses d'acide citrique sont facilement envahies et décomposées par les mucédinées.

Essai. — L'acide citrique doit former des cristaux secs, transparents; il doit se dissoudre dans 0,54 p. d'eau et dans 1 p. d'alcool, en donnant une solution limpide. Sa solution aqueuse, additionnée d'un excès d'eau de chaux limpide et chauffée à l'ébullition, doit donner un précipité blanc qui se dissout presque entièrement par le refroidissement.

La solution d'acide citrique, additionnée d'ammoniaque jusqu'à neutralisation presque complète, ne doit pas se colorer ou donner de précipité noir ou brun lorsqu'on ajoute 2 volumes d'eau saturée de sulfide hydrique — absence de plomb —.

La solution d'acide citrique (1 : 10) ne doit pas donner de précipité lorsqu'on la traite par l'oxalate ammonique — absence de sel calcaïque —. Cette solution ne doit pas donner de précipité par le nitrate barytique — absence d'acide sulfurique —. Ces deux essais doivent se faire dans la solution d'acide citrique, non neutralisée par l'ammoniaque, les sels ammoniques dissolvant une petite quantité de précipité.

Pour découvrir l'acide tartrique dans l'acide citrique, on traite une solution alcoolique (1 : 3) d'acide citrique par un égal volume de solution (1 : 3) d'acétate potassique; il ne doit pas se former de précipité de bitartrate potassique, inême après un long repos.

On peut encore dissoudre 1 g. d'acide citrique, prélevé dans une grande quantité de poudre, dans 10 c.c. d'une solution de dichromate potassique saturée à froid; l'acide pur ne change pas la couleur de la solution, même après 10 minutes; par contre, s'il renferme 5 % d'acide tartrique, son mélange avec la solution de dichromate dégage de l'anhydride carbonique et la liqueur devient brun foncé. Avec 1 % d'acide tartrique la couleur est brun café.

Enfin on peut chauffer l'acide citrique avec de l'acide sulfurique concentré; il se dégage de l'oxyde de carbone et de l'anhydride carbonique et la liqueur se colore en jaune pâle. En présence de petites quantités d'acide tartrique, la liqueur prend une couleur brun foncé.

Les essais pour les acides oxalique et racémique s'opèrent de la façon indiquée à l'article : acide tartrique.

Usages. — On emploie l'acide citrique comme anti scorbutique et, en général, aux mêmes usages que l'acide tartrique. 4 g. d'acide citrique représentent environ le suc d'un gros citron.

Caractères de l'acide citrique et de ses combinaisons. Lorsque l'on ajoute à une solution aqueuse d'acide citrique de l'eau de chaux, en quantité suffisante pour que le mélange possède une réaction fortement alcaline, il ne se produit pas de trouble à la température ordinaire, mais lorsqu'on fait bouillir le mélange, il se précipite du citrate calcique : $(C^6H^5O^7)^2Ca^3 + 4H^2O$, qui, par refroidissement, se redissout entièrement ou presque entièrement. Les solutions étendues des citrates se comportent de la même façon.

La solution de chlorure calcique ne précipite pas l'acide citrique de ses solutions; mais si l'on neutralise l'acide par l'ammoniaque, la précipitation se produit dans les mêmes conditions que ci-dessus, c'est-à-dire lorsque l'on chauffe; toutefois, si la solution de citrate ammonique était concentrée, il pourrait y avoir précipitation de citrate calcique, même à froid. Le citrate calcique est insoluble dans les solutions d'hydrate potassique et de chlorure ammonique.

L'acétate de plomb, ajouté à une solution d'acide citrique ou d'un citrate, en précipite du citrate plombique blanc : $(C^6H^5O^7)^2Pb^3 + H^2O$. soluble dans l'acide nitrique, l'ammoniaque et les citrates alcalins. La solution de nitrate d'argent n'est précipitée qu'après neutralisation de l'acide par l'ammoniaque; le précipité est soluble dans un excès d'ammoniaque.

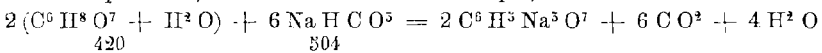
En présence d'acide citrique, les sels ferriques et aluminiques ne sont pas précipités par les alcalis caustiques.

Citrate sodique.

Citrate sodique effervescent.

Natrum citricum effervesens.

La pharmacopée belge (1885) prépare ce sel en granulants un mélange de 20 p. d'acide citrique pulvérisé et de 24 p. de bicarbonate sodique pulvérisé. Avec ces quantités, on obtient un citrate tribasique, neutre :

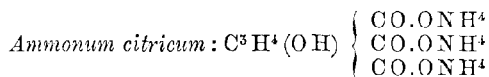


Le citrate sodique ainsi préparé est une poudre blanche, qui se dissout dans l'eau en faisant effervescence.

Essai. — Le citrate sodique, chauffé à la température de 80—90° avec 10 p. d'acide sulfurique concentré, ne doit pas donner une liqueur brune — absence de tartrate —. Sa solution aqueuse ne doit ni se colorer, ni donner de précipité lorsqu'on la traite par le sulfide hydrique — absence de métaux —.

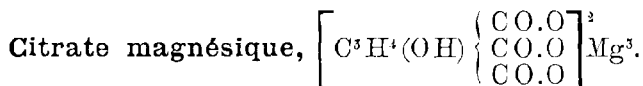
En évaporant à cristallisation une solution d'acide citrique, neutralisée par du carbonate sodique, on obtient un citrate sodique cristallisé de la formule : $C^6H^3Na^3O^7 + 5\frac{1}{2}H^2O$.

Citrates ammonique.



Le citrate ammonique tribasique n'est pas connu à l'état solide. On le prépare en solution de la façon suivante : On dissout 32 g. d'acide citrique cristallisé dans 80 g. d'eau distillée, puis on neutralise la liqueur par de l'ammoniaque liquide et l'on ajoute de l'eau distillée pour parfaire 200 g. Cette solution renferme 20 % de citrate ammonique solide.

On l'a préconisé dans différentes maladies de la vessie, à la dose de 1—2—3 g., 3—4 fois par jour.



Magnesia citrica.

Le citrate magnésique cristallisé renferme 14 molécules d'eau; on peut l'obtenir en saturant une solution chauffée d'acide citrique (10 p. dans 40 p. d'eau) par de la magnésie ou du carbonate magnésique; on laisse un léger excès d'acide citrique. On filtre, on évapore, à une température qui ne doit pas dépasser 50°, jusqu'à résidu de 25 p. environ, puis on place dans un endroit frais. Après un temps plus ou moins long, la solution se prend en une masse, composée de petits cristaux, que l'on égoutte et que l'on sèche à la température ordinaire.

Ce citrate cristallisé n'est pas employé; le produit officinal est une poudre sèche, blanche, parfois granulée, d'une saveur peu prononcée, plus ou moins soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, dont la solution précipite à la longue du citrate basique. Le produit varie avec les différents modes de préparation.

Préparation. — La pharmacopée belge de 1854 préparait le citrate magnésique au moyen de 10 p. d'acide citrique cristallisé qu'elle dissolvait dans 2 p. d'eau, à la chaleur du bain-marie; elle introduisait peu à peu dans la liqueur 3 p. d'oxyde magnésique. Par le refroidissement, le produit se formait en une masse solide, que l'on desséchait, que l'on pulvérisait et que l'on conservait dans des vases bien fermés.

La pharmacopée belge de 1885 possède comme citrate magnésique officinal un produit qui se rapproche beaucoup du citrate effervescent de la pharmacopée germanique, dont nous parlons ci-dessous. Elle prépare ce produit en ajoutant à 5 p. d'acide citrique pulvérisé, 1 p. d'eau d'abord, puis, par petites portions, 3 p. de carbonate magnésique; on étend la masse sur des assiettes, on la sèche à une température modérée, puis on la réduit en poudre. La masse ainsi obtenue se dissout entièrement dans l'eau en produisant une effervescence.

Cornélis a indiqué le mode de préparation suivant, qui donne un sel amorphe, excellent et très blanc, lorsque les ingrédients employés sont de première qualité.

1000 g. d'acide citrique sont dissous dans 3 litres d'eau distillée bouillante; on ajoute à la solution du carbonate magnésique (environ 700 g.) ou de la magnésie calcinée (environ 310 g.), jusqu'à ce que l'acide citrique soit presque entièrement neutralisé. On filtre la liqueur bouillante ou on la passe à l'étamine et on la place dans un endroit froid. Après 24—36 heures, il s'est séparé du liquide une masse caséuse que l'on étend en couche épaisse sur une forte toile (il est inutile de l'exprimer) et que l'on dessèche, protégée contre la poussière, à une température de 20—25°. Ce sel est soluble dans 2 p. d'eau bouillante; il renferme 46 % d'acide citrique, 17 % de magnésie et 37 % ou 14 molécules d'eau. Pour obtenir un sel bien blanc, il est nécessaire d'employer un oxyde magnésique exempt de fer.

Ce mode de préparation a été adopté par le codex français.

Nous avons dit que le citrate magnésique en solution aqueuse s'altérerait facilement. Suivant Hager, il existerait trois citrates différents : l'amorphe, soluble dans 2 p. d'eau; le métamorphe, soluble dans 10 p. d'eau, et le cristallin, qui ne se dissout que dans 100 p. d'eau. Ces composés se distinguent par des contenus différents en eau de cristallisation; le premier en renferme 2—3 molécules; le second, 5 molécules, et le dernier, 7 molécules. Par absorption d'eau, le citrate amorphe se transforme successivement en métamorphe, puis en cristallin, en perdant considérablement de sa solubilité. Le sel amorphe est le sel officinal.

Essai. — Le citrate magnésique doit constituer une poudre blanche, sèche, qui se dissout facilement dans l'eau en donnant une solution neutre, insipide. Chauffé jusqu'à la température de 80—90°, avec 10 p. d'acide sulfurique concentré, il ne doit pas se colorer en brun — absence d'acide tartrique --. Sa solution aqueuse ne doit pas être modifiée par le sulfide hydrique — absence de métaux —.

Usages. — On emploie le citrate magnésique comme purgatif d'une ingestion facile. Le sel neutre purgerait aussi bien que le sulfate magnésique.

Citrate magnésique effervescent.

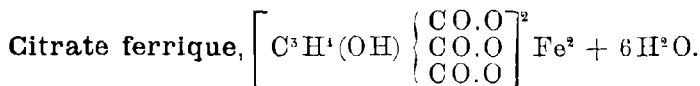
Magnesia citrica effervescens.

Ce citrate, qui est officinal en Allemagne, se prépare de la façon suivante (pharm. germ.):

On fait un mélange de 25 p. de carbonate magnésique avec 75 p. d'acide citrique pulvérisé et 10 p. d'eau et on le dessèche à la température de 30°. On pulvérise finement le résidu de la dessiccation et on le mélange intimement avec 85 p. de bicarbonate sodique, 40 p. d'acide citrique et 20 p. de sucre. On ajoute ensuite, goutte à goutte, de l'alcool, en remuant mollement la masse jusqu'à ce qu'elle ait pris un aspect grumeleux, granuleux, puis on la dessèche à une température modérée.

Le produit ainsi préparé est une poudre blanche, qui se dissout dans l'eau en donnant un fort dégagement d'anhydride carbonique.

Essai. — On recherche l'acide tartrique de la même façon que dans le sel précédent.

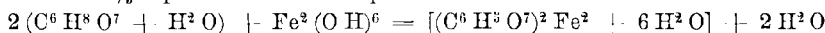


Ferrum citricum, ferrum citricum oxydatum.

Il se présente sous forme de lamelles brillantes, transparentes, amorphes, rouge brun, non hygroscopiques, inodores, d'une saveur douceâtre, peu styptique. Le citrate ferrique se dissout très lentement dans l'eau froide, rapidement dans l'eau bouillante, en donnant une solution jaune; il est insoluble dans l'alcool et l'éther. Sa solution dans l'eau est favorisée par l'addition de petites quantités d'ammoniaque ou d'acide citrique; à la longue, surtout au contact de la lumière, elle s'altère en se transformant partiellement en sel ferreux. La réduction s'opère aux dépens de l'acide citrique.

L'acide sulfhydrique ajouté à la solution de citrate ferrique ne donne pas de précipité noir de sulfure — distinction d'avec le tartrate ferrico-potassique —. L'ammoniaque ne la précipite pas, mais la potasse et la soude, à froid, et le carbonate sodique, à chaud, en précipitent l'hydrate ferrique. Le ferrocyanure de potassium y produit directement un précipité bleu — distinction d'avec le tartrate ferrico-potassique —.

Préparation. — On dissout 1 $\frac{1}{3}$ p. de sulfate ferreux cristallisé dans une égale quantité d'eau, puis on ajoute $\frac{1}{3}$ p. d'acide sulfurique, on chauffe et l'on fait arriver, par petites portions, $\frac{2}{3}$ p. d'acide nitrique, jusqu'à ce que le sel soit devenu ferrique. On ajoute alors 15 p. d'eau et un léger excès d'ammoniaque liquide (5—6 p. d'ammoniaque à 10 $\frac{o}{o}$). On lave soigneusement l'hydrate ferrique jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne plus de réaction par le nitrate barytique et le nitrate argentique, puis on le presse dans un linge et on l'introduit dans une solution aqueuse concentrée de 1 p. d'acide citrique. On fait digérer à la température de 50—60°, pendant 1—2 jours, on filtre pour séparer d'un léger excès d'hydrate ferrique et l'on évapore la liqueur à la température de 50—60°, jusqu'à consistance sirupeuse :



On l'étend alors au moyen d'un pinceau sur des surfaces de verre et l'on dessèche à la même température.

Essai. — Le citrate ferrique doit se dissoudre dans l'eau sans laisser de résidu. La solution ainsi obtenue ne doit pas être précipitée par l'ammoniaque — absence d'acides autres que l'acide citrique —. Elle ne doit pas être précipitée en noir par le sulfide hydrique — absence de métaux étrangers —; chauffée avec de la soude, elle ne doit pas dégager d'odeur d'ammoniaque — distinction du citrate ferrico-ammonique —. Traitée par la solution de chlorure calcique, elle ne doit pas donner de précipité — absence d'acide tartrique —.

1 g. du produit, incinéré dans un creuset, abandonne un résidu d'oxyde ferrique, qui ne doit pas être inférieur à 0,23 g.

Usages. — On emploie le citrate ferrique à la dose de 0,1—0,5 g., plusieurs fois par jour, comme ferrugineux.

La pharmacopée belge (1885) prépare le citrate ferrique en transformant 100 g. de fer en chlorure ferrique (voyez p. 333), en précipitant par un excès d'ammoniaque la solution de chlorure ferrique, en lavant le précipité d'hydrate obtenu, en l'exprimant et en l'additionnant de 125 g. d'acide citrique finement pulvérisé. On abandonne le mélange à la température ordinaire pendant 6 heures, en le remuant souvent, puis on y ajoute goutte à goutte de l'ammoniaque jusqu'à solution complète de l'hydrate. On évapore, au bain-marie, à consistance sirupeuse, on étend le liquide sur des assiettes au moyen d'un pinceau et l'on dessèche à une douce chaleur. Le produit ainsi préparé abandonnerait par incinération 50 %, environ d'oxyde ferrique.

En opérant avec les quantités d'hydrate ferrique indiquées il est impossible d'obtenir une solution limpide, même après addition d'ammoniaque; le produit peut se dessécher en lamelles, mais les lamelles donnent avec l'eau une liqueur trouble.

Citrate ferrico-ammonique.

Ferrum citricum ammoniatum, s. cum ammono-citrico.

La 1^{re} édition de la pharmacopée germanique préparait ce sel de la façon suivante : Le citrate ferrique, obtenu comme il est dit ci-dessus, au moyen de 1 p. d'acide citrique, est additionné de 0,5 p. du même acide, puis d'ammoniaque en léger excès. On évapore ensuite à consistance sirupeuse à la température de 50—60°, puis on dessèche en lamelles à la même température. Pendant l'évaporation, il est bon d'ajouter de temps à autre quelques gouttes d'ammoniaque.

Le produit ainsi obtenu forme des lamelles jaune brunâtre, hygroscopiques, amorphes, translucides; il se dissout facilement et rapidement dans l'eau, en donnant une liqueur jaune brun, d'une saveur douceâtre, saline, faiblement styptique. Il est insoluble dans l'alcool et l'éther. Il se comporte, en présence des réactifs, comme le citrate ferrique, et l'essai doit être fait comme pour ce dernier.

D'après les quantités employées ci-dessus, sa composition répondrait à la formule : $[(C^6 H^5 O^7)^2 Fe^2 + C^6 H^6 (NH^4)^2 O^7 + 2H^2 O]$.

En Angleterre, on prépare un citrate ferrico-ammonique en dissolvant le citrate ferrique dans l'ammoniaque et en évaporant à siccité la liqueur brun rouge, ainsi obtenue. La plus grande partie de l'ammoniaque se volatilise et l'on obtient une masse amorphe, rouge brun, qui cependant renferme encore une notable quantité de cette base.

A l'inverse du précédent, ce produit n'est pas hygroscopique.

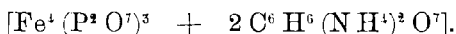
Usages. — Ils sont analogues à ceux des autres sels de fer à acides organiques. Le citrate ferrico-ammonique a été prescrit par les médecins italiens contre le choléra asiatique, aussi bien à l'intérieur qu'en clystères.

Pyrophosphate ferrique citro-ammoniacal.

Ferrum pyrophosphoricum cum ammono citrico.

Il se présente sous forme d'écaillés jaune verdâtre, qui se dissolvent dans 2 p. d'eau en donnant une solution à réaction neutre ou faiblement acide, d'une saveur peu saline, douceâtre. En présence des

réactifs, il se comporte d'une façon analogue au pyrophosphate ferrico-sodique. Quand on l'expose à la lumière, il se décompose partiellement en sel ferreux. Il faut donc le conserver à l'obscurité. Le produit dont nous donnons ci-dessous le mode de préparation posséderait la formule :



Toutefois il est douteux qu'il constitue un composé bien défini, et l'on devrait plutôt le considérer comme un mélange.

Préparation. — On dissout 60 g. de pyrophosphate sodique dans 800 g. d'eau, on filtre et l'on verse la solution ainsi obtenue dans un mélange de 100 g. de chlorure ferrique à 1,26 pes. spéc. et 400 g. d'eau froide; on recueille le précipité de pyrophosphate ferrique, on le lave et on l'introduit encore humide dans une solution de 18,5 g. d'acide citrique dans 40 g. d'eau, que l'on a neutralisée au préalable par l'ammoniaque. On agite pour favoriser la solution et l'on chauffe au besoin légèrement. Puis on évapore la solution limpide, à consistance sirupeuse, à une température qui ne doit pas dépasser 60°. Pendant la durée de l'évaporation, on ajoute de temps à autre une goutte d'ammoniaque liquide. Lorsque le produit a atteint la consistance voulue, on l'étend en couche mince sur des surfaces de verre et on le sèche à la même température modérée.

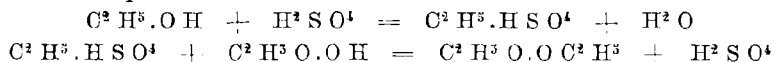
Essai. — Le pyrophosphate ferrique citro-ammoniacal doit être de couleur jaune verdâtre. L'ammoniaque ne doit pas précipiter sa solution — absence de sels inorganiques de fer —. Sa solution, fortement acidulée par l'acide nitrique, ne doit donner qu'un trouble léger par le nitrate argentique — absence de chlorure sodique —. Sa solution chlorhydrique ne doit pas donner de précipité bleu par le ferricyanure potassique — absence de sels ferreux —.

Usages. — Le pyrophosphate ferrique citro-ammoniacal est un bon ferrugineux, presque insipide. Dose : 0,2—0,5—1 g., de trois à quatre fois par jour. Il a été adopté par la pharmacopée belge de 1885.

ETHERS COMPOSÉS ou SALINS.

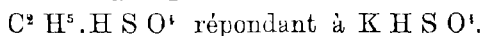
Les éthers composés ou salins sont le résultat de la combinaison d'un acide avec un alcool; ce sont de véritables sels dans lesquels l'alcool joue le rôle de base et dont on peut isoler les différents constituants.

Les éthers salins se produisent lorsqu'on fait réagir sur l'alcool un acide à l'état naissant. Pour atteindre ce but, on soumet à la distillation un mélange d'alcool, d'acide sulfurique concentré et d'un sel de l'acide qui doit entrer dans la constitution de l'éther; ou bien encore, on chauffe à 130° de l'acide sulfurique concentré et on y fait arriver un mélange de quantités équivalentes de l'acide qui doit entrer dans la composition de l'éther et d'alcool. Il se forme un acide sulféthéré, qui, à 130°, s'unit à l'acide pour former un éther salin, en régénérant l'acide sulfurique :



Les acides polybasiques peuvent former non seulement des éthers

neutres, mais encore des éthers acides, qui ont la constitution des sels acides à bases inorganiques :

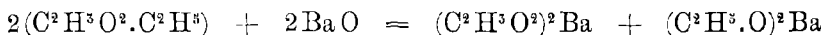


On peut aussi considérer les éthers composés comme des alcools dans lesquels l'atome d'hydrogène des hydroxyles est remplacé par des radicaux d'acides :



Les éthers composés sont généralement des liquides très volatils, d'une saveur agréable, plus légers que l'eau, dans laquelle ils sont insolubles, solubles dans l'alcool. Les alcalis et les terres alcalines les décomposent facilement en leurs constituants.

A 150—180°, les bases anhydres (Ca O, Ba O) les décomposent en un sel et un alcoolate :



ETHERS DES ACIDES INORGANIQUES.

Ethers de l'acide sulfurique.

L'acide sulfurique, bibasique, peut former deux séries d'éthers. Les éthers acides : RHSO^4 (R étant un radical alcoolique monoatomique), se produisent quand on mélange un alcool avec de l'acide sulfurique concentré. Ce sont généralement des solutions sirupeuses, non distillables, d'une réaction fortement acide. Ils agissent comme intermédiaires dans la préparation des éthers simples et dans celle des éthers composés à acides organiques.

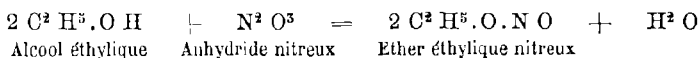
L'acide éthylsulfurique : $\text{C}^2 \text{H}^5 \text{HSO}^4$ (acide sulfovinique), est un liquide limpide, sirupeux, d'une pes. spéc. de 1,316 à 16°. Il forme des sels de potassium : $\text{C}^2 \text{H}^5 \text{KSO}^4$, et de baryum : $(\text{C}^2 \text{H}^5 \text{SO}^4)^2 \text{Ba}$, parfaitement cristallisés.

On rencontre l'acide éthylsulfurique dans l'élixir acide de Haller (acide sulfurique et alcool, parties égales) et dans l'eau de Rabel (acide sulfurique concentré, 1 p.; alcool, 3 p.).

Les éthers neutres de l'acide sulfurique s'obtiennent par l'action du chlorure de sulfuryle : $\text{S O}^2 \text{Cl}^2$, sur les alcools; ce sont des liquides sirupeux, généralement très instables, que l'eau transforme en éthers acides.

Ethers de l'acide nitreux.

On les prépare en faisant réagir l'anhydride nitreux sur les alcools :



ou par distillation d'un mélange d'alcool et d'acide sulfurique avec du nitrite potassique. Ils se forment encore lorsqu'on distille l'alcool avec de l'acide nitrique modérément dilué.

Ether nitreux alcoolique.

Ether nitrique alcoolique.

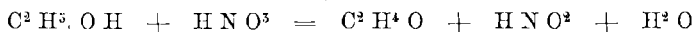
Spiritus ætheris nitrosi, spiritus nitrico-æthereus, spiritus nitri dulcis.

On connaît sous ce nom une liqueur officinale renfermant des quantités variables d'éther nitreux, d'aldéhyde acétique, d'éther éthylique acétique et d'alcool. Les proportions de ces différents composés varient avec la concentration de l'acide nitrique employé.

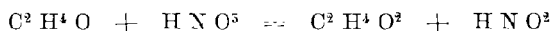
Raymond Lull (xiii^e siècle) et Basilius Valentinus (xv^e siècle) ont obtenu un produit analogue en distillant un mélange d'alcool et d'acide nitrique. Ce fut Kunkel (1681) qui prépara pour la première fois l'éther nitreux. Dumas et Boullay montrèrent qu'il renfermait du nitrite d'éthyle.

Préparation. — L'éther nitreux de la pharmacopée germanique se prépare par distillation d'un mélange de 48 p. d'alcool éthylique à 90 % et de 12 p. d'acide nitrique à 1,185 pes. spéc. (30 %). On recueille 40 p. de liquide distillé que l'on agite avec un excès de magnésie calcinée pour en enlever l'acidité. On filtre après un contact de 24 heures et l'on soumet à la rectification le liquide séparé de la magnésie.

Dans cette distillation, il passe d'abord de l'alcool pur ; vers la fin seulement, il se produit une réaction vive ; une partie de l'alcool est transformée par l'acide nitrique en acétaldéhyde et acide acétique ; en même temps, il se forme de l'acide nitreux qui entre dans la composition du nitrite d'éthyle :



L'acide acétique est produit par l'action de l'acide nitrique sur l'aldéhyde :



Acétaldéhyde

Acide acétique

Le produit renferme probablement aussi un peu d'acétal. On y a également rencontré des traces de cyanure d'éthyle.

La pharmacopée belge (1855) prépare son éther nitreux en soumettant à la distillation un mélange de 100 p. d'alcool, 35 p. d'acide nitrique à 1,33 pes. spéc. et 10 p. de sucre blanc. Elle recueille 70 p. de liquide qu'elle rectifie sur de la magnésie calcinée (1 p.).

Dans cette préparation, l'acide nitrique est désoxydé par le sucre (Liebig employait l'amidon). Il en résulte qu'il ne se forme que peu d'aldéhyde et d'acide acétique et que la plus grande partie du produit se compose de nitrite d'éthyle.

Propriétés. — L'éther nitreux est un liquide incolore, d'une réaction neutre ou faiblement acide, d'une odeur étherée agréable, d'une saveur douceâtre, un peu brûlante. A la longue, il se colore ordinairement en jaune, et prend une réaction acide ; sa pes. spéc. est d'environ 0,85. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

L'éther nitreux doit être conservé dans de petits flacons, en contact avec un peu de tartrate neutre de potassium, qui l'empêche de s'acidifier. On doit placer les flacons dans un endroit frais, à l'abri du soleil.

Essai. — L'éther nitreux doit être entièrement volatil, incolore ou faiblement jaunâtre. 10 g. doivent être entièrement privés de toute acidité par l'addition de 3 gouttes de solution normale de potasse (pharm. germ.). L'éther ne doit pas être troublé par la solution de nitrate d'argent — absence d'acide cyanhydrique.

Usages. — On l'emploie surtout comme correctif du goût.

Ether isoamylique nitreux, $C^5 H^{11} O. N O.$

Nitrite d'amyle.

Amylæther nitrosus, amylium nitrosum.

Il a été découvert par Balard, en 1844.

Pour le préparer, on introduit dans une cornue qui communique avec un réfrigérant de Liebig, 100 p. d'alcool amylique de fermentation; on chauffe la cornue à la température de 70—90° et l'on y fait arriver un courant d'anhydride nitreux, préparé au moyen de 250 g. d'acide nitrique à 1,200 pes. spéc. et de 20 g. d'amidon; le tube adducteur plonge jusqu'au fond de la cornue. Lorsque l'action se ralentit à la température de 90°, on chauffe à 105—110°. Lorsqu'il ne passe plus rien à cette température, on recueille rapidement le liquide distillé, on l'agite avec du bicarbonate sodique ou de la magnésie afin de neutraliser l'acide libre, puis on agite une ou deux fois avec de l'eau. Enfin on traite par le chlorure calcique anhydre et l'on rectifie; on ne recueille que les portions distillant entre 90 et 100°. Par une seconde rectification, on peut obtenir un produit distillant à 94—95°.

On peut aussi préparer le nitrite d'amyle de la façon suivante. Dans une cornue, on fait un mélange de 30 p. d'alcool amylique et de 30 p. d'acide sulfurique étendu de 15 p. d'eau, puis on ajoute après quelque temps 26 p. de nitrite potassique; on distille ensuite au bain-marie. Le nitrite d'amyle passe entre 90 et 100° avec un peu de vapeur d'eau; pour enlever celle-ci, on agite le liquide distillé avec du sulfate sodique effleuré et desséché, auquel on a mélangé du carbonate calcique. On rectifie ensuite au bain-marie. La conservation du nitrite d'amyle dépendant surtout de sa déshydratation, il est utile, avant de le soumettre à la rectification, de le faire macérer pendant 24 heures sur de petits fragments de chlorure calcique fondu.

Propriétés. — Le nitrite d'isoamyle est un liquide jaunâtre pâle, limpide, neutre, très mobile, possédant une odeur agréable de fruit, et une saveur piquante, un peu épicée. Il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout en toute proportion dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'essence de pétrole; il entre en ébullition à 96° (Balard) et possède une pes. spéc. de 0,9 environ (0,877 suivant Dott). L'inhalation des vapeurs du nitrite d'amyle cause de violents maux de tête.

Par la conservation à la lumière en présence de l'air, le nitrite d'amyle se décompose en donnant des acides nitreux et nitrique, de

l'acide valérianique, du valérianate d'amyle et de l'alcool amylique. 1 % d'alcool favorise sa conservation.

Essai. — Le nitrite d'amyle doit être neutre ou très faiblement acide. Il renferme parfois de l'eau, de l'alcool, de l'aldéhyde valérianique, des acides valérianique, nitreux et nitrique ainsi que des traces d'acide cyanhydrique produites par une réaction accessoire de l'acide nitreux sur l'alcool amylique. Pour constater l'acide cyanhydrique, on dilue 10 gouttes de nitrite d'amyle de 10—15 vol. d'alcool, puis on ajoute 2—3 gouttes de solution de nitrate d'argent; comme l'acide chlorhydrique n'altère jamais le nitrite d'amyle, un trouble ou un précipité blanc serait indice d'acide cyanhydrique. Il est à remarquer toutefois que l'acide valérianique donne avec la solution argentique un précipité peu soluble dans l'eau froide.

L'acide valérianique se reconnaît à l'odeur que laisse le nitrite d'amyle, lorsqu'on en frotte une goutte entre les mains.

Usages. — Le nitrite d'amyle s'emploie en inhalations : 2—3 ou 4 gouttes sur un tampon de ouate ou de linge; on le respire alternativement par le nez et par la bouche. De 1—3 gouttes à l'intérieur ou de 1—2 gouttes en inhalation pour arrêter les accès d'épilepsie. Dose maxima à l'intérieur, 4 gouttes en une fois; en 1 jour, 25 gouttes. On l'emploie également en inhalations contre le mal de mer, les syncopes, les névralgies, l'asthme; il est préférable de l'employer dilué d'un poids égal d'alcool absolu.

Ethers de l'acide nitrique, $C^n H^{2n+1} O.NO^2$.

Les éthers de l'acide nitrique se produisent lorsqu'on fait réagir l'acide nitrique concentré sur les alcools monoatomiques. Pour empêcher la formation d'acide et d'éther nitreux, on opère au-dessous de 0°, ou bien on ajoute un peu d'urée qui décompose l'acide nitreux formé :



Nitroglycérine, $C^3 H^5 (O.N O^2)^3$.

Glonoine.

Nitroglycerinum, glonoïnum.

Préparation. — On obtient la nitroglycérine en introduisant de la glycérine anhydre, autant qu'il s'en dissout, dans un mélange refroidi de 2 p. d'acide sulfurique concentré et de 1 p. d'acide nitrique fumant; on refroidit soigneusement le mélange et l'on n'ajoute la glycérine que par petites quantités (1 p. de glycérine environ pour 8 p. de mélange acide). On verse ensuite la liqueur dans 6 fois son poids d'eau froide; la nitroglycérine s'assemble au fond du vase sous forme d'une couche oléagineuse qu'on lave à l'eau et que l'on recueille ensuite.

Propriétés. — La nitroglycérine forme un liquide incolore ou

jaunâtre d'une pes. spéc. de 1,6, très vénéneux, d'une saveur douceâtre, épicée. Elle est insoluble dans l'eau et n'est pas très soluble dans l'alcool froid, mais elle se dissout dans l'alcool méthylique et dans l'éther. Sous le choc, ou par l'agitation, ou bien encore lorsqu'on la chauffe brusquement, la nitroglycérine détonne violemment en dégagant de l'azote, de l'oxygène, de l'hydrogène, de l'anhydride carbonique, etc. La potasse alcoolique la décompose en glycérine et en nitrate potassique.

Mélangée de terre siliceuse, elle constitue la dynamite.

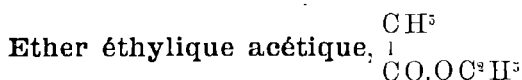
ÉTHERS DES ACIDES ORGANIQUES.

On peut les obtenir en faisant réagir les chlorures d'acides organiques sur les alcools ou bien les iodures alcooliques sur les sels d'argent à acide organique; mais, généralement, on les prépare en traitant un mélange d'acide sulfurique et d'un alcool par l'acide organique qui doit entrer dans la composition de l'éther ou par l'un de ses sels.

Ether éthylique formique. Ether formique, *Aether formicicus* : $\text{H}-\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{C}^2\text{H}^5)$. On le prépare en distillant au bain-marie un mélange de 70 p. de formiate sodique sec, de 60 p. d'alcool à 90 % et de 100 p. d'acide sulfurique concentré. On mélange au préalable l'alcool et l'acide et on les ajoute au formiate après refroidissement.

On l'obtient aussi en chauffant dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, 2 p. de glycérine avec 2 p. d'acide oxalique déshydraté et 1 p. d'alcool éthylique (voyez : acide formique, p. 561).

Le formiate d'éthyle est incolore, neutre, d'une odeur de rhum; il entre en ébullition à 55°, et possède à 15° une pes. spéc. de 0,915—0,916. Il ne se dissout que dans 10 p. d'eau. Il sert à préparer le rhum artificiel.



Ether acétique, acétate d'éthyle.

Aether aceticus.

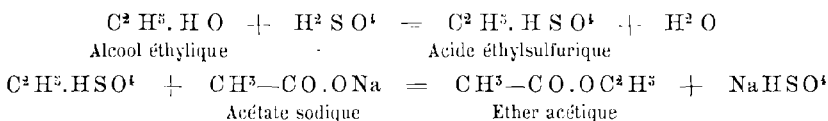
Historique. — L'éther acétique a été préparé pour la première fois en 1759, par Lauragais qui l'obtint en distillant un mélange d'alcool et d'un acide acétique qu'il retira de l'acétate de cuivre. En 1781, Voigt prépara l'éther acétique au moyen d'alcool, d'acétate potassique et d'acide sulfurique. Scheele considérait la présence de l'acide sulfurique comme indispensable dans la préparation de l'éther acétique. Cette opinion trouvait son fondement dans le fait que l'acide acétique était loin d'être anhydre. Buchholz, Schulze et Lichtenberg combattirent l'opinion de Scheele et montrèrent que

l'on pouvait obtenir l'éther acétique, sans l'intermédiaire de l'acide sulfurique.

L'éther acétique existe en petite quantité dans quelques vins et dans certains cognacs.

Préparation. — On introduit dans une cornue, suivie d'un réfrigérant de Liebig, 40 p. d'acétate sodique anhydre, on ajoute un mélange refroidi de 26 p. d'alcool à 90 % et de 52 p. d'acide sulfurique anglais, puis on soumet à la distillation, au bain-marie. Il est bon de faire le mélange d'alcool et d'acide 12—24 heures d'avance, et de laisser le liquide en contact avec l'acétate pendant 12 heures avant de procéder à la distillation.

L'acide sulfurique donne avec l'alcool, de l'acide éthylsulfurique, qui, en réagissant sur l'acétate, forme de l'éther acétique et du sulfate acide de sodium :

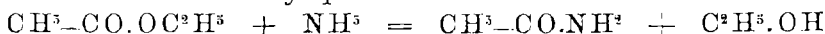


On peut aussi admettre que l'acide sulfurique met en liberté l'acide acétique, qui, à l'état naissant, formé avec l'alcool l'éther acétique.

Lorsqu'on a mélangé l'alcool et l'acide un jour avant de distiller, on peut presque toujours obtenir une première moitié du distillat parfaitement neutre et susceptible d'être employée sans rectification. Généralement, on purifie tout le liquide distillé en l'agitant 2 ou 3 fois avec $\frac{1}{4}$ de son vol. d'eau tiède ou d'eau saturée de chlorure sodique, afin d'enlever l'alcool qui a passé à la distillation. On sépare l'éther, puis on le fait macérer pendant 1 $\frac{1}{2}$ jour avec du carbonate sodique anhydre, fraîchement incinéré (20—25 g. par litre) qui enlève l'acide acétique libre et l'acide sulfureux, en même temps que l'excès d'eau. Comme l'éther acétique s'acidifie d'autant moins qu'il est plus anhydre, il est bon de l'agiter encore avec du chlorure calcique fondu, avant de procéder à la rectification. Cette dernière doit avoir lieu à la température *maxima* de 80°, et l'on doit séparer les dernières parties qui distillent; elles renferment ordinairement de l'alcool, surtout si la température s'est élevée au-dessus de 80°, et possèdent une réaction acide.

Propriétés. — L'éther acétique est un liquide incolore, mobile, neutre, qui possède une odeur et une saveur éthérées, fraîches, agréables, il entre en ébullition à 74,3° et possède à 15° une pes. spéc. de 0,906. Le produit officinal, qui renferme souvent un peu d'alcool et d'eau, possède une pes. spéc. de 0,900—0,904 et entre en ébullition à 76°. L'éther acétique s'enflamme facilement et brûle avec une flamme bleu jaune fuligineuse, en répandant une odeur acide. Il est soluble dans 17 p. d'eau à la température moyenne. 28 p. d'éther dissolvent 1 p. d'eau. Ces rapports de solubilité sont considérablement modifiés par un faible contenu en alcool.

Au contact de l'air, l'éther acétique devient facilement acide. Les oxydants le transforment en acide acétique et acétaldéhyde. Le chlore, le brome, donnent des produits de substitution; l'ammoniaque, surtout lorsqu'elle est en solution alcoolique, le transforme en acétamide et alcool éthylique :



Lorsqu'on fait passer les vapeurs d'éther acétique à travers un tube chauffé au rouge sombre, elles donnent de l'acide acétique et de l'éthylène.

Essai. -- L'éther acétique doit posséder les propriétés physiques et organoleptiques que nous avons énumérées ci-dessus; il ne doit pas rougir un papier de tournesol sensible; par la dessiccation, le papier prend d'habitude une teinte rougeâtre, l'éther se décomposant en se volatilissant; aussi doit-on examiner le papier entièrement plongé dans quelques c.c. d'éther. Par la conservation, l'éther devient d'habitude légèrement acide.

Lorsqu'on agite, dans un tube gradué, volumes égaux d'éther acétique et d'eau, le vol. de l'eau ne doit pas augmenter de plus de $\frac{1}{10}$ (voyez éther sulfurique p. 517) — absence d'alcool —.

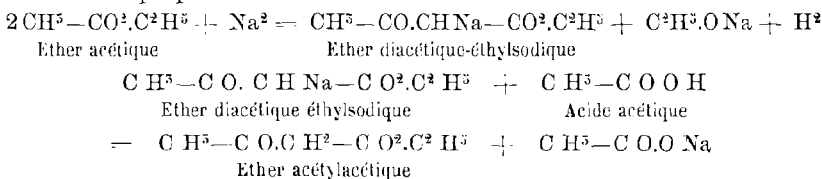
On doit conserver l'éther acétique dans un endroit frais.

Usages. -- Ils sont analogues à ceux de l'éther éthylique. On le donne à la dose de 10—30 gouttes; à l'extérieur, contre les maux de dents (10 à 30 gouttes dans la bouche et sur la dent cariée)

Ether acétylacétique, $C^2H^3.C^4H^3O^3$.

L'éther acétylacétique est un liquide incolore d'une pes. spéc. de 1,03 à 5°, entrant en ébullition vers 181°. Le chlorure ferrique le colore en violet. Lorsqu'on le fait bouillir avec les alcalis, il se décompose en anhydride carbonique, en acétone, en alcool et en acide acétique. La solution diluée de permanganate potassique le transforme en acides acétique et oxalique; l'amalgame de sodium donne de l'acide β -oxybutyrique. Lorsqu'on le chauffe avec l'aniline, il se forme de l'acétone, de l'alcool et de la diphénylurée: $CO.(N.C^6H^5H)^2$. L'éther acétylacétique se comporte comme un acide monobasique en présence des bases.

Préparation. — On fait arriver 100 g. de sodium, par fragments de la grosseur d'un pois, dans 1000 g. d'éther acétique pur (distillé à plusieurs reprises sur du sodium). Lorsque la température développée par le mélange s'abaisse, on chauffe au bain marie pendant 2—2 $\frac{1}{2}$ heures; le ballon est muni d'un réfrigérant ascendant. Lorsque le métal est entièrement dissous, on ajoute au mélange encore chaud 550 g. d'acide acétique à 50 % et après refroidissement, $\frac{1}{2}$ litre d'eau. On agite; le liquide se sépare en deux couches; on recueille la couche supérieure, on la lave en l'agitant avec un peu d'eau et on la soumet à la distillation, au bain-marie d'abord, puis à feu nu. On recueille les produits passant à 100—130°, à 130—165°, à 165—175°, à 175—185°, enfin à 185—200°. On fractionne trois fois et l'on recueille au plus 175 g. de produit, distillant à 175—185°. Les portions passant en dessous de 100° peuvent restituer 350—400 p. d'éther acétique pur :



Usages. — L'éther acétylacétique sert à préparer l'antipyrine.

Ether acétique isoamylique : $\text{CH}_3\text{—CO.O C}^5\text{H}^{11}$. Liqueur d'une odeur et d'une saveur agréables que l'on emploie comme aromate sous le nom d'essence de poires.

Ether butyrique éthylique : $\text{C}^3\text{H}_7\text{—CO.O C}^2\text{H}_5$. Dilué d'alcool, il constitue l'essence d'ananas du commerce.

Ether isovalérianique éthylique : $\text{C}^4\text{H}^9\text{—CO.O C}^2\text{H}_5$. Il possède une odeur agréable de pommes et sert aux mêmes usages que les précédents.

Ether isovalérianique isoamylique : $\text{C}^4\text{H}^9\text{—CO.O C}^5\text{H}^{11}$. Il constitue l'essence de pommes du commerce.

Blanc de baleine.

Cétine.

Cetaceum, spermaceli.

On donne ce nom à un corps gras qui se rencontre dans différentes cavités de la tête et du corps du cachalot (*Physeter macrocephalus*). Ce corps gras est à l'état liquide dans l'animal vivant; après extraction, il se sépare en deux parties : l'une, liquide (huile de baleine); l'autre, solide, qui est le cetaceum. Un fort cachalot fournit jusque 250 kilogrammes de cetaceum.

Le cetaceum forme des masses lamelleuses, foliacées, cristallines, d'un éclat nacré, d'un toucher analogue à celui du talc; il est neutre, inodore et possède une saveur douce, fade. Pour le pulvériser, on l'arrose d'abord d'alcool. Le produit du commerce entre en fusion entre 45 et 50°; celui que l'on a purifié par l'alcool entre en fusion à 54,5°; sa pes. spéc. est de 0,940—0,950. Le cetaceum brûle avec une flamme éclairante inodore. Lorsqu'on le chauffe graduellement, il distille sans décomposition; lorsqu'on le chauffe brusquement, il donne du cétène : $\text{C}^{16}\text{H}^{32}$.

Le cetaceum est insoluble dans l'eau; il est soluble dans 7 p. d'alcool à 98 ‰, bouillant; il est plus soluble encore dans l'éther, le chloroforme et le sulfure de carbone. A la température de 15°, il se dissout dans 3 p. de benzol et dans 3 1/2 p. d'essence de pétrole.

Le cetaceum n'est pas un glycéride. Il se compose en grande partie d'éther palmitique cétylique ou palmitate de cétyle : $\text{C}^{16}\text{H}^{31}\text{—CO.O C}^{16}\text{H}^{33}$, ainsi que de petites quantités d'éthers des acides laurique, myristique, stéarique, éthers ayant pour base les alcools suivants : léthal : $\text{C}^{12}\text{H}^{25}.\text{OH}$, méthal : $\text{C}^{14}\text{H}^{29}.\text{OH}$ et stéthal : $\text{C}^{18}\text{H}^{37}.\text{OH}$. Lorsqu'on traite le cetaceum par une solution d'hydrate potassique, il n'est que très lentement attaqué, mais la potasse alcoolique le transforme, à chaud, en alcool cétylique et en palmitate potassique.

Essai. — Lorsqu'on abandonne au repos une solution de 1 p. de cetaceum dans 40 p. d'alcool bouillant, il se dépose des cristaux; le liquide filtré ne doit pas posséder de réaction acide — absence d'acide stéarique, etc. — On

fait bouillir le cetaceum avec une solution diluée de carbonate sodique, on filtre et on sursature le liquide filtré par un acide. Il ne doit pas se former de trouble. Si le cetaceum renfermait de la stéarine, celle-ci serait saponifiée par le carbonate sodique, et lorsque l'on sursature, l'acide stéarique mis en liberté produirait un trouble dans la liqueur.

Usages. — On ordonnait autrefois le cetaceum pour l'usage interne; actuellement on l'emploie à la préparation des pommades. On en fait des bougies.

Cire d'abeilles.

I. Cire jaune.

Cera flava, cera citrina.

Production. — La cire est un produit élaboré par les abeilles neutres; elle constitue les rayons dont les alvéoles sont destinées à contenir le miel. Pour la retirer, on extrait d'abord le miel contenu dans les alvéoles, puis on comprime les gâteaux et on les liquéfie au moyen d'eau chaude pour les débarrasser du miel qu'ils contiendraient encore et de différents corps étrangers qui les souillent. On fond ensuite la masse et, lorsqu'elle est clarifiée, on la coule dans des vases à fond plat.

Propriétés. — La cire d'abeilles constitue une masse jaune, translucide, grumeleuse sur la cassure, se ramollissant par la chaleur de la main, qui possède une odeur agréable de miel, une saveur faible, balsamique. La pes. spéc. de la cire européenne flotte entre 0,955 et 0,966; une pes. spéc. inférieure ou supérieure est un indice de falsification; les cires étrangères ont parfois une densité différente; ainsi, certaines cires du Brésil ont indiqué une pes. spéc. de 0,980 (*). Le point de fusion de la cire se trouve entre 62 et 64°.

Lorsqu'on la soumet à la distillation sèche, la cire fournit une masse de consistance butyreuse, l'huile de cire (*oleum cereæ*), mélange d'acide palmitique : $C^{16}H^{32}O^2$, de mélène : $C^{30}H^{62}$, et de produits de décomposition: il ne se dégage pas d'odeur d'acroléine.

La cire brûle avec une flamme éclairante. Elle est insoluble dans l'eau et l'alcool froid; l'alcool bouillant dissout environ 20 % de la masse et, par refroidissement, laisse déposer une substance blanche, cristalline, la cérine, distillable sans décomposition. La cérine se compose essentiellement d'acide cérotinique : $C^{27}H^{54}O^2$, accompagné d'un peu de céroléine, substance d'une odeur aromatique. Les 80 % qui sont insolubles dans l'alcool — la myricine — se composent essentiellement de palmitate de mélissyle : $C^{15}H^{31}-CO.O C^{30}H^{61}$, mélangé de petites quantités de palmitate de cétyle : $C^{15}H^{31}-CO.O C^{16}H^{33}$, de stéarate de mélissyle (ou myricyle : $C^{17}H^{35}-CO.O C^{30}H^{61}$, de stéarate cétylique : $C^{17}H^{35}-CO.O C^{16}H^{33}$.

(*) La pes. spéc. de la cire provenant de jeunes ruchers pourrait descendre jusque 0,945; la cire ancienne, très desséchée, possède aussi une pes. spéc. inférieure.

La cire est entièrement soluble dans le chloroforme, le sulfure de carbone, l'essence de térébenthine; elle se dissout partiellement dans l'éther et le benzol.

II. Cire blanche.

Cera alba.

La cire blanche est de la cire jaune décolorée. On l'obtient en fondant la cire jaune et en la coulant en rubans minces que l'on expose aux rayons du soleil, en les mouillant souvent. On décolore aussi parfois la cire au moyen du chlore ou du permanganate potassique. La cire blanchie par le chlore est généralement devenue cassante; on l'additionne de 5 % de suif pour remédier à cet inconvénient.

La cire blanche est un peu translucide, elle possède un faible éclat particulier. Sa pes. spéc. est généralement un peu supérieure à celle de la cire jaune, elle est de 0,965—0,975 à 15—17°; elle entre en fusion à 64—65°.

On blanchissait autrefois la cire au soleil, après avoir ajouté de l'alun, de la crème de tartre, etc., que l'on enlevait aussi bien que possible par des lavages à l'eau. Ainsi préparée, la cire renfermait parfois de petites quantités des substances ajoutées.

Essai. - La cire doit se dissoudre entièrement dans 12 p. de chloroforme; elle doit donner une solution limpide lorsqu'on la chauffe avec une huile grasse. Lorsque la cire renferme de l'eau, la solution est trouble. Un résidu pourrait se composer de substances minérales, d'amidon, etc.

Détermination de la pesanteur spécifique. On fond quelques g. de cire dans une petite capsule à bec, puis on laisse tomber, goutte à goutte et d'assez près, le produit fondu sur une surface de verre légèrement humide. Après une demi-heure, on détache au moyen d'un couteau les gouttes refroidies, puis on les introduit dans un mélange de 2 p. d'eau et de 1 p. d'alcool; on agite, puis on ajoute au liquide, de l'eau en quantité suffisante pour que les gouttes de cire nagent dans le liquide en rotation, sans gagner ni le fond ni la surface (température 15°). Si quelques gouttelettes de cire se portaient à la surface, on les écarterait; elles renferment probablement des bulles d'air. On prend alors la pes. spéc. du liquide dans lequel les gouttes sont en suspension; elle donne la pes. spéc. de la cire. Celle-ci doit être de 0,960 environ pour la cire jaune et de 0,967 environ pour la cire blanche. Suivant la pharmacopée germanique, la densité de la cire jaune doit être comprise entre 0,955 et 0,967; celle de la cire blanche, entre 0,965 et 0,975. Une pes. spéc. plus élevée indiquerait une falsification par l'acide stéarique, par la résine ou la cire végétale (cire du Japon). Une pes. spéc. inférieure peut provenir d'un mélange avec de la paraffine, de la cire minérale ou du suif.

Détermination du point de fusion. Elle fournit des renseignements peu concluants. Pour déterminer le point de fusion, on prépare un tube mince de 10—12 centimètres de longueur et dont le diamètre intérieur ne dépasse pas 1—2 millimètres; on y fait entrer, par aspiration, une colonne de cire fondue, de 1—1 $\frac{1}{2}$ centimètre de hauteur, puis on bouche avec le doigt l'extrémité supérieure du petit tube, jusqu'à ce que la cire soit solidifiée par refroidissement. On nettoie soigneusement l'extérieur du tube, puis on le fixe à un thermomètre de façon que la couche de cire se trouve au niveau de la boule à mercure. On

suspend l'instrument dans un vase rempli d'eau que l'on chauffe lentement; au moment où le point de fusion est atteint, la petite colonne de cire devient transparente et est subitement élevée au niveau de la surface du liquide, par la pression de l'eau dans laquelle elle était enfoncée. Le thermomètre indique la température à laquelle le phénomène s'est produit (*).

Le point de fusion de la cire jaune est de 63—64°; celui de la cire blanche, de 64°.

Comme nous l'avons dit, les renseignements fournis par cet essai sont peu concluants; ainsi, un mélange, par parties égales, de cire blanche et de cire végétale entre en fusion à 63—64°; un mélange de mêmes proportions de cire blanche et d'acide stéarique entre en fusion à 64—65°.

Essai par le borax. On place dans un tube à réaction 6—8 c.c. de solution de borax, saturée à froid, et un fragment de cire de la grosseur d'une fève. On chauffe jusqu'à fusion de la cire et l'on agite modérément. Si l'on a affaire à de la cire pure, le liquide aqueux devient légèrement opalescent, mais non laiteux. Par le refroidissement et par le repos, la cire se rassemble à la surface du liquide, qui est presque limpide ou fort peu trouble. Si ce dernier est laiteux et reste tel après refroidissement, la cire est altérée par de la cire végétale ou de l'acide stéarique.

Essai par le carbonate sodique. On place dans un tube à réaction 6—7 c.c. d'une solution de carbonate sodique (1 : 6) et un fragment de cire de la grosseur d'une fève; on chauffe la couche supérieure du liquide jusqu'à fusion de la cire, sans agiter aucunement. S'il se produit une effervescence dans la couche de cire, c'est indice d'acide stéarique. On chauffe ensuite le tout à l'ébullition; si le liquide devient laiteux ou laiteux jaunâtre, la présence de cire végétale ou d'acide stéarique est probable. Après refroidissement, le liquide aqueux reste laiteux, s'il y a altération. En présence de cire végétale, il est plus ou moins épais ou même figé; en présence d'acide stéarique, la couche laiteuse est liquide et la couche de cire, à la surface, est molle ou peu consistante.

En présence de cire pure, la couche de cire est consistante, après refroidissement lent et la couche aqueuse est trouble, mais non pas laiteuse, et, ce qui est plus important, elle est entièrement liquide.

Résine, notamment la résine de conifères (poix de Bourgogne galipot, etc.). Lorsque la cire renferme de la résine, cette dernière se sépare déjà dans l'essai précédent; on fait bouillir pendant une minute avec la solution de carbonate sodique et on laisse refroidir lentement, sans agiter. La masse se sépare en trois couches: l'une, supérieure, figée, formée par la cire; la deuxième, liquide, transparente ou du moins peu trouble, à la partie inférieure de laquelle se trouve une troisième couche floconneuse de résine. On peut doser la résine en extrayant la cire qui en renferme, par de l'alcool à 60 %.

On traite 5 g. de cire par 14—15 c.c. d'acide nitrique à 1,32—1,33 pes. spéc., et l'on fait bouillir pendant une minute dans un petit ballon. On ajoute alors au mélange 1 vol. d'eau froide, puis, peu à peu, un excès d'ammoniaque, en agitant continuellement. La liqueur décantée est jaune si la cire est pure, et rouge brun foncé en présence de résine.

Suif. — On chauffe la cire dans un tube à réaction ou dans une cuillère métallique, jusqu'à ce qu'elle entre en ébullition; une odeur d'acroléine décèlerait le suif. Ou bien, on imbibe de cire fondue une mèche de coton, puis

(*) Kratzschener détermine le point de fusion en introduisant une couche de cire dans un tube mince, de la façon indiquée ci-dessus, mais il ferme le tube aux deux extrémités après avoir introduit un petit globule de mercure dans la partie supérieure du tube, au-dessus de la couche de cire refroidie. Lorsque le point de fusion est atteint, le globule de mercure traverse la couche de cire en descendant à la partie inférieure du tube.

on l'allume et après quelques instants, on l'éteint; lorsque la cire renferme du suif, la mèche dégage une odeur désagréable, semblable à celle que donne une chandelle récemment éteinte. On peut aussi faire macérer pendant 4 ou 5 heures 0,5 g. de cire finement divisée dans environ 5 c.c. d'éther; on agite de temps à autre. Si l'on a affaire à de la cire pure, il se forme rapidement deux couches dans l'éprouvette: une couche supérieure éthérée, limpide, jaunâtre, et une couche inférieure, épaisse, blanchâtre, trouble, qui contient la cire non dissoute. On enlève au moyen d'un agitateur quelques gouttes de la couche supérieure et on les laisse tomber sur du papier à écrire; après 15—20 minutes, la tache, qui, lorsqu'elle était fraîche, semblait transparente comme une tache d'huile, est disparue en ne laissant qu'une trace jaunâtre. Par transparence, on n'aperçoit qu'un bord mince légèrement gras. Au contraire, si la cire renferme du suif ou un autre corps gras, la séparation des deux couches réclame quelques heures pour se produire, et les traces laissées sur le papier par les gouttes, conservent l'apparence de taches grasses plusieurs heures après l'institution de l'expérience.

Paraffine. - On devra la rechercher lorsque la pes. spéc. se montrera inférieure à celle de la cire, alors que le produit se comporte cependant comme cette dernière dans l'essai par le borax et le carbonate sodique; ou bien encore, lorsque le produit examiné renferme de la cire du Japon, tout en possédant la pes. spéc. d'une cire d'abeilles pure.

On peut constater la paraffine en chauffant un fragment de cire de la grosseur d'une noisette avec 60—80 p. d'acide sulfurique fumant; l'opération doit se faire dans un vase de Berlin d'assez grande contenance. On cesse de chauffer lorsque la masse commence à écumer en noircissant fortement; lorsque cette réaction vive a cessé, on chauffe de nouveau jusqu'à ce qu'elle se reproduise et l'on continue jusqu'à ce que le boursoufflement ne se manifeste plus; la paraffine est à peine attaquée dans ces conditions. Après refroidissement, on dilue avec précaution la liqueur de 1 vol. d'eau; on laisse de nouveau refroidir, puis on ajoute $\frac{1}{2}$ vol. d'essence de pétrole et l'on agite avec un bâtonnet de verre, puis on laisse reposer. L'essence de pétrole ne tarde pas à se séparer; on la décante et on l'évapore sur un verre de montre; la cire pure ne laisse qu'une efflorescence cireuse légère; il se formerait un dépôt plus ou moins épais de paraffine ou de césérine, si la cire contenait ces substances.

On peut doser la paraffine, en saponifiant la cire par la soude caustique, en présence d'alcool. La cire d'abeilles laisse 33,3 % de substances insaponifiables; le surplus se compose de paraffine.

Cires végétales.

On désigne sous ce nom des matières cireuses produites par les feuilles, les tiges et surtout les fruits de différentes plantes.

Cire de Chine, *Cera Chinensis*. On la rencontre sur les jeunes pousses du *Fraxinus Chinensis*, où sa formation est provoquée par un insecte, le *Coccus ceriferus*. Elle constitue une masse blanche, cristalline, semblable au blanc de balcine, et se compose essentiellement d'éther cérylique de l'acide carotinique: $C^{26}H^{55}-CO.O C^{27}H^{56}$. Elle fond vers 82°.

Cire de Carnauba. Elle existe à la surface des jeunes feuilles d'un palmier du Brésil, le *Copernicia cerifera*. On la purifie par fusion. Elle forme une masse verdâtre sale, cassante, friable, qui, surtout à l'état fondu, possède une agréable odeur de foin. Elle fond à 84°; sa pes. spéc. est de 0,99907. Suivant Stuercke, elle renferme: 1) un hydrocarbure entrant en fusion à 59—59,5°, dont la formule est encore indéterminée; 2) un alcool: $C^{26}H^{55}.OH$, entrant en fusion à 76°; 3) de l'alcool myricylique: $C^{50}H^{92}O$; 4) un alcool diatomique: $C^{25}H^{46} \left\{ \begin{array}{l} C^2H^2O H, \\ C^2H^2O H \end{array} \right.$ point de fusion 103,5°, dont on peut obtenir l'acide correspondant:

$C^{25}H^{46}(COOH)^2$; 5) un acide : $C^{25}H^{47}.COOH$, point de fusion $72,5^{\circ}$; 6) un acide : $C^{27}H^{54}O^2$, point de fusion 79° , identique ou isomère avec l'acide cérotinique; et enfin 7) un acide : $C^{19}H^{38} \begin{cases} CH^2OH \\ COOH \end{cases}$.

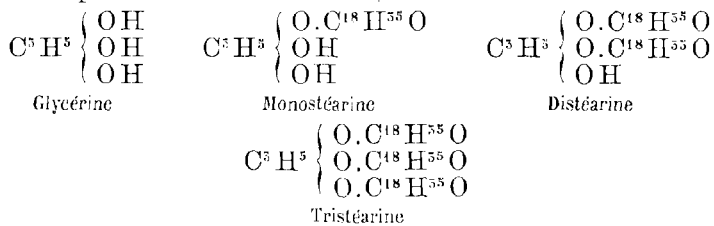
Le *Ceroxylon andicola* produit une cire (cire de palmier), qui exsude des feuilles et du tronc; elle est probablement identique avec la précédente.

La cire du Japon, ordinairement appelée cire végétale, n'a rien de commun, chimiquement parlant, avec la cire. C'est un glycéride; nous en parlerons plus loin.

Les éthers formés par la combinaison des acides monobasiques avec les alcools biatomiques, présentent une grande ressemblance avec les éthers correspondants des radicaux alcooliques monoatomiques. Aucun de ces éthers n'est employé en pharmacie.

Glycérides.

Lorsqu'on chauffe un mélange de glycérine et d'acide monobasique, de l'eau est mise en liberté et, suivant la quantité d'acide et l'élevation de la température, 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène des hydroxyles de la glycérine sont remplacés par des radicaux d'acides. Les éthers composés ainsi obtenus se nomment glycérides. On les nomme aussi : butyrine, palmitine, stéarine, etc., d'après l'acide qui entre dans leur composition. Les syllabes mono, di ou tri indiquent que 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène des hydroxyles sont substitués par des radicaux d'acides; ainsi :



Les triglycérides seuls existent à l'état naturel, notamment à l'état de tristéarine et de tripalmitine. Ces derniers, mélangés à la trioléine, constituent la plus grande partie des graisses.

Tributyryne : $C^3H^5(O.C^4H^7O)^3$. C'est un liquide oléagineux, qui existe dans le beurre; à l'air humide, il dégage de l'acide butyrique (rancidité du beurre).

Trilaurine : $C^3H^5(O.C^{12}H^{25}O)^3$ (laurine, laurostéarine). Elle constitue la plus grande partie de l'huile de laurier; elle existe, en outre, en petite quantité dans différentes graisses (beurre de coco, graisse de la fève de Pichurim, beurre de vache, etc.). Point de fusion : $44,5^{\circ}$.

Trimyristine : $C^3H^5(O.C^{11}H^{27}O)^3$. Elle existe à côté d'autres glycérides

dans le beurre de muscade; c'est une masse cristalline, blanche, entrant en fusion à 31°.

Tripalmitine : $C^3H^3(O.C^{16}H^{31}O)^3$. Elle existe surtout dans l'huile de palme. C'est une masse cristalline, blanche, qui entre en fusion à 61-62°.

Tristéarine : $C^3H^3(O.C^{18}H^{35}O)^3$. Elle constitue la plus grande partie de beaucoup de graisses solides. C'est une masse cristalline qui fond vers 70°. On la retire de l'axonge, en traitant d'abord cette dernière par l'éther froid; le résidu repris par l'éther chaud abandonne à ce dissolvant la tristéarine.

Graisses.

Les graisses sont des mélanges de glycérides des acides gras et de l'acide oléique et notamment de tristéarine, de tripalmitine et de trioléine. Suivant la proportion de ces glycérides qu'elles renferment, elles ont une consistance plus ou moins solide. Les corps gras contiennent aussi de petites quantités de glycérides des acides butyrique, valériannique, capronique, caprylique, caprinique, laurique, myristique et arachique. Quelques huiles grasses renferment les glycérides d'acides moins riches en carbone (acides linoléique, ricinoléique, etc.). Lorsqu'on les traite par les bases, les graisses se saponifient en mettant en liberté de la glycérine. Lorsqu'on les chauffe fortement, elles dégagent de l'acroléine formée par la décomposition de la glycérine. Ces deux propriétés notamment les distinguent des cires.

État naturel. — Les corps gras se rencontrent dans presque toutes les plantes; ils sont surtout abondants dans les graines et les fruits des plantes de la famille des oléacées, des amygdalées, des linées, des papavéracées, des crucifères, des euphorbiacées, etc.

Les tissus des animaux en renferment également, parfois en quantités considérables.

Extraction. — Les graisses végétales sont retirées par expression, soit à froid, soit avec le concours d'un certain degré de chaleur; parfois on les extrait en faisant bouillir dans l'eau les organes qui les renferment. On traite aussi par l'éther ou le sulfure de carbone, les substances qui n'en contiennent que de petites quantités. Pour débarrasser les graisses des matières étrangères, albuminoïdes et autres, qu'elles ont entraînées, on les traite parfois par 1-2 % de leur poids d'acide sulfurique concentré, qui charbonne ces matières étrangères et n'attaque que très peu les graisses. On lave ensuite les corps gras à l'eau bouillante, puis on les filtre.

On obtient les graisses animales en chauffant et en pressant les tissus divisés qui les renferment.

Propriétés. — Suivant leur composition, les corps gras sont solides (suifs), mous (beurres, saindoux) ou liquides (huiles), à la température ordinaire. Ceux d'entre eux qui sont solides se liquéfient par la chaleur; ceux qui sont liquides se solidifient par le refroidissement. À l'état liquide, ils font sur le papier une tache transparente, qui ne

disparaît pas par la chaleur. Ils sont inodores, insipides, incolores et neutres au papier réactif; toutefois, par la conservation, surtout en présence de l'air, ils rancissent, c'est-à-dire qu'ils se dédoublent en glycérine et en acides gras libres. Par oxydation, ces derniers sont transformés en produits volatils possédant une odeur désagréable et une réaction acide qu'ils communiquent au corps gras; celui-ci jaunit alors et ne redevient neutre et inodore qu'après avoir été traité par une solution de carbonate sodique. Quelques huiles grasses, abandonnées au contact de l'air, absorbent rapidement l'oxygène en se transformant en une masse solide; ce sont les huiles siccatives. D'autres n'absorbent que très lentement l'oxygène, en donnant, à la longue, une masse visqueuse; ce sont les huiles non siccatives.

Les corps gras sont plus légers que l'eau; leur pes. spéc. est en moyenne de 0,92—0,95. Ils sont insolubles dans l'eau et dans l'alcool froid — l'huile de ricin et celle de croton exceptées —; ils sont solubles dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone et l'essence de pétrole. Lorsqu'on agite fortement les graisses liquides avec une solution aqueuse de gomme, d'albumine, etc., elles se divisent en gouttelettes très ténues, qui restent en suspension dans le liquide en lui donnant un aspect laiteux — elles s'émulsionnent —.

Les graisses ne sont pas volatiles; elles entrent en ébullition vers 300°, en se décomposant; elles brûlent avec une flamme éclairante.

Corps gras d'origine végétale. a) Solides.

Beurre de Cacao.

Huile de Cacao.

Oleum Cacao, butyrum Cacao.

Le beurre de cacao existe pour 43—50 % dans les semences du *Theobroma Cacao* (Malvacées). Pour l'en extraire, on divise les graines après les avoir débarrassées de leurs enveloppes par la torréfaction, et on les presse à chaud. On laisse déposer et l'on filtre à la température de 40°.

Le beurre de cacao constitue une masse solide, blanc jaunâtre, dont l'odeur rappelle faiblement celle du cacao; sa pes. spéc. est de 0,950—0,960; il se dissout dans 3 p. d'éther et dans 2 p. de benzine de pétrole. Son point de fusion est très peu élevé; il varie dans des limites assez étendues, suivant le mode de refroidissement qui a été appliqué à l'huile avant la détermination du point de fusion. Ainsi, suivant Herbst, lorsqu'on aspire un peu de beurre de cacao liquéfié dans un tube capillaire (voyez p. 662), que l'on refroidit au moyen d'eau froide, et que l'on détermine le point de fusion, celui-ci se rapproche de 21°; lorsqu'on refroidit rapidement par la glace, le

point de fusion monte à 25—27°; il monte à 30—35° lorsqu'on abandonne le beurre de cacao au refroidissement lent et spontané pendant 24 heures; c'est ce dernier mode opératoire que l'on doit adopter dans tous les essais, si l'on veut obtenir des résultats comparables entre eux; en moyenne, le point de fusion se trouve à 27°.

Suivant Traub, le beurre de cacao renferme, en petite quantité, les glycérides des acides laurique, palmitique et arachique, et, en plus grande quantité, des glycérides de l'acide stéarique et de l'acide oléique. Traub n'a pu constater la présence de l'acide théobromique que Kingzett croyait y avoir découvert. Le beurre de cacao ne renferme pas de glycérides des acides gras volatils, d'où il résulte qu'il se conserve très longtemps sans rancir.

Essai. — Le beurre de cacao doit posséder les propriétés physiques et organoleptiques que nous avons énumérées ci-dessus; il doit se dissoudre entièrement dans 2 p. d'éther en donnant une solution limpide, qui reste telle pendant une journée entière. Lorsque le beurre de cacao renferme du suif ou de la cire, la liqueur est trouble ou bien elle donne un dépôt blanchâtre. Une altération par la paraffine ou le suif diminue la pes. spéc. du produit. On peut aussi tremper une mèche de coton dans le beurre de cacao, l'allumer, puis l'éteindre en soufflant, le suif se reconnaît à l'odeur désagréable qu'il dégage dans ces conditions.

Usages. — Le beurre de cacao sert à préparer des pommades et des suppositoires qui se conservent longtemps sans rancir.

Beurre de muscade.

Oleum myristicæ, oleum nucistæ, butyrum nucistæ.

Le beurre de muscade forme les 25 % environ du poids de la graine du muscadier (*Myristica fragrans*). On le retire par expression, à chaud, des graines divisées. Le beurre de muscade se présente sous forme d'une masse de couleur orangée ou rouge brun, marbrée de jaunâtre ou de rouge; il possède la consistance du suif, entre en fusion à 45° et possède une pes. spéc. d'environ 0,995. Son odeur et sa saveur sont celles de la noix muscade. Il est soluble dans l'éther et l'alcool, le chloroforme, le sulfure de carbone, le benzol; avec l'essence de pétrole, il donne un mélange trouble.

Le beurre de muscade contient 40—50 % de myristine, glycéride de l'acide myristique : $C^5H^5(O.C^{11}H^{27}O.)^3$, 6 à 8 % d'une huile essentielle aromatique, des glycérides des acides palmitique et oléique et des quantités variables d'une matière colorante rouge brun, soluble dans l'alcool. Il renferme aussi de 3—4 % d'acides libres, surtout d'acide myristique (E. Schmidt).

Essai. — Le beurre de muscade doit se dissoudre entièrement dans 10 p. d'alcool chauffé, dans 4 p. d'éther; enfin il donne également un mélange presque limpide, lorsqu'on le fond avec 1 $\frac{1}{2}$ vol. de sulfure de carbone ou de chloroforme. Sa solution alcoolique refroidie, filtrée et additionnée d'ammo-

niaque, ne doit pas se colorer en rouge — absence de la matière colorante du curcuma —. Cette même solution filtrée, additionnée de 1—2 gouttes de solution de chlorure ferrique, prend une couleur brun sale; elle ne doit pas devenir bleu foncé, bleu violet ou noire — absence de différentes matières colorantes étrangères, notamment de celles des bois de teinture—.

On emploie le beurre de muscade, à l'intérieur comme excitant, stimulant, et à l'extérieur, en pommades.

Huile de laurier.

Oleum lauri expressum, oleum laurinum.

On la retire par expression, à chaud, des baies du laurier (*Laurus nobilis*). C'est une substance grasse, de couleur verte, grumeleuse, de la consistance du beurre, qui possède une odeur très aromatique et une saveur amère balsamique. Elle entre en fusion vers 45° et se dissout dans 8 p. d'alcool absolu bouillant, dans l'éther et le benzol. Elle renferme la laurostéarine : $C^{15}H^3(O C^{12}H^{23}O)^3$, la trioléine, de petites quantités de laurine : $C^{22}H^{30}O^3$ et d'une huile essentielle qui se compose d'un terpène (point d'ébull. 164°) et d'un hydrocarbure : $C^{15}H^{24}$ (point d'ébull. 240°). Elle contient de petites quantités d'acide palmitique libre (E. Schmidt). Enfin, elle renferme aussi de la chlorophylle, qui lui donne sa couleur verte.

Essai. — On chauffe à l'ébullition 1 g. d'huile de laurier avec 8 g. d'alcool absolu; la solution doit être limpide — absence d'axonge, de vaseline, etc. — Fondue et mélangée d'un égal volume d'alcool amylique, l'huile de laurier donne une solution à peu près limpide, qui reste liquide. Une solution très trouble ou qui se figerait après quelque temps serait indice de vaseline, d'axonge, d'huile de coco, etc. Mélangée de 3 fois son vol. d'ammoniaque, l'huile de laurier fondue conserve sa coloration verte — absence de matières colorantes étrangères — (acétate de cuivre, mélange de curcuma et d'indigo).

Usages. — Pour la préparation de certaines pommades. L'huile de laurier est assez employée en médecine vétérinaire.

Cire de Myrica. Elle est retirée des baies du *Myrica cerifera*; elle entre en fusion à 47—49°. Pes. spéc. 1,0—1,01. Elle se composerait de glycérides des acides palmitique et myristique, mélangés d'une certaine quantité de ces mêmes acides libres.

Huile de palme, *Oleum palmæ*. On la retire, par ébullition avec l'eau et expression, des fruits d'un palmier de Guinée, l'*Elæis guineensis*. C'est une masse orangé jaune qui possède une odeur agréable de violette. A l'état frais, elle entre en fusion vers 30°. Lorsqu'elle est rancie, elle ne fond parfois qu'à 37°. Elle renferme de la tripalmitine, de la trioléine et des acides palmitique et oléique libres.

L'huile de palme sert à la fabrication des savons, notamment des savons de Marseille.

Cire du Japon.

Cire végétale, suif végétal du Japon.

Cera Japonica.

La cire du Japon est retirée, par ébullition et expression, des baies d'une térébinthacée du Japon, le *Rhus succedanea*. La masse est d'un vert bleuâtre; on la décolore en la traitant par une solution alcaline diluée, et en l'exposant au soleil. Le commerce la fournit sous forme de gâteaux plan-convexes, arrondis, d'un diamètre de 10—15 centim., cassants, recouverts d'une efflorescence blanchâtre. Le suif végétal du Japon possède une faible odeur de cire; il entre en fusion à 52—55°; sa pes. spéc. est de 0,98 à 1,0. Il se compose presque entièrement de tripalmitine, avec de petites quantités d'autres glycérides; il est soluble dans 6—8 p. d'alcool à 90 % bouillant, dans 3 p. d'alcool absolu bouillant. La lessive de potasse saponifie facilement le suif du Japon. Lorsqu'on le fait bouillir avec une solution de borax, de carbonate sodique ou d'ammoniaque, il se saponifie partiellement en donnant une espèce d'émulsion. Lorsqu'on le chauffe jusqu'à l'ébullition, il donne de l'acroléine. La cire du Japon est donc bien un glycéride, analogue au suif animal; elle n'a rien de commun avec les véritables cires, dont elle porte improprement le nom.

Usages. — On emploie la cire végétale en remplacement de la cire d'abeilles, dans la préparation des pommades, des cérats, etc. Elle dispose à la rancidité les préparations dans lesquelles elle entre.

Corps gras d'origine végétale. *b)* Liquides.

Huiles grasses.

On désigne sous le nom d'huiles grasses, les corps gras, liquides à la température ordinaire. D'après leur façon de se comporter en présence de l'air, on subdivise ces huiles en huiles non siccatives et en huiles siccatives. Les huiles non siccatives renferment surtout la trioléine avec de petites quantités de tristéarine et de tripalmitine. Les huiles siccatives contiennent principalement les glycérides d'acides moins riches en hydrogène, tels que les acides linoléique, ricinoléique, etc., qui s'oxydent facilement à l'air en se solidifiant.

1. Huiles grasses non siccatives.

Huile d'amandes.

Oleum amygdalarum expressum, oleum amygdalarum dulcium.

On la retire en pressant entre des plaques chauffées les noyaux préalablement divisés des fruits de l'amandier doux (*Amygdalus communis* var. *dulcis*).

Ceux-ci abandonnent environ 50 % de leur poids d'une huile douce. L'amandier amer fournit une huile analogue; l'huile grasse, retirée des noyaux de pêches et d'abricots, est entièrement différente.

L'huile d'amandes est jaune pâle, limpide, inodore et possède une saveur douce, agréable. Elle se compose presque entièrement de trioléine et ne contient que de très petites quantités de glycérides des acides gras solides. Il en résulte qu'elle ne s'épaissit qu'à la température de -15 à -20° . Sa pes. spéc. est de 0,917—0,918 à 15° . Elle se dissout facilement dans l'éther, le chloroforme, les autres huiles grasses et les essences; elle est, au contraire, peu soluble dans l'alcool.

Essai. — Une huile d'amandes de bonne qualité est jaune pâle, limpide et inodore; elle est encore liquide à 0° ; sa saveur est douce, agréable et surtout dépourvue d'âcreté.

Essai de l'élaïdine. 15 g. d'huile sont additionnés d'un mélange de 2 g. d'eau avec 3 g. d'acide nitrique fumant; on agite à plusieurs reprises; le mélange est blanc; il ne doit pas être rougeâtre ou brun. Abandonné pendant 10—15 heures à la température de 10° , il se sépare en deux couches: l'une, solide, blanche; l'autre, liquide, incolore — absence d'huiles de sésame, de pavots, etc., qui donnent des colorations rougeâtres ou rouges —.

On peut accomplir l'essai de l'élaïdine en agitant fortement 4—5 c.c. d'huile avec 3—4 c.c. d'acide nitrique (1,185 pes. spéc.). Il se forme une couche oléagineuse, trouble, blanchâtre ou un peu jaunâtre et une couche d'acide également trouble. On ajoute alors quelques tournures de cuivre et l'on chauffe très modérément jusqu'à ce que les bulles gazeuses commencent à se dégager; on place alors le tube dans un endroit possédant une température de $17-20^{\circ}$ et l'on agite de 5 en 5 minutes pendant la première heure, ensuite de quart d'heure en quart d'heure. Après 4—5 heures, la couche oléagineuse est figée: elle est incolore; elle ne doit pas être rouge, brune ou brunâtre. On agite fortement 3 vol. d'huile avec 1 vol. d'ammoniaque à 10 %. L'huile pure donne un mélange blanc ou jaunâtre, encore liquide après $\frac{1}{2}$ heure et au delà. S'il est brunâtre ou brun foncé, ou s'il est à demi solidifié ou bien entièrement solide, l'huile est falsifiée.

On mélange 2 c.c. d'huile avec 4 c.c. d'éther et l'on fait arriver le long des parois 1,5 c.c. d'acide sulfurique concentré. L'acide s'assemble au fond du tube; il doit être coloré tout au plus en jaune. On agite modérément de façon à mêler la couche supérieure de l'acide avec la couche inférieure de l'huile, il ne doit pas se produire de coloration foncée, pas plus que lorsqu'on mélange le tout. La plupart des huiles étrangères donnent dans cet essai des colorations foncées.

Lorsque l'on agite 5 p. d'huile d'amandes pure avec 1 p. d'un mélange refroidi, composé d'égales quantités d'acide sulfurique concentré, d'acide nitrique fumant et d'eau, il se forme une émulsion blanc jaunâtre pâle. Dans les mêmes conditions, l'huile de noyaux de pêches se teint en rouge sang d'abord, puis en orangé sale; l'huile de sésame prend immédiatement une coloration rouge pâle, passant ensuite à l'orangé sale; l'huile de pavot et l'huile de noix donnent des émulsions rougeâtres.

Usages. — On emploie l'huile d'amandes à l'intérieur sous forme d'émulsion, dans les inflammations des voies digestives et des voies respiratoires. A l'extérieur, elle entre dans la composition de différents liniments.

L'huile grasse, retirée par expression des amandes amères, paraît semblable à l'huile d'amandes douces; elle présente toutefois la particularité de se solidifier plus lentement dans l'essai de l'élaïdine.

Huile d'olive.

Huile de Provence.

Oleum olivarum.

Cette huile est extraite du péricarpe du fruit de l'olivier (*Olea Europæa*), arbre des régions méditerranéennes et de l'Orient. L'huile grasse, contenue pour 1 % environ dans les noyaux du fruit de l'olivier, n'est pas utilisée pour la production de l'huile d'olive.

Préparation. — Pour retirer l'huile, on écrase d'abord les olives entre des meules, puis on les soumet à une expression plus ou moins forte. La qualité de l'huile dépend beaucoup de la nature des olives, du mode d'expression et du soin plus ou moins grand qu'on apporte à la préparation. L'huile la plus fine, l'huile vierge, est préparée notamment à Aix, en Provence, par l'expression modérée, à froid, des olives que l'on a préalablement débarrassées de leurs noyaux. On obtient des huiles moins fines, en exprimant, avec le concours de la chaleur, les olives écrasées, ou bien en traitant par de l'eau bouillante les résidus de l'expression à froid, puis en exprimant fortement et à plusieurs reprises.

Enfin, on prépare les huiles les plus communes en abandonnant pendant longtemps à la fermentation les fruits de qualité inférieure, ou en faisant bouillir, avec de l'eau, les résidus des précédentes expressions — huile fermentée, huile d'enfer —.

Les huiles d'olive les plus fines ne sont employées que pour la médecine et la table; les sortes les plus ordinaires (huiles tournantes) trouvent leur emploi dans les arts, la fabrication des savons, le graissage des machines, de la laine et dans la teinture.

Propriétés. — L'huile d'olive fine, fraîche, est un liquide jaune pâle, avec une pointe verdâtre; elle possède une odeur faible, agréable, et une saveur douce, peu âcre. Les huiles de qualité inférieure ont, selon leur mode de préparation, une coloration jaune, verte ou brune, une odeur et une saveur plus ou moins désagréables et rances. Les sortes fines contiennent environ 75 % de trioléine et à peu près 25 % de graisses solides, composées en grande partie de glycérides de l'acide palmitique — tripalmitine — et de l'acide arachique — triarachine —. Enfin elles renferment des traces de cholestérine.

Dans les sortes inférieures, la tripalmitine et la triarachine existent en quantité plus considérable.

La coloration verte des huiles d'olive de qualité inférieure provient d'une très petite quantité de chlorophylle qu'elles tiennent en solution.

La pes. spéc. et le point de solidification de l'huile d'olive dépendent de son contenu en tripalmitine et en triarachine. Les sortes fines possèdent une pes. spéc. de 0,915—0,916 à 17,5°, et ne donnent lieu à la séparation de flocons cristallins qu'en dessous de

+ 6°; à 0°, l'huile entière se prend en une masse blanchâtre, grumeleuse; les huiles de qualité inférieure précipitent déjà, à + 10°, de la tripalmitine et de la triarachine, et se figent à une température plus élevée que les huiles fines. Leur pes. spéc. est de 0,917- 0,920 à 17,5°.

L'huile d'olive est très peu soluble dans l'alcool; par contre, elle se dissout bien dans l'éther, le sulfure de carbone et l'éther de pétrole.

Essai. — L'huile d'olive du commerce est assez souvent falsifiée par les huiles de colza, de pavot, de sésame, de graines du cotonnier et d'autres huiles à bon marché. Dans les huiles fines, on remarque facilement une addition importante d'huiles étrangères, par l'altération de la couleur, de l'odeur, de la saveur et de la pes. spéc.; toutefois, on découvre difficilement de cette façon de petites quantités de ces altérations (10—15 %). L'examen des qualités d'huiles inférieures présente encore plus de difficultés. Généralement, on doit recourir à la comparaison de l'huile suspecte avec une huile-type de même qualité, dont la pureté est hors de doute.

Parmi les nombreuses réactions qui ont été préconisées pour l'essai de l'huile d'olive, les suivantes fournissent les meilleurs points de repère, pour juger de la valeur des sortes soumises à l'essai. Tout d'abord, il faut avoir égard à l'apparence extérieure de l'huile d'olive, c'est-à-dire à son odeur, à sa saveur, à sa couleur et à sa consistance.

Pour bien percevoir l'odeur de l'huile, on en frotte quelques gouttes dans la paume de la main; on peut encore en chauffer quelques gouttes modérément dans une capsule en porcelaine; on compare alors cette odeur avec celle d'une huile pure. La saveur de l'huile d'olive doit être douce, nullement rance. La couleur des bonnes huiles est le jaune pâle. Les huiles de seconde qualité, qui servent à la préparation des emplâtres, sont jaunes ou jaune verdâtre. Les huiles de qualités inférieures (huiles d'enfer) sont jaune brun ou brunes.

Une bonne huile d'olive ne se trouble pas à + 6°, ou du moins elle ne donne qu'un trouble très léger produit par la solidification de quelques flocons de tripalmitine. Plus l'expression a été forte et plus la température a été élevée pendant la préparation de l'huile d'olive, et plus est élevée la température à laquelle cette dernière se solidifie.

La pes. spéc. d'une bonne huile d'olive est de 0,915—0,918 à la température de 17,5°. Lorsqu'on l'expose plusieurs jours à l'air, en couche mince, l'huile d'olive ne doit pas s'épaissir — absence d'huiles siccatives —.

Essai de l'oléidine. — On place dans un tube à réaction 4 c.c. de l'huile suspecte et un égal volume d'acide nitrique pur, d'une pes. spéc. de 1,185, puis on ajoute quelques fragments de tournures de cuivre (environ 1—1,5 g.). On agite la masse, on la chauffe légèrement jusqu'à ce que des bulles se dégagent, et on l'abandonne au repos à la température de 16—18°. L'huile d'olive pure donne, dans les 2—4 premières heures, un trouble blanc, et après 8—12 heures, elle est prise en une masse grumeleuse, solide, blanche ou blanc jaunâtre. En présence d'huiles étrangères, elle se colore d'abord en rougeâtre ou en brunâtre, ou en verdâtre, et la masse solidifiée présente la même coloration. En présence de quantités notables d'huiles siccatives, il ne se produit qu'une solidification partielle de la couche d'huile; celle-ci demeure alors plus ou moins molle, ou bien elle est traversée par des couches d'huiles colorées et liquides. La présence d'huiles étrangères non siccatives ne peut être constatée, dans cet essai, que par le changement de coloration, car dans les mêmes conditions, ces huiles se prennent aussi en une masse solide. Cette solidification des huiles non siccatives est due à la transformation de la trioléine, dont elles renferment une grande proportion en trioléidine, un glycéride de l'acide oléique, isomère de la trioléine et solide à la température ordinaire.

Essai par l'acide sulfurique. Dans un tube à réaction, on ajoute à 2 c.c.

d'acide sulfurique concentré pur, un égal vol. d'huile qu'on fait arriver avec précaution, de façon que les 2 couches ne se mélangent pas. Si l'huile d'olive est pure, la surface de contact se colore en jaune intense; après 3—5 minutes, elle est d'un brun jaune. Toutefois, le liquide appliqué contre un papier blanc montre encore une certaine transparence; ce n'est qu'après 10 minutes que la zone de séparation est devenue brun foncé. Dans de très bonnes huiles, la coloration brun jaune se maintient encore après 15 minutes. En présence d'huiles étrangères, la surface de contact devient brun foncé dans l'espace de 3—5 minutes; parfois même, elle est d'un noir brun. On agite alors de façon à mélanger les 2 couches et l'on abandonne au repos. Après 15—20 heures, le liquide s'est séparé en 2 couches; en présence d'huile d'olive pure, la couche inférieure acide est presque incolore ou jaunâtre, ou brunâtre clair; la couche supérieure, oléagineuse, est trouble, jaunâtre pâle, translucide. En présence d'huile d'olive verte, l'acide est jaunâtre ou brunâtre, la couche d'huile est verte, mais transparente. En présence d'huiles étrangères, l'acide est généralement plus ou moins coloré, et la couche d'huile est d'un brun noir plus ou moins foncé, très trouble, nullement translucide.

Certaines huiles de sésame ne sont pas décelées par cet essai, mais elles le sont par l'essai de l'élaïdine.

Huile de colza et d'autres crucifères. — L'huile de colza, parfaitement épurée, débarrassée de toute odeur et de toute saveur, constitue l'une des falsifications les plus fréquentes de l'huile d'olive, ainsi que de l'huile de pavot et d'autres huiles grasses. On peut déceler cette falsification par l'intermédiaire du soufre que renferment presque toujours les huiles des crucifères. Bien que par expression à froid, on obtienne une huile de colza à peu près privée de soufre, le produit du commerce qu'on retire par expression à chaud et avec addition d'eau, est souvent encore mélangé d'un peu d'huile sulfurée. Pour reconnaître le soufre, on traite 2 c.c. de l'huile suspecte par 4—5 c.c. d'alcool absolu et 4—6 gouttes de solution de nitrate argentique. On agite fortement et l'on ajoute encore 10—15 gouttes d'ammoniaque à 10 %; on agite de nouveau, on chauffe à l'ébullition pendant 1—2 secondes, puis on chauffe au bain-marie à la température de 65—75°, pendant 3—5 heures, en agitant de temps à autre, enfin on abandonne au repos pendant 24 heures. Après ce temps, l'huile pure forme une couche oléagineuse, jaunâtre ou vert jaunâtre; en présence d'huile de colza ou de graine de cotonnier, elle est de couleur plus ou moins foncée, jaune brun, rouge brun, ou bien on trouve dans la couche d'huile un dépôt gris d'argent réduit, si le produit renferme de l'huile de cotonnier, un dépôt noir de sulfure d'argent, si l'huile d'olive contenait de l'huile de colza.

Huile dénaturée. — Afin de soustraire aux droits de douane l'huile d'olive destinée à la préparation des cosmétiques, on la dénature au moyen d'essence de romarin, de girofle, de térébenthine, etc. Ces additions se constatent déjà par l'odorat. La méthode d'essai suivante donnée par Burstyn est plus exacte et plus sûre. On agite fortement l'huile soumise à l'essai avec un égal volume d'alcool à 90 %; après quelques heures, on enlève la couche d'alcool qui s'est séparée, et on la soumet à la distillation. L'essence, qui se dégage avec les vapeurs d'alcool, se trouve en presque totalité dans les premières parties du liquide distillé, et peut être facilement caractérisée de la façon suivante: On ajoute de l'eau à la moitié du liquide alcoolique; il se produit un trouble, si le contenu en essence comporte au moins 0,3—0,5 vol. %. On additionne l'autre moitié d'acide sulfurique pur concentré; il se manifeste à la surface de contact une zone rose rouge si l'huile a été additionnée d'essence de romarin ou de térébenthine, et rouge violet si l'on a affaire à de l'essence de girofle.

Cette dernière réaction se produit, même lorsque l'huile d'olive soumise à l'essai ne contient que 0,085—0,1 vol. % de cette dernière essence.

Huile de paraffine, huile de résine. — L'huile d'olive de qualité inférieure qu'on emploie comme huile à lubrifier, ainsi que d'autres huiles grasses servant au même usage peuvent être mélangées d'huile de paraffine ou

d'huile de résine. Pour reconnaître ces mélanges, on saponifie à une chaleur modérée 10 g. de l'huile, par une solution de 3 g. de soude caustique dans 30 g. d'alcool. Lorsque la saponification est terminée, c'est-à-dire lorsqu'une addition de quelques gouttes d'eau ne produit plus de trouble dans la solution limpide, on évapore l'alcool à une température modérée, et après avoir divisé le savon refroidi, on l'extrait par l'essence de pétrole. On distille l'essence de pétrole au bain-marie; l'huile de paraffine ou de résine est obtenue comme résidu. La présence de ces huiles se manifeste déjà le plus souvent par une fluorescence particulière de la solution dans l'essence de pétrole.

Contenu en acides. — Le contenu de l'huile d'olives en acides gras libres nuit à son emploi comme lubrifiant, attendu que les acides attaquent fortement le cuivre, le laiton et même le fer. Pour les déceler, on dissout 10 g. d'huile dans 3—4 vol. d'éther, on dilue la solution au moyen d'alcool absolu, on ajoute au mélange limpide quelques gouttes de phénophthaleïne ou de solution d'acide rosolique (1 : 100), puis, en agitant, une solution normale décime d'hydrate sodique, jusqu'à ce que la liqueur ait pris une coloration rose pâle. 10 c.c. de la solution alcaline répondent à 0,282 g. d'acide oléique : $C^{18}H^{34}O^2$, ou, d'après Burstyn, à 1° d'acidité.

Huile d'olive blanche, *Oleum olivarum album*. On la prépare en exposant l'huile d'olive naturelle à la lumière du soleil ou en la filtrant à travers du charbon animal.

Huile de navette, *Oleum rapæ*. On la retire par expression des graines de la navette (*Brassica rapa* et *Brassica napus*), qui en contiennent environ les $\frac{2}{3}$ de leur poids. C'est une huile jaune ou jaune brun, assez épaisse, d'une odeur particulière et d'une saveur forte, désagréable. Sa pes. spéc. est de 0,913—0,917 à 15°. Elle se solidifie à quelques degrés sous 0°. On purifie l'huile de colza brute, en en faisant un mélange intime et prolongé avec environ 1 % d'acide sulfurique concentré, préalablement dilué de 1 vol. d'eau. On soumet pendant plusieurs heures, à l'action de la vapeur d'eau, la masse brun noirâtre, épaisse, ainsi obtenue, puis on en sépare l'huile en l'abandonnant au repos.

La purification de l'huile de navette est encore plus complète lorsqu'on la traite par la vapeur d'eau à 120—130°, et qu'on agite ensuite avec une solution diluée de carbonate sodique.

On emploie l'huile de navette comme huile d'éclairage et de graissage, dans la fabrication des savons, dans le graissage de la laine, du cuir, etc.

L'huile de colza, qu'on retire des graines du *Brassica campestris*, est très semblable à l'huile de navette. Elle a une pes. spéc. de 0,914 à 15°, et se solidifie à —6°.

L'huile grasse de moutarde noire (environ 20 % des graines du *Sinapis nigra*) est un liquide jaune, assez épais, d'une pes. spéc. de 0,917—0,920 à 15°, qui se solidifie à —17°. Elle contient des glycérides des acides stéarique, oléique et érucique.

L'huile grasse de moutarde blanche (environ 30 % des graines du *Sinapis alba*) ressemble beaucoup à la précédente; elle possède une pes. spéc. de 0,915 à 15°, et se solidifie à —16°.

Les huiles de navette, de colza, de moutarde, ainsi que d'autres huiles grasses retirées des graines des crucifères, contiennent ordinairement de petites quantités de combinaisons sulfurées.

L'huile de colza et les huiles grasses de moutarde ont un emploi analogue à celui de l'huile de navette.

L'huile d'arachide est contenue pour environ 30 % dans les graines de l'*Arachis hypogæa*, papilionacée herbacée, indigène du Brésil et de l'Orient,

cultivée dans différentes contrées, notamment dans l'Afrique occidentale. C'est une huile plus ou moins jaune, d'une odeur et d'une saveur douces; sa pes. spéc. est de 0,916—0,917 à 15°; elle se solidifie à —3° ou —4°. Outre la trioléine, elle contient encore le glycéride de l'acide arachique : la triarachine : $C^3H^3(O.C^{20}H^{39}O)^3$, et le glycéride de l'acide hypogéique : la trihypogéine : $C^3H^3(O.C^{16}H^{29}O)^3$.

L'huile d'arachide est employée comme huile de table et comme matière première pour la fabrication du savon.

Huile de Behen. On la retire par expression des noix de Behen (*Moringa nux Behen*), qui en renferment environ 25 %. C'est une huile incolore ou jaunâtre pâle, inodore et insipide, qui ne rancit que très lentement et se solidifie à —15°. Sa pes. spéc. est de 0,912. Elle renferme les glycérides des acides stéarique, palmitique, oléique, béhénique et d'un acide riche en carbone, qui n'entre en fusion qu'à 83°.

Huile des graines du cotonnier. Cette huile est extraite des graines du cotonnier (*Gossypium herbaceum*), par expression à chaud (15—18 %). Pour débarrasser cette huile brute, rouge brun, des matières mucilagineuses et colorantes, on la traite par une solution diluée d'hydrate ou de carbonate sodique, puis on la lave au moyen de la vapeur d'eau ou de l'eau bouillante.

Les meilleures sortes d'huiles de graines de cotonnier purifiées ressemblent beaucoup, quant à l'odeur et à la saveur, à l'huile d'olive. L'huile de cotonnier possède une pes. spéc. de 0,926—0,930 à 15°, et se solidifie vers 0°. Elle sert comme huile d'éclairage, pour la fabrication du savon et à la falsification de l'huile d'olive.

L'huile de faines, que l'on retire des graines du hêtre rouge, est une huile jaune clair, presque inodore, d'une saveur douce, d'une pes. spéc. de 0,920—0,922 à 15°. Elle se solidifie à —17,5° environ. Elle est employée comme huile de table; elle falsifie parfois l'huile d'olive, l'huile d'amandes et l'huile de pavot.

L'huile de noisettes provient des noyaux du *Corylus avellana*, mondés de leur pellicule (environ 50 %). C'est un liquide épais, jaune pâle, inodore, d'une saveur douce, d'une pes. spéc. de 0,924 à 15°. On l'emploie souvent comme cosmétique.

B. Huiles siccatives.

Huile de lin.

Oleum lini.

La graine du lin (*Linum usitatissimum*) renferme environ 30 % d'huile grasse que l'on retire par expression. L'huile de lin fraîche, exprimée à froid, est jaune clair, de saveur douce, et possède une faible odeur de lin; tandis que l'huile de lin exprimée à chaud constitue un liquide jaune foncé ou jaune brun, d'une odeur et d'une saveur accentuées. Sa pes. spéc. est de 0,936—0,940; elle ne se solidifie pas même à —20°. Elle ne se fige pas dans l'expérience de l'élaïdine. L'huile de lin se compose, pour 80 % environ, du glycéride de l'acide linoléique; le restant est un mélange de glycérides des acides stéarique, palmitique, oléique et myristique.

Lorsqu'on expose une mince couche d'huile de lin à l'action de l'air, elle se dessèche peu à peu en augmentant de pes. spéc. et finit par constituer une masse transparente, résinoïde, élastique, qui ne se liquéfie pas sous l'influence de la chaleur (linoxine), et qui, contrairement à l'huile de lin primitive, ne se dissout plus, ni dans l'éther, ni dans l'essence de pétrole, ni dans le sulfure de carbone. L'huile de lin se dessèche plus rapidement encore lorsqu'on l'expose à l'air, après y avoir ajouté un peu d'oxyde de plomb, ou bien encore après l'avoir chauffée à l'ébullition avec les oxydes de plomb, de zinc, le peroxyde de manganèse. L'huile ainsi traitée est généralement employée à la confection des vernis et des couleurs. Lorsqu'on fait bouillir l'huile de lin pendant un certain temps au contact de l'air, elle dégage une grande quantité de gaz inflammables et se transforme graduellement en une masse épaisse, visqueuse, très siccative, qui sert à préparer l'encre d'imprimerie.

Le soufre se dissout en grande quantité dans l'huile de lin bouillante (25 %), en donnant une masse élastique, brun rouge, qui est soluble dans l'essence de térébenthine et dans les autres essences.

L'acide linoléique : $C^{16}H^{26}O^2$, qui existe dans l'huile de lin à l'état d'éther glycérique, est un liquide oléagineux, jaune pâle, limpide, qui ne se solidifie pas même à -18° , soluble dans l'éther, insoluble dans l'alcool, d'une pes. spéc. de 0,9206 à 14° . Lorsqu'on l'expose à l'air, il absorbe avidement l'oxygène. Les acides nitreux et hyponitrique ont peu d'action sur l'acide linoléique. On obtient cet acide en saponifiant l'huile de lin par une lessive de soude; on lave le savon ainsi obtenu, puis on le dissout dans beaucoup d'eau et l'on précipite la solution par du chlorure calcique. Le linoléate calcique obtenu de cette façon est dissous dans l'éther et décomposé par l'acide chlorhydrique. Par évaporation, l'éther abandonne l'acide linoléique.

Essai. — L'huile de lin employée en médecine doit être jaune pâle ou jaune, et posséder une odeur et un saveur douces, nullement rances. Elle ne doit pas se solidifier à -20° , ni dans l'essai de l'élaidine. En présence d'huiles non siccatives, la masse produite par les vapeurs nitreuses serait plus ou moins solide. Étendue en couche mince sur une plaque de verre et placée dans un endroit chaud, l'huile de lin doit se prendre, après quelque temps, en une masse dure, transparente, résineuse, mais non visqueuse — absence d'huiles non siccatives —. L'essai pour l'huile de navette et d'autres crucifères, pour les huiles de paraffine et de résine, s'accomplit comme il est dit à l'article : huile d'olive.

Usages. — L'huile de lin sert à préparer certains liniments oléocalcaires; on l'emploie dans la fabrication des couleurs, des savons et de l'encre d'imprimerie.

L'huile de chanvre est retirée des semences du *Cannabis sativa*, qui en renferment environ 30 %. C'est une huile jaune vert, siccative, d'une odeur de

chanvre, d'une saveur douce. Sa pes. spéc. est de 0,927 à 15°; elle ne se solidifie pas encore à —20°. On l'emploie surtout à la fabrication des savons.

Huile de pavot.

Huile d'œillette.

Oleum papaveris.

Les semences du *Papaver somniferum* renferment environ 50 % d'une huile grasse, dont on retire les $\frac{2}{3}$ par expression à froid, et le restant par expression à chaud. L'huile de pavot est jaune pâle, limpide, d'une odeur très faible et d'une saveur douce, agréable, un peu fade; elle est siccativ. Sa pes. spéc. est de 0,925 à 15°. Elle se solidifie à —18°, mais elle reste liquide dans l'essai de l'élaïdine. Elle est soluble dans 30 p. d'alcool concentré, froid, et dans 8 p. du même alcool bouillant. La composition de l'huile de pavot est très voisine de celle de l'huile de lin; son constituant principal est aussi le glycéride de l'acide linoléique.

Essai.—L'huile de pavot doit être jaune pâle, limpide; elle doit posséder une odeur faible, nullement rance et une saveur douce; sa pes. spéc. est de 0,925 à 15°.

Lorsqu'on agite 5 p. de l'huile suspecte avec 1 p. d'un mélange refroidi, composé d'égales quantités d'acide nitrique fumant, d'acide sulfurique concentré et d'eau, il doit se former une émulsion rougeâtre.

Agitée avec un égal volume d'acide nitrique d'une pes. spéc. de 1,4, l'huile de pavot pure donne une émulsion rougeâtre. Les autres essais sont les mêmes que ceux de l'huile de lin. On emploie parfois l'huile de pavot au lieu d'huile d'olive, à la préparation des masses emplastiques.

L'huile de noix, que l'on retire des fruits du *Juglans regia* (50—60 %), ressemble beaucoup à l'huile de pavot. C'est une huile siccativ, d'une couleur d'abord verdâtre, passant bientôt au jaune clair; elle est inodore, d'une saveur douce de noix. Sa pes. spéc. est de 0,923—0,925 à 15°; elle se solidifie à —18°.

On l'emploie parfois comme huile de table. La manière dont elle se comporte en présence des réactifs est indiquée à l'article: huile d'amandes.

Huile de ricin.

Oleum ricini, oleum castoris, oleum palme Christi.

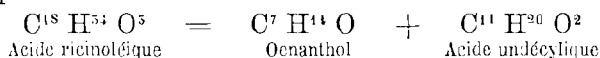
L'huile de ricin est un liquide oléagineux, qui est contenu pour environ 50 % dans les graines du *Ricinus communis*. On la retire par expression de ces graines, préalablement débarrassées de leurs enveloppes. On l'expédie généralement dans des vases carrés, en fer-blanc, nommés estagnons.

L'huile de ricin, exprimée à froid, est un liquide à peu près incolore et inodore, d'une saveur douce, peu âcre; le produit exprimé à chaud, que l'on rencontre ordinairement seul dans le commerce, est un peu jaunâtre et possède une odeur particulière et une saveur plus ou moins âcre. Sa pes. spéc. est de 0,950—0,970 à 15°. Par refroidissement

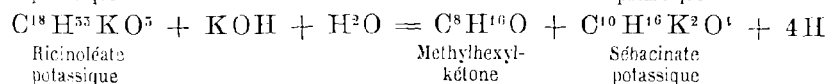
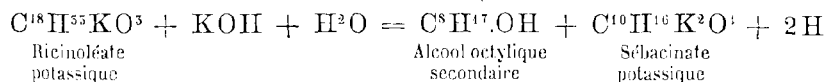
à 0°, l'huile de ricin sépare quelques petits flocons cristallins; à —18°, elle se solidifie complètement en une masse blanche, semblable au beurre. Étendue en couche mince, l'huile de ricin se dessèche lentement en une masse résinoïde. Dans l'expérience de l'élaïdine, elle se prend graduellement en une masse solide (ricinélaïdine).

Outre de petites quantités de tristéarine et de tripalmitine, l'huile de ricin contient le glycéride de l'acide ricinoléique, la ricinoléine : $C^5H^5(O.C^{18}H^{32}O^2)^3$. Elle se distingue de toutes les autres huiles grasses en ce qu'elle se dissout en toute proportion dans l'alcool absolu et dans l'acide acétique glacial. Elle se dissout même dans l'alcool à 90—91 %. A 15°, 1 p. d'huile de ricin exige pour se dissoudre 4—5 p. d'alcool; à 25°, elle n'en réclame que 2 p.

Lorsqu'on soumet l'huile de ricin à la distillation sèche, $\frac{1}{3}$, environ de l'huile se décompose en donnant de l'œnanthol : $C^7H^{14}O$, de l'acide œnanthique : $C^7H^{14}O^2$, de l'acroléine : C^3H^4O , de l'eau et des acides gras solides; tandis que les deux autres tiers restent dans la cornue, sous forme de masse coriace, volumineuse. Lorsqu'on distille l'huile de ricin sous une pression réduite de 100 m.m., on obtient, à côté d'un peu de liquide aqueux, une liqueur incolore, huileuse, dont la quantité varie entre $\frac{1}{3}$ et $\frac{1}{2}$ du volume de l'huile employée, tandis que le résidu de la distillation se prend en une masse spongieuse. Le distillatum se compose, pour la moitié environ d'œnanthol; le restant consiste principalement en acide undécylique : $C^{11}H^{20}O^2$, de la série de l'acide oléique. Ces deux composés semblent être des produits immédiats de la décomposition de l'acide ricinoléique :



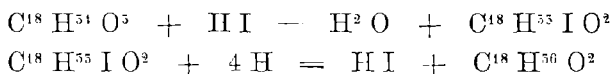
Lorsqu'on saponifie l'huile de ricin par l'hydrate potassique, et que l'on distille soigneusement le savon desséché et purifié, il se forme également de l'œnanthol; au contraire, lorsqu'on distille ce savon avec un excès d'hydrate potassique, et que l'on interrompt la distillation, aussitôt que la température s'est élevée à 250°, il ne passe que très peu d'œnanthol et d'alcool heptylique, tandis que l'on obtient comme produit principal, de l'alcool octylique secondaire : $C^8H^{17}.OH$, et du méthylhexylkétone : $CH^3-CO-C^6H^{13}$, et en même temps, il se dégage de l'hydrogène. Le résidu de la distillation est le sel potassique de l'acide sébacique : $C^8H^{16} \left\{ \begin{array}{l} CO.OK \\ CO.OK \end{array} \right.$



Pour retirer l'acide ricinoléique de l'huile de ricin, on saponifie cette dernière par l'hydrate sodique, on dissout le savon exprimé et lavé dans environ 6—8 fois son volume d'eau, et on y ajoute une quantité suffisante de solution de chlorure calcique, pour que environ $\frac{1}{3}$ de la masse soit transformé en sel calcique. Le précipité produit de cette façon, se compose principalement de sels calciques des acides gras qui accompagnent l'acide ricinoléique dans l'huile de ricin; on le filtre et l'on précipite alors complètement le liquide filtré par la solution de chlorure calcique. Le ricinoléate calcique ainsi obtenu doit être purifié, après expression, par des cristallisations répétées de l'alcool chaud, puis décomposé par l'acide chlorhydrique dilué. On enlève alors l'acide ricinoléique au moyen de l'éther.

L'acide ricinoléique: $C^{18}H^{34}O^2$, est une huile épaisse, jaunâtre pâle, inodore, facilement soluble dans l'alcool et l'éther, possédant une réaction acide et une pes. spéc. de 0,94 à 15°. Au-dessous de 0°, il se solidifie en une masse granuleuse cristalline; l'acide nitreux le transforme en acide ricinoléaidique, isomère, qui cristallise en aiguilles et entre en fusion à 50°.

Lorsqu'on agite l'acide ricinoléique avec de l'eau, de façon à obtenir une émulsion, puisque l'on chauffe le mélange au bain-marie, et que l'on y ajoute graduellement de l'iode et du phosphore, l'acide iodhydrique formé transforme l'acide ricinoléique en acide iodostéaridénique: $C^{18}H^{55}IO^2$, que l'hydrogène naissant transforme lui-même en acide stéarique: $C^{18}H^{56}O^2$:



L'acide ricinoléique se rencontre encore dans l'huile de *Jatropha curcas* et probablement aussi dans l'huile d'autres Euphorbiacées, voisines du ricin.

Essai.—Une bonne huile de ricin doit être incolore, avec une pointe jaunâtre presque inodore, et posséder une saveur douce très peu âcre. Sa pes. spéc. doit être de 0,9615 à 15°. A la température de 25°, elle doit se dissoudre complètement dans l'alcool à 90—91 %.

Huile de sésame.— Dans l'essai de l'élaïdine, l'huile de ricin est blanchâtre d'abord, et après 6—8 heures, elle se prend en une masse cireuse blanche. L'huile falsifiée par celle de sésame et d'*Helianthus annuus*, est d'abord jaunâtre, rougeâtre ou rouge, et forme ensuite une masse jaunâtre ou brune plus ou moins molle. L'huile de ricin pure se dissout à la température de 20—40° dans son poids d'alcool à 90 % en donnant une solution limpide. Aussitôt qu'elle renferme au delà de 5 % d'huiles étrangères, la solution est trouble. On agite fortement pendant un instant 3 g. d'huile de ricin avec 3 g. de sulfure de carbone et 2 g. d'acide sulfurique; le mélange ne doit pas se colorer en brun noir — absence d'huiles étrangères —.

Détermination quantitative approximative.— Dans un tube gradué, on agite 10 vol. d'huile et 20 vol. d'alcool à 90 %; on chauffe à 30—35° et on abandonne au repos à la température ordinaire. Après plusieurs heures, s'il y a

falsification, on trouve la colonne de liquide séparée en trois couches; l'huile étrangère forme la couche inférieure.

Usages.— On emploie l'huile de ricin à la dose de 15—50 g., comme purgatif doux et certain.

Aux huiles siccatives appartiennent encore les huiles suivantes :

L'huile de tournesol, que l'on retire des graines de l'*Helianthus annuus*; elle possède une pes. spéc. de 0,9262 à 15°, et se solidifie à -16°.

L'huile de graines de raisins, fournie par les graines du *Vitis vinifera* et qui possède une pes. spéc. de 0,920 à 15°.

L'huile de graines de concombres (*Curcubita pepo*), l'huile des graines du *Reseda luteola*, l'huile de *Madia sativa*, etc., etc.

Huiles indéterminées.

On désigne sous ce nom des huiles grasses qui, par la façon dont elles se comportent à l'air libre, tiennent le milieu entre les huiles siccatives et les huiles non siccatives.

Huile de croton.

Huile de Tilly.

Oleum crotonis, oleum tiglii.

Les graines du *Croton tiglium*, Euphorbiacée originaire du sud de l'Asie, contiennent environ 50 % d'une huile grasse, dont on peut retirer un peu plus de la moitié par expression. On obtient aussi l'huile de croton en traitant les graines divisées par le sulfure de carbone; on filtre et l'on expulse le sulfure de carbone par la distillation. De cette façon, on retire des graines la totalité de l'huile qu'elles renferment.

La pharmacopée belge (1885) prépare l'huile de croton en épuisant par l'éther les graines de croton grossièrement pulvérisées, puis en évaporant l'éther à une température qui ne doit pas dépasser 40°.

L'huile de croton est un liquide épais, brun ou brun foncé, d'une odeur particulière, d'une saveur âcre et brûlante; elle produit sur la peau une inflammation douloureuse. A l'intérieur, même à petites doses (0,03—0,05 g.), elle occasionne une purgation violente; en quantités un peu plus fortes, elle peut produire de graves inflammations des muqueuses et même la mort. Sa pes. spéc. varie entre 0,940 et 0,955, suivant le mode employé à son extraction; exposée à l'air, l'huile de croton se transforme graduellement en une masse élastique, épaisse; elle ne devient pas solide par agitation avec les acides nitreux ou hyponitrique. Elle se dissout dans 40—60 p. d'alcool

à 90 %; l'huile de bonne qualité se dissout entièrement dans l'alcool absolu. L'huile de croton est soluble dans l'éther, le chloroforme et le sulfure de carbone.

L'huile de croton renferme les glycérides des acides stéarique, palmitique, oléique, myristique, laurique, valériannique, isobutyrique, acétique, formique, méthylcrotonique (tiglinique), ainsi que d'autres acides volatils de la série des acides gras. Une petite quantité de ces acides semble y exister à l'état libre et occasionner ainsi, en partie, la réaction acide de l'huile de croton. Son action drastique paraît due à la présence d'une substance oléagineuse, facilement décomposable, et qui possède les caractères d'un acide faible. Cette substance, le crotonol ou acide crotonoléique, se trouve à l'état libre dans les graines du croton et dans l'huile qu'on en extrait; on peut l'en retirer au moyen de l'alcool.

Suivant Senier, lorsqu'on traite l'huile de croton par un poids égal d'alcool à 0,794—0,800 pes. spéc., on obtient une solution limpide qui, lorsqu'on l'additionne d'une plus grande quantité d'alcool, donne lieu à séparation d'une partie de l'huile. La partie insoluble jouirait des propriétés vésicantes de l'huile de croton, tandis que la partie soluble dans l'alcool posséderait les propriétés purgatives.

Essai. — On agite fortement 5 vol. d'huile avec 10 vol. d'alcool absolu du commerce (98—99 %) et l'on abandonne pendant 12 heures à la température de 20°; il ne doit pas se séparer plus de 1,5 vol. de l'huile; les 3,5 vol. restants doivent être entrés en solution.

Pour rechercher l'huile de ricin et d'autres huiles étrangères, on procède à l'essai de l'élaïdine en employant 3 c.c. d'huile, 3 c.c. d'acide nitrique et 0,5 g. de rognures de cuivre. Après 10—20 heures, l'huile de croton est épaissie, mais elle est limpide, de la même couleur que l'huile primitive ou un peu plus claire. Eu présence d'huile de ricin, la masse est plus ou moins solide, ou elle renferme des flocons solides.

Dans un tube à réaction, on agite quelques gouttes d'huile avec 20 fois leur poids d'acide sulfurique concentré; l'huile pure donne, après une minute, une solution foncée, mais qui paraît limpide lorsqu'on la tient contre le jour; en présence de beaucoup d'huiles étrangères, le mélange est trouble ou d'une couleur tellement foncée qu'il est opaque.

Huile de sésame.

Oleum sesami.

L'huile de sésame est contenue pour environ 60—70 % dans les graines du *Sesamum indicum*, bignoniacée indigène de l'Hindoustan, que l'on cultive dans l'Europe méridionale. C'est une huile jaune pâle ou jaune d'or, presque inodore, d'une saveur douce, d'une pes. spéc. de 0,921—0,923 à 15°. A —5°, elle se solidifie en une masse molle. Agitée avec de l'acide nitreux ou de l'acide hyponitrique, elle se colore d'abord en rouge, puis, finalement, elle se prend en une masse solide, rougeâtre.

L'huile de sésame, qui tient le milieu entre les huiles siccatives et les huiles non siccatives, est employée comme huile de table, comme cosmétique et pour la fabrication des savons.

L'huile de cameline ou huile de sésame allemande est retirée des graines du *Camelina sativa* ou du *Mygrum sativum*. C'est un liquide jaune d'or, à peu près inodore, d'une pes. spéc. de 0,925, qui ne se solidifie qu'à -18° . Dans l'essai de l'élaïdine, elle ne donne pas la coloration rouge caractéristique de l'huile de sésame.

Corps gras d'origine animale.

Graisse de bœuf, *Sebum bovinum*. Elle existe en grande quantité dans la cavité abdominale du bœuf. On la débarrasse, par division et fusion, du tissu cellulaire, ainsi qu'on le fait pour l'axonge de porc (voyez ci-dessous). La graisse de bœuf se compose pour les $\frac{3}{4}$ environ, de stéarine et de palmitine, solides, et pour $\frac{1}{4}$, de trioléine, liquide, avec de petites quantités de glycérides d'un autre acide liquide, appartenant probablement à la série de l'acide oléique. Sa pes. spéc. est de 0,915 environ; son point de fusion, 43° ; son point de solidification, 33° .

Suif de mouton, *Sebum ovillum*. Il est très analogue au suif de bœuf. Par suite d'un contenu plus considérable en stéarine, il est un peu plus solide et n'entre en fusion que vers $46-50^{\circ}$.

Ces corps gras sont employés dans la préparation des pommades et des cérats; ils doivent être aussi blancs que possible et ne pas être acides; leur odeur et leur saveur doivent être exemptes de rancidité. Ils doivent se dissoudre dans 2-3 p. d'essence de pétrole, en donnant une solution limpide.

La moelle de bœuf, *Medulla bovis*, obtenue par fusion de la moelle retirée des os longs du bœuf, entre en fusion vers 45° ; outre la stéarine, la palmitine et l'oléine, elle contiendrait encore un glycéride d'un acide médullique : $C^{21}H^{42}O^2$.

Beurre.

Butyrum.

On donne ce nom à un corps gras que l'on retire, par des moyens mécaniques, du lait de différents mammifères, surtout de la vache, dans lequel il existe, émulsionné, dans la proportion de 3 - 3,5 %.

Le beurre de vache est jaunâtre, de consistance molle; il possède une odeur et une saveur particulières. Il entre en fusion à $31-32^{\circ}$ environ. Sa pes. spéc., à $37,8^{\circ}$, est de 0,911-0,913. Il se compose pour les $\frac{9}{10}$, de glycérides des acides stéarique, palmitique, oléique; le $\frac{1}{10}$ restant renferme des glycérides des acides butyrique, capronique, caprylique, caprinique, laurique, myristique et arachique. Il contient de plus des quantités variables d'eau, de caséine, de sucre de lait et de sels inorganiques.

Le beurre du commerce renferme environ 12 % d'eau, 87 % de corps gras, 0,5 de sucre de lait, 0,5 de caséine et 0,3 de sels.

Essai. On dose l'eau en chauffant une quantité de beurre exactement pesée, au bain-marie d'abord, ensuite à la température de 100° jusqu'à pesanteur constante; par différence, on obtient le poids de l'eau que renfermait le produit.

On a parfois falsifié le beurre au moyen de fécula, de craie, de sulfate calcique, de sulfate barytique, etc. On reconnaît ces falsifications, du reste assez rares, en extrayant le beurre, débarrassé de son eau, par l'essence de pétrole. Le résidu se compose de chlorure sodique (si l'on a affaire à du beurre salé), de

caséine, de sucre de lait, ainsi que des différentes falsifications que nous avons énumérées. On soumettrait ce résidu à différents essais pour en déceler la nature (examen microscopique, action de l'iode, etc.).

Corps gras étrangers. L'essai le plus important du beurre est relatif à un contenu en corps gras étrangers (oléomargarine, beurre artificiel, suif, axonge de porc, huile de palme, etc.). Un beurre pur renferme en moyenne 87,5—88,5 % d'acides gras, insolubles dans l'eau; cette quantité augmente lorsqu'il est falsifié par un des corps gras que nous avons énumérés ci-dessus. Enfin le beurre renferme des acides gras volatils qui lui sont propres et que l'on peut doser au moyen d'une solution alcaline.

1° **Dosage des acides gras insolubles dans l'eau.** Méthode de Hehner. 20—30 g. du beurre suspect sont fondus au bain-marie; on laisse déposer, puis on filtre le beurre pur de la couche supérieure dans un vase à pied parfaitement sec; après refroidissement, on pèse ce dernier avec son contenu, puis on enlève, au moyen d'un agitateur, 3—4 g. de beurre (on détermine cette quantité par différence, en pesant une seconde fois le verre à pied); on introduit les 3—4 g. de beurre dans un vase de Berlin d'une contenance de 250 c.c. environ, avec 50 c.c. d'alcool et 2 g. d'hydrate potassique fondu et divisé. On chauffe au bain-marie jusqu'à ce que la saponification soit complète (5—10 minutes environ), c'est-à-dire jusqu'à ce que l'introduction de quelques gouttes d'eau dans le mélange n'y provoque plus l'apparition d'un trouble. On évapore alors le mélange à consistance sirupeuse pour éliminer l'alcool, on dissout le résidu dans 100—150 c.c. d'eau distillée et on le traite par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique jusqu'à forte réaction acide. Le savon est décomposé et les acides gras sont mis en liberté. On chauffe jusqu'à ce qu'ils se soient réunis en une couche oléagineuse, et que la liqueur aqueuse qu'ils surnagent, soit devenue pour ainsi dire limpide. On recueille les acides sur un filtre serré, pesé, et on les lave avec de l'eau bouillante, afin d'enlever les acides gras solubles, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne colore plus en rouge 2—3 gouttes de solution sensible de tournesol. Pour 3—4 g. de beurre, on devra employer environ 1 1/2 litre d'eau bouillante. On laisse refroidir, on dessèche le filtre et son contenu à la température de 100°. après l'avoir introduit dans un petit vase de Berlin, puis on le pèse, après refroidissement dans l'exsiccateur, jusqu'à pesanteur constante. Ainsi que nous l'avons dit, le beurre pur renferme en moyenne 87,5—88,5 % d'acides gras insolubles dans l'eau. E. Reichardt a obtenu, comme moyenne de 43 analyses, 87,62 %; et en laissant de côté deux analyses d'un chiffre particulièrement élevé, 87,55 % comme chiffre moyen des 41 autres. Suivant le même auteur, les autres corps gras donneraient les chiffres suivants :

Graisse de bœuf . . .	environ 94,00 %	Huile de palme	86,14 %
Graisse d'oie . . .	» 95,47 »	Beurre mélangé avec	
Axonge de porc . . .	» 95,58 »	20 % d'axonge de porc.	89,05 »
Huile d'coquette . . .	» 95,97 »	25 »	» 89,90 »
» d'amandes . . .	» 94,02 »	33,3 »	» 89,21 »
» de colza . . .	» 96,03 »	50 »	» 90,65 »
» d'olives . . .	» 94,03 »		
» de foie de morue	» 93,87 »		

On peut donc considérer comme falsifié un beurre dont le contenu en acides gras insolubles dans l'eau, dépasserait 88,5 %. La plupart des corps gras qui servent à l'adultération renfermant en moyenne 95,5 % de ces mêmes acides, on obtiendra approximativement la quantité de corps gras étrangers au moyen de la proportion suivante :

$$(95,5 - 88,5) : (c - 88,5) = 100 : x$$

dans laquelle c représente le chiffre d'acides insolubles indiqué par l'analyse.

Les beurres belges contiennent en moyenne 88,5 % d'acides gras insolubles.

2^o Dosage des acides gras solubles. Méthode de Reichert. 2,5 g., exactement pesés, de beurre débarrassé d'eau et de sel, puis filtré de la façon indiquée ci-dessus, sont introduits dans un matras d'Erlenmeyer taré avec 1 g. d'hydrate potassique solide et 20 c.c. d'alcool à 80 %. On chauffe au bain-marie en agitant jusqu'à saponification complète (voyez ci-dessus), puis on ajoute au savon 50 c.c. d'eau et 20 c.c. d'acide sulfurique dilué (1 : 10) et on soumet à une distillation lente, à une température modérée (à la toile métallique). Pour éviter les soubresauts, Reichert amène un courant d'air lent, à travers le liquide, pendant la durée de la distillation. On refroidit les vapeurs qui passent, au moyen d'un petit réfrigérant de Liebig. Lorsque 10—20 c.c. ont passé, on les reverse dans le matras et l'on reçoit ensuite 50 c.c. exactement de liquide distillé dans un récipient jaugé; on colore le liquide par 4 gouttes de teinture de tournesol (ou par la solution de phénolphthaléine) et l'on titre par une solution normale-décime d'hydrate sodique (1 c.c. de cette solution neutralise exactement 1 c.c. de solution d'acide oxalique renfermant 6,3 de cet acide par litre de liqueur). Un beurre pur exige en moyenne 14 c.c. de liqueur sodique, dans l'essai opéré de la façon indiquée ci-dessus. La moyenne de 35 analyses a été trouvée de 14,16 c.c. par E. Reichardt; le chiffre le moins élevé était de 13,8. En réalité, on doit considérer comme suspect ou comme falsifié, un beurre qui, dans l'essai précédent, réclame moins de 13 c.c. de solution normale-décime de soude, pour la neutralisation des acides gras solubles renfermés dans 2,5 g. Suivant Reichert,

L'huile de coco ne réclame que	3,70 c.c. de liqueur alcaline.
Un beurre d'oléomargarine	0,95 » »
L'axonge de porc	0,30 » »
La graisse des reins	0,25 » »
L'huile de colza	0,25 » »

Meissl a obtenu les chiffres suivants pour différents mélanges :

75 % de beurre et 25 % d'axonge de porc	11,10 c.c.
65 % » et 35 % de beurre artificiel	10,00 c.c.
50 % » et 50 % d'axonge et de suif	8,15 c.c.
33 % » et 67 % de suif et d'huile de colza	5,8 c.c.
25 % » et 75 % d'axonge de porc	4,8 c.c.

La quantité de beurre pur contenu dans un produit examiné est donnée approximativement par la formule: $(n-0,3) \times 7,3$, dans laquelle n représente le nombre de c.c. employé de solution alcaline-décime, 0,3, la quantité (en moyenne) de solution alcaline exigée par les corps gras étrangers, et 7,3 le quotient de 100 : (14—0,3).

Usages. — Le beurre entre dans la composition de différents onguents.

Beurre artificiel.

Oléomargarine.

Fabrication. Elle comprend quatre phases principales.

1. Lavage, division et fusion de la graisse de bœuf.
2. Cristallisation de la graisse fondue.
3. Expression de la graisse cristallisée.
4. Transformation de l'oléomargarine en beurre artificiel.

La graisse fraîchement enlevée de l'abattoir est lavée à grande eau dans des bassins, jusqu'à ce que l'eau de lavage passe limpide; on divise ensuite la graisse en fragments de la grosseur du pouce, puis on la fait passer entre des rouleaux qui

achèvent de la diviser et de déchirer les cellules. On procède ensuite à la fusion on chauffe au moyen de serpentins dans lesquels circule de la vapeur d'eau à la température de 40—50°; les portions fusibles à cette température constituent le suif de margarine ou premier jus; on les abandonne à la clarification, afin d'en séparer les fragments de membranes ou de chairs qu'elles pourraient; encore renfermer; puis on fait arriver la graisse fondue limpide dans des réservoirs étamés, maintenus à la température de 30—35°. On évite de cette façon un refroidissement brusque, qui aurait pour effet de faire prendre le liquide en masse. Par le refroidissement lent, la stéarine se solidifie; les portions restées liquides se composent en grande partie de trioléine. On soumet le tout à la presse, toujours à la température de 30—35°, afin d'expulser les parties liquides. Ces dernières sont additionnées d'huile fine de sésame ou d'huile de noix et de lait de la façon suivante : on fond l'oléomargarine et l'huile et l'on ajoute 25—30 %, de lait chauffé séparément; on bat alors fortement le mélange dans des machines spéciales, portées par de l'eau chaude à une température déterminée. On fait ensuite écouler le beurre dans des refroidissoirs, et lorsqu'il est solidifié, on le débarrasse par la force centrifuge de l'excès de lait et d'eau qu'il renferme.

Le produit ainsi obtenu est de couleur blanchâtre; il possède une saveur différente de celle du beurre naturel, entre en fusion à 25—28°. Son contenu en substances insolubles dans l'éther est moins considérable que celui du beurre naturel; il ne possède pas non plus les glycérides d'acides gras volatils, caractéristiques du beurre de vache.

Axonge de porc.

Adeps suillus, axungia porci s. porcina.

On donne ce nom au corps gras que l'on retire de la cavité abdominale du porc (*Sus scrofa*).

Préparation. — On enlève le tissu cellulaire rempli de graisse qui se trouve dans le voisinage des côtes et des reins — la panne de porc —, on le divise en petits cubes, puis on le lave soigneusement à l'eau froide pour le débarrasser du sang et du mucus qui pourraient y adhérer; enfin on l'expose à la chaleur du bain de vapeur. Lorsque la masse est entrée en fusion, on la passe à travers un tissu lâche et on l'agite jusqu'à refroidissement pour éviter la séparation de l'oléine liquide. Les parties membraneuses restées sur le crible sont reprises, fondues à une température plus élevée et traitées par expression; elles fournissent un produit que l'on doit réserver pour des préparations de qualité inférieure.

Propriétés. — L'axonge de porc constitue une masse blanche, inodore, d'une saveur un peu douceâtre; elle entre en fusion à 30—35°. Sa pes. spéc. est de 0,934—0,936. D'après Braconnot, elle se compose d'environ 38—40 % de stéarine et de palmitine et de 60—62 % d'oléine. Elle est soluble dans l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'alcool amylique, le benzol, dans beaucoup d'essences et dans l'essence de pétrole chauffée.

Essai. — On agite l'axonge fondue avec de l'alcool chauffé, on laisse refroidir, on décante l'alcool et on l'additionne d'un égal volume d'eau. Le liquide ainsi

obtenu doit être sans action sur le papier de tournesol bleu — absence d'acides gras, libres .

Parfois on introduit dans l'axonge une solution de carbonate sodique qui augmente son poids et la rend plus blanche. On fond l'axonge dans un flacon, que l'on bouche et que l'on renverse ensuite; on laisse refroidir dans cette position, puis on laisse écouler le liquide qui s'est rassemblé dans le goulot du flacon renversé. Une partie de ce liquide, traitée par le chlorure calcique ou le chlorure barytique, donnerait un précipité si l'axonge renfermait du carbonate sodique; une autre partie de la liqueur, acidulée par l'acide nitrique et traitée par le nitrate d'argent, précipiterait en blanc si l'axonge contenait du chlorure sodique provenant de la salure. En pesant le flacon avant d'en laisser écouler le liquide aqueux et après avoir soutiré ce dernier, on peut déterminer par différence la quantité d'eau contenue dans l'axonge soumise à l'essai.

On fait bouillir un mélange de 5 g. d'axonge avec 5 g. de lessive de potasse à 1,145 pes. spéc. et 2,5 g. d'alcool à 90 %. On doit obtenir rapidement un mélange limpide, indice que la saponification est complète. On élimine l'alcool en chauffant le mélange dans une petite capsule et l'on traite une moitié du savon par 50 fois son poids d'eau; l'autre moitié, par 10 fois son poids d'alcool à 90 %. On doit obtenir des solutions entièrement limpides, même après refroidissement — absence de paraffine et d'autres composés insaponifiables —. On dissout 10 p. d'axonge fondue dans 3 fois leur volume de benzol. On doit obtenir une solution entièrement limpide. Un résidu pourrait se composer d'amidon, de sel, de talc, de sulfate barytique ou calcique, de savon métallique, etc. On le recueillerait sur un filtre, on le laverait d'abord au moyen d'un peu de benzol, ensuite au moyen d'alcool absolu et on le soumettrait à des essais ultérieurs.

La détermination de la pes. spéc. de l'axonge peut fournir des renseignements importants; on y procède de la façon suivante : On laisse tomber goutte à goutte de l'axonge fondue dans un peu d'alcool à 45 %. Lorsque les gouttes sont refroidies, on les introduit avec l'alcool dans une éprouvette allongée et l'on ajoute, par petites portions, de l'eau en quantité suffisante pour que les gouttelettes d'axonge flottent dans le milieu du liquide. On prend alors la pes. spéc. et la température du mélange. Si cette pes. spéc. est inférieure à 0,932, l'axonge est probablement falsifiée par des paraffines; si la pes. spéc. est supérieure à 0,938, il y a probablement falsification par du suif et par des corps gras d'origine végétale.

Usages. — On emploie l'axonge de porc pour préparer les pom-mades.

La pharmacopée belge (1885) possède une axonge benzoïnée qu'elle prépare en chauffant, pendant deux heures au bain de vapeur, 25 p. d'axonge avec 1 p. de benjoin; elle filtre et laisse refroidir.

Huile de foie de morue.

Oleum jecoris aselli, oleum jecoris gadi, oleum morrhua.

La morue (*Gadus morrhua*) est un poisson osseux appartenant à l'ordre des malacoptérygiens. Le foie de cet animal renferme un corps gras liquide, que l'on prépare en grandes quantités dans le groupe des îles Loffoden, à Bergen en Norvège, et dans les îles de Terre-Neuve.

On distingue plusieurs sortes d'huile de foie de morue.

L'huile blanche, blanc clair ou jaune, est obtenue par l'action de la vapeur d'eau sur le foie divisé, ou simplement par échauffement des foies au bain-marie, à la température de 50°. Cette huile est limpide, un peu épaisse, jaune paille ou jaune d'or; elle possède une odeur et une saveur faibles de poisson et une réaction acide très faible.

On obtient l'huile brun jaune ou blanc brun clair, en chauffant plus fortement et en pressant les foies; elle est d'un brun chatain clair, assez épaisse et possède une saveur et une odeur plus fortes que la précédente; sa réaction est acide.

On prépare l'huile brune, en faisant bouillir dans l'eau les résidus des opérations précédentes; l'huile se rassemble à la surface.

La première des huiles que nous venons d'énumérer doit être seule employée en pharmacie; en général, les meilleures espèces d'huiles sont connues sous le nom d'huile de Bergen, huile de Bergen préparée à la vapeur.

Propriétés. — L'huile de foie de morue officinale est limpide, jaunâtre ou jaune; elle possède une odeur et une saveur faibles, et une réaction fort peu acide. Sa pes. spéc. est de 0,920—0,930, le plus généralement elle est de 0,922—0,925.

L'huile de foie de morue renferme environ 70 % de trioléine, 25 % de tripalmitine, peu de tristéarine, enfin de petites quantités de glycérides des acides acétique, butyrique, valériannique, gadinique (Luck) et caprinique, des traces de matières colorantes et des acides de la bile, d'ammoniaque, de triméthylamine; enfin, des traces notables d'iode (*), de brome, de chlore, de soufre et de phosphore; ces derniers métalloïdes, dans un état de combinaison tel qu'ils ne peuvent être décelés par les procédés ordinaires. Pour reconnaître l'iode, le brome, etc., on saponifie l'huile par un alcali fixe, puis on carbonise le savon dans un petit creuset de fer, en évitant de chauffer au rouge; on extrait ensuite par l'alcool.

Lorsqu'on ajoute 1—2 gouttes d'acide sulfurique concentré à 1—2 c.c. d'huile de foie de morue, la liqueur se colore en un beau violet rouge qui passe peu à peu au rouge brun sale. 1—2 gouttes d'acide nitrique fumant donnent une coloration rouge, pâlisant bientôt.

Essai. — L'huile de foie de morue doit posséder les propriétés physiques et organoleptiques énumérées ci-dessus; lorsqu'on l'agit avec de l'alcool et qu'on plonge dans cet alcool un papier réactif bleu, ce papier ne doit indiquer qu'une réaction très légèrement acide.

On dilue 1 goutte de l'huile dans 20 gouttes de sulfure de carbone et l'on ajoute 1 goutte d'acide sulfurique concentré, puis on agite; le mélange se colore aussitôt en rouge violet foncé; si la couleur violette est peu apparente, on a probablement affaire à une huile mélangée. La coloration est produite par des

(*) Plus l'huile de foie de morue est pure, moins elle renferme d'iode; c'est le parenchyme du foie qui contient surtout ce métalloïde, dont il cède à l'huile des quantités d'autant plus considérables que l'expression est plus forte. Ainsi s'expliquent les différences importantes que l'on constate dans les données des auteurs, relatives au contenu en iode de l'huile de foie de morue (de 0,00032—0,48 %).

substances provenant de la bile. Les huiles non siccatives (huile de colza, de sésame, etc.) se reconnaissent par l'expérience de l'élaïdine; dans cet essai, l'huile de foie de morue reste liquide et transparente; les huiles énumérées ci-dessus deviennent solides, opaques.

On détermine la pes. spéc. de l'huile soumise à l'essai. Si elle était inférieure à 0,920, le produit pourrait renfermer de l'huile de paraffine; si elle était trop considérable, il pourrait contenir de la colophane ou d'autres résines.

Essai de Meyer, modifié par Kremel. On introduit 10—15 gouttes d'huile dans un verre de montre et l'on fait arriver le long des parois 3—5 gouttes d'acide nitrique fumant à 1,5 pes. spéc. L'huile véritable du *Gadus morrhua* devient rouge à l'endroit touché; lorsqu'on agite, le mélange prend une couleur rose rouge qui passe rapidement au jaune citron. L'huile de foie du *Gadus carbonarius* devient d'un bleu intense à l'endroit touché; par agitation, la masse devient brune et conserve cette couleur pendant 2—3 heures avant de passer au jaunâtre. L'huile de foie de morue du Japon se comporte d'une façon analogue à cette dernière. L'huile d'autres espèces du genre *Gadus* ne donne pas de couleur dans les premiers moments qui suivent l'institution de l'expérience et devient brune après longtemps.

Il existe parfois dans le commerce des huiles de foie de morue blanchies chimiquement par le charbon, par la chaux, par le peroxyde de plomb. Ces huiles incolores doivent être rejetées.

Les huiles qui ont été blanchies au moyen d'une lessive alcaline ne renferment pas d'acides gras libres et, par conséquent, ne dissolvent pas la fuchsine. Au contraire, l'huile de Bergen est colorée en rouge foncé par cette substance.

Usages. — On donne l'huile de foie de morue, à l'intérieur, à la dose de 1—3 cuillerées par jour, comme tonique, dans les maladies scrophuleuses, le rachitisme, la phtisie, les maladies nerveuses chroniques.

On ne doit pas confondre avec l'huile de foie de morue, l'huile de poisson (*Oleum piscium*, *Oleum ceti*), que l'on obtient par fusion de la graisse de baleine, de phoque et de divers autres mammifères marins. C'est une huile de qualité inférieure, qui ne donne pas les colorations caractéristiques des matières de la bile.

Huile de foie de morue du Japon. Cette huile, qui, avant l'arrivée du pétrole, servait au Japon à l'éclairage, est amenée aujourd'hui en partie en Angleterre, où on l'emploie comme huile de foie de morue.

Huile d'œuf.

Oleum ovorum.

On obtient cette huile en soumettant à l'expression des jaunes d'œuf chauffés au bain-marie; on filtre après repos. On la prépare aussi en traitant les jaunes d'œuf par l'éther.

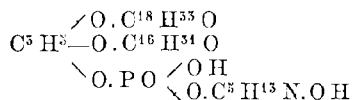
L'huile d'œuf est jaune ou jaune rougeâtre; elle est liquide à la température de 25°, d'une consistance assez épaisse à la température ordinaire, elle se solidifie en dessous de 10°. Elle se compose surtout de trioléine, d'un peu de tripalmitine, de tristéarine et de matière colorante jaune; elle renferme, en outre, de petites quantités de

cholestérine : $C^{26}H^{44}O + H^2O$, d'éther phosphorique de la glycérine : $C^3H^5 \left\{ \begin{array}{l} O.H^2PO^3 \\ (OH)^2 \end{array} \right.$, de lécithine et peut-être de cérébrine.

La cholestérine : $C^{26}H^{44}O + H^2O$, existe aussi dans la bile, les calculs biliaires, le sang, le cerveau, dans le maïs, les pois et dans beaucoup d'huiles d'origine végétale. Elle cristallise en tablettes incolores, brillantes, inodores et insipides. Elle est insoluble dans l'eau, mais elle se dissout dans l'alcool bouillant, l'éther, le chloroforme, l'acide acétique glacial; elle possède les caractères d'un alcool monoatomique : $C^{26}H^{43}.OH$. L'acide sulfurique concentré la colore en rouge. Si l'on ajoute de l'acide sulfurique concentré à une solution de cholestérine dans le chloroforme, ce dernier se colore en rouge vif et l'acide sulfurique prend une fluorescence jaune verdâtre.

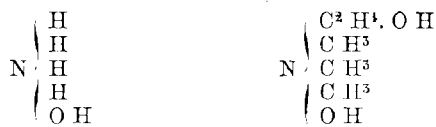
Lécithine (Protogone). On désigne sous ce nom une substance grasse qui existe dans le cerveau, les nerfs, les globules sanguins, le jaune d'œuf, et qui paraît aussi très répandue dans le règne végétal. Chauffée avec les acides et les bases, la lécithine se dédouble en acides gras (stéarique, palmitique, oléique), en acide phosphoglycérique : $C^5H^5 \left\{ \begin{array}{l} O.H^2P O^3 \\ (OH)^2 \end{array} \right.$, et en neurine : $C^5H^{13}NO^2$.

La lécithine du cerveau et des nerfs paraît être un oléopalmitate de lécithine :



La lécithine est soluble dans l'alcool, l'éther et dans une grande quantité d'eau.

Neurine : $C^5H^{13}NO^2$. On a rencontré d'abord la neurine dans la bile (choline); plus tard, on a reconnu qu'elle existait dans les produits de décomposition de la lécithine. Elle se trouve aussi dans la fausse oronge : *Ammanita muscaria* (Amanitine). On doit la considérer comme de l'hydrate d'ammonium dont 3 atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes méthyliques : CH^3 , et le 4^e par l'oxéthyle : $C^2H^4.OH$:



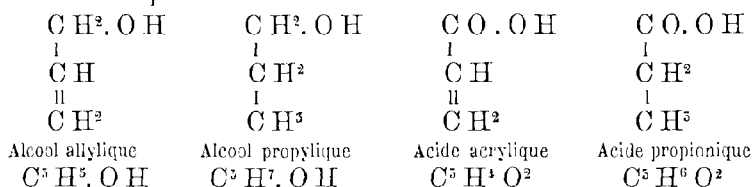
Hydrate de triméthylloxéthylammonium

La synthèse de la neurine confirme cette constitution. La neurine est un liquide sirupeux; elle forme un chlorhydrate cristallisable, qui, lorsqu'on le traite par l'acide nitrique concentré, se transforme en muscarine : $C^5H^{11}NO^2$, substance vénéneuse de l'oronge. Par oxydation graduelle, on obtient la bêtaïne, isomère de la muscarine, mais non vénéneuse.

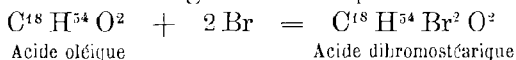
COMBINAISONS ACRYLIQUES.

Les combinaisons de la série acrylique se distinguent des termes correspondants de la série grasse, par un contenu en moins de 2 atomes d'hydrogène. Il en résulte que dans ces combinaisons, 2 des atomes de carbone sont unis par une double atomicité, tandis que

dans la série grasse, les atomes de carbone ne sont unis que par une atomicité simple :



Lorsqu'on traite les combinaisons acryliques par l'hydrogène naissant, ou plus aisément, par l'acide iodhydrique et le phosphore, on les transforme dans les combinaisons correspondantes de la série grasse. Les corps et les acides halogènes s'unissent aux combinaisons acryliques, en donnant, par addition, les produits de substitution halogénés des combinaisons grasses correspondantes :

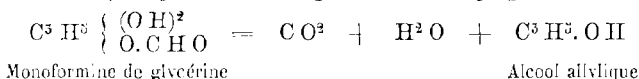


ALCOOLS, $\text{C}^n \text{H}^{2n-1} \cdot \text{O H}$.

Un seul alcool du groupe acrylique est connu, c'est l'alcool allylique : $\text{C}^3 \text{H}^5 \cdot \text{O H}$, renfermant le radical monoatomique : $\text{C}^3 \text{H}^3$, allyle, qu'il ne faut pas confondre avec le radical glycéryle, son isomère, qui est triatomique :



On obtient le plus facilement l'alcool allylique en chauffant lentement à 220—230°, puis à 260°, un mélange de 4 p. de glycérine avec 1 p. d'acide oxalique cristallisé renfermant $\frac{1}{2}$ % de son poids de chlorure ammonique. Au commencement de la distillation, il passe de l'acide formique aqueux; plus tard, il distille de l'alcool allylique; au-dessus de 195°, il passe surtout de la monoformine de glycérine, qui, par des rectifications répétées, se dédouble presque entièrement en eau, anhydride carbonique et alcool allylique :



On sépare l'alcool allylique du liquide distillé en saturant les acides par le carbonate potassique, puis on le rectifie sur de la potasse caustique pulvérisée.

L'alcool allylique est un liquide incolore, d'une odeur piquante, soluble dans l'eau, entrant en ébullition entre 96—97°, d'une pes. spéc. de 0,858 à 0°. Lorsqu'on l'oxyde au moyen de l'oxyde d'argent, il donne de l'acroléine et de l'acide acrylique; les oxydants plus énergiques le transforment en acide formique.

Le radical monoatomique allyle s'unit aisément aux corps halogènes, pour former des chlorure, bromure et iodure d'allyle. L'iodure d'allyle : C^3H^3I , que l'on obtient assez facilement en distillant un mélange de 4,5 p. de glycérine et de 3 p. d'iode, auquel on ajoute peu à peu 1,5—2 p. de phosphore ordinaire, est le composé allylique, qui sert à préparer la plupart des combinaisons allyliques, et notamment l'huile de moutarde artificielle.

L'éther thioallylique (sulfure diallylique) : $C^5H^3.S.C^3H^3$, constitue la plus grande partie de l'essence d'ail (*Allium sativum* et *A. cepa*). Il existe aussi dans l'essence des feuilles de l'*Alliaria officinalis*, dans beaucoup d'autres Crucifères, et probablement aussi dans l'essence d'*Asa fetida*. On peut le préparer artificiellement en faisant réagir sur l'iodure d'allyle, une solution alcoolique de monosulfure potassique.

ALDÉHYDES, $C^nH^{2n-2}O$.

On connaît deux aldéhydes appartenant à la série acrylique; ce sont l'acroléine : C^3H^1O , et l'aldéhyde crotonique : C^4H^6O .

Acroléine : $CH^2=CH-COH$. Elle se produit par oxydation de l'alcool allylique, ainsi que par la distillation sèche des graisses et de la glycérine. On l'obtient plus facilement par distillation sèche d'un mélange de 1 p. de glycérine et de 2 p. de sulfate acide de potassium.

L'acroléine est un liquide incolore, dont les vapeurs ont une odeur piquante et attaquent fortement les organes de l'odorat et de la vue; elle entre en ébullition à 52° et se dissout dans 40 p. d'eau; elle se polymérise facilement. L'hydrogène naissant la transforme en alcool allylique; l'oxyde d'argent, en acide acrylique : $C^3H^4O^2$.

ACIDES : $C^nH^{2n-2}O^2$.

(Série de l'acide acrylique, série de l'acide oléique.)

Les acides les plus importants de cette série sont les suivants :

Acide acrylique :	$C^3H^4O^2$	ou	$C^3H^5-CO.OH$
» crotonique :	$C^4H^6O^2$		$C^4H^5-CO.OH$
» angélique :	$C^5H^8O^2$		$C^5H^7-CO.OH$
» campholique :	$C^{10}H^{18}O^2$		$C^9H^{17}-CO.OH$
» hypogéique :	$C^{16}H^{30}O^2$		$C^{15}H^{29}-CO.OH$
» oléique :	$C^{18}H^{34}O^2$		$C^{17}H^{33}-CO.OH$
» érucique :	$C^{22}H^{42}O^2$		$C^{20}H^{41}-CO.OH$

Acide acrylique : $CH^2=CH-CO.OH$, est un liquide incolore que l'on obtient, ainsi que nous l'avons dit, par oxydation de l'alcool allylique ou de l'acroléine.

Acide crotonique : $C^4H^6O^2$. Il en existe trois isomères : l'un de ceux-ci, l'acide méthacrylique : $CH^2=C \begin{matrix} \swarrow C^3H^3 \\ \searrow CO.OH \end{matrix}$, existe en petite quantité dans l'essence de camomille romaine.

Acide angélique : $C^5H^8O^2$. Il en existe quatre isomères : l'un de ceux-ci est l'acide α -angélique ou acide angélique ordinaire : $C^4H^7-CO.OH$, qui existe

à l'état libre dans la racine de l'*Angelica archangelica*, de l'*A. sativa*, du *Sinibulus moschatus*, de l'*Imperatoria ostruthium*, et à l'état d'éther amylique et isobutylique, dans l'essence de camomille romaine. On peut l'extraire de la racine d'angélique par la chaux. Lorsqu'on chauffe cet acide, il se transforme en l'acide suivant, qui est l'un de ses isomères :

Acide méthylcrotonique : $\text{CH}^3\text{—CH—C} \begin{cases} \text{C H}^3 \\ \text{C O. O H} \end{cases}$ (acide tiglinique).

Celui-ci existe à l'état de glycéride dans l'huile de croton, et à l'état d'éther amylique dans l'essence de camomille romaine. Il se produit aussi lorsqu'on décompose la cévadine (alcaloïde séparé de la vératrine) par la potasse alcoolique.

Acide campholique. Il se produit lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps le camphre avec la potasse alcoolique.

Acide hypogéique : $\text{C}^{15}\text{H}^{29}\text{—CO.OH}$. Il se rencontre sous forme de glycéride dans l'huile retirée de l'*Arachis hypogaea*, ainsi que dans la graisse du cachalot (*Physeter macrocephalus*).

Acide oléique : $\text{C}^{18}\text{H}^{31}\text{O}^2$ ou $\text{C}^{17}\text{H}^{38}\text{—CO.OH}$.

Acide élaïque.

Acidum oleïnicum.

L'acide oléique a été découvert par Chevreul (1823). Il se rencontre à l'état d'éther glycérique — trioléine —, dans la plupart des graisses liquides et solides, notamment dans l'huile d'olive, dans l'huile d'amandes, l'huile de baleine, etc. On l'obtient en grandes quantités comme produit accessoire de la fabrication des bougies stéariques.

Préparation. — On saponifie l'huile d'amandes par la litharge et l'eau, puis on dessèche l'emplâtre obtenu, on le divise et on l'extrait par l'éther, qui ne dissout que l'oléate de plomb et laisse comme résidu le stéarate et le palmitate. La solution étherée est traitée par l'acide chlorhydrique, qui en précipite le plomb à l'état de chlorure, puis filtrée. Par évaporation, l'éther abandonne l'acide oléique. On peut purifier celui-ci en le saponifiant par l'ammoniaque, puis en précipitant le savon par le chlorure barytique. L'oléate barytique est cristallin; on le purifie par solution dans l'alcool et cristallisation, puis on le décompose par l'acide tartrique.

Propriétés. — L'acide oléique pur est incolore, inodore et insipide, il se prend à $+ 4^\circ$ en une masse cristalline, qui se liquéfie à $+ 14^\circ$. L'acide pur se conserve assez bien au contact de l'air; l'acide impur absorbe rapidement l'oxygène et possède alors une réaction acide. La solution alcoolique de l'acide pur est neutre au papier réactif. L'acide nitrique l'oxyde en le transformant en différents acides volatils de la série grasse (ceux qui sont compris entre l'acide formique et l'acide caprinique), et en acides non volatils de la formule : $\text{C}^n\text{H}^{2n-2}\text{O}^1$, notamment en acide subérique. Lorsqu'on fait réagir un peu d'acide nitreux sur l'acide oléique, il se transforme en son isomère, l'acide élaïdique, lamelles cristallines, très solubles

dans l'alcool, qui entrent en fusion à 44—45°. L'oléate de glycérine (trioléine) subit une transformation analogue et donne, sous l'influence de l'acide nitreux, de l'élaïdate de glycérine solide. Chauffé à 200—210° avec l'acide iodhydrique et le phosphore rouge, l'acide oléique et l'acide élaïdique se transforment en acide stéarique. Par fusion avec l'hydrate potassique, les deux acides se décomposent en acide acétique et en acide palmitique. Les sels de l'acide oléique ont une grande ressemblance avec ceux des acides gras les plus riches en carbone; ils se dissolvent dans l'alcool et, ce qui les distingue des sels à acide gras, ils se dissolvent aussi dans l'éther (notamment l'oléate de plomb).

L'acide oléique brut, que l'on obtient comme produit accessoire de la préparation des bougies stéariques, est un liquide oléagineux, brun jaunâtre, d'une faible réaction acide, d'une légère odeur rance; il renferme des quantités variables d'acides stéarique et palmitique. Il est très employé dans l'industrie, à la préparation des savons, au nettoyage des métaux, au graissage des laines, etc.

La première édition de la pharmacopée germanique préparait l'emplâtre adhésif, *Emplastrum adhaesivum*, au moyen de l'acide oléique et de la litharge. La nouvelle pharmacopée germanique a abandonné ce procédé; elle emploie directement l'emplâtre simple.

La trioléine : $C^5H^9(O.C^{18}H^{33}O)^3$, constitue la partie la plus importante des huiles grasses non siccatives.

Acide érucique : $C^{24}H^{41}-CO.OH$, se trouve à l'état de glycéride dans l'huile des graines de montarde blanche et noire, dans l'huile des graines du *Brassica napus*, ainsi que dans celle des graines du raisin. Il entre en fusion à 33—34°. L'acide nitreux le transforme en son isomère, l'acide brassilique, qui n'entre en fusion qu'à 56°.

Aux combinaisons non saturées appartiennent encore les 2 acides suivants :

Acide chélidonique : $C^7H^4O^6 + H^2O$. Il existe, en même temps que l'acide malique, dans le *Chelidonium majus*.

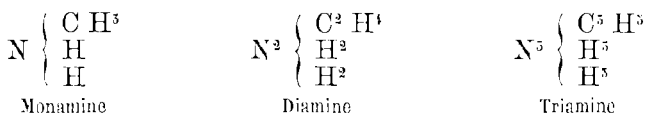
Acide méconique : $C^7H^4O^7 + 3H^2O$. Il se rencontre dans le latex du *Papaver somniferum*, uni aux alcaloïdes; il passe de là dans l'opium. On le retire du méconate calcique, que l'on obtient comme produit accessoire de la préparation de la morphine.

L'acide méconique cristallise en lamelles incolores, solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool, peu solubles dans l'éther. Les sels ferriques colorent sa solution en rouge de sang; cette coloration ne disparaît pas par l'acide chlorhydrique — distinction de l'acide acétique —, ni par addition de chlorure d'or — distinction de l'acide sulfocyanique —; elle disparaît par le chlorure stanneux, mais elle réapparaît par l'addition d'un peu de nitrite potassique. Par ébullition avec l'eau, l'acide méconique se dédouble en anhydride carbonique et acide coménique : $C^6H^4O^5$.

La constitution des acides chélidonique et méconique est encore assez mal connue; peut-être devra-t-on les rattacher à la série aromatique.

AMINES.

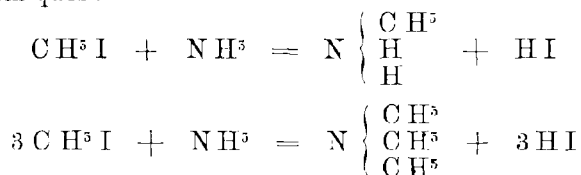
On désigne sous ce nom un groupe de combinaisons azotées, jouissant de propriétés basiques, et que l'on doit considérer comme de l'ammoniaque, dans laquelle 1 ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par des radicaux alcooliques. Suivant le nombre de molécules d'ammoniaque qui entrent dans la constitution des amines, on désigne ces composés sous le nom de monamines, de diamines ou de triamines :



On désigne les amines sous le nom de primaires, de secondaires ou de tertiaires, suivant qu'elles renferment 1, 2 ou 3 groupes alcooliques :



Les mieux connues d'entre ces combinaisons sont les monamines, que l'on obtient en chauffant en vase clos, à la température de 100°, de l'ammoniaque alcoolique avec les iodures des radicaux alcooliques monoatomiques :



Les monamines ainsi obtenues forment des sels avec l'acide iodhydrique; on les isole en les soumettant à la distillation avec de l'hydrate potassique. Le produit obtenu renferme souvent un mélange des trois monamines.

Les monamines montrent une grande ressemblance avec l'ammoniaque, qu'elles surpassent même en basicité; elles s'en distinguent en ce que leurs vapeurs sont combustibles. Ainsi que l'ammoniaque, elles s'unissent aux acides par addition sans mettre de l'eau en liberté; mais les sels qu'elles forment, à l'inverse des sels ammoniacaux, sont généralement solubles dans l'alcool. Les chlorhydrates des amines peuvent, comme le chlorure ammoniacal, former des sels doubles cristallisables avec les chlorures de platine, d'or et de mercure, par exemple : $[(\text{N H}^3 \text{C H}^3) \text{H Cl}]^2 + \text{Pt Cl}^4$. Avec le sulfate aluminique, les monamines donnent des aluns semblables, comme constitution et comme forme cristalline, aux aluns ordinaires.

Les monamines les moins riches en carbone sont des gaz incolores, très alcalins, d'une odeur ammoniacale; les termes les plus riches en carbone sont liquides et moins solubles dans l'eau. La solution aqueuse des monamines se comporte, en présence des sels métalliques, comme la solution aqueuse d'ammoniaque.

On donne aussi aux monamines primaires le nom d'amides, ou alkylamides, parce qu'elles renferment le groupe amide : NH^2 . Les monamines secondaires se nomment aussi imides ou dialkylimides; elles renferment le groupe imidé : NH ; enfin, les monamines tertiaires prennent aussi le nom de nitriles ou trialkylnitriles.

Méthylamine : NH^2CH^3 . Elle existe à l'état libre dans l'huile de goudron de houille, dans l'huile animale; elle existe à l'état de sel dans les *Mercurialis annua* et *perennis* (mercurialine). Elle se produit par distillation sèche de différents alcaloïdes avec la potasse solide (cafféine, théobromine, codéine, morphine), ainsi que lorsqu'on fait réagir l'hydrogène naissant sur l'acide cyanhydrique.

La méthylamine est un gaz incolore, d'une odeur d'ammoniaque et de hareng; elle devient liquide un peu au-dessous de 0° ; c'est le gaz le plus soluble dans l'eau : 1 vol. d'eau à 12° dissout 1150 vol. de méthylamine.

Triméthylamine, $\text{N}(\text{CH}^3)^3$.

Elle était autrefois confondue avec la propylamine : $\text{NH}^2\text{C}^3\text{H}^7$. On la rencontre à l'état libre dans la saumure du hareng, dans le *Chenopodium vulvaria*, dans les fleurs du *Crategus oxyacantha*, dans l'huile animale, etc. A l'état combiné, elle existe dans les fleurs de camomille, d'arnica, dans beaucoup de *Chenopodium*, dans le houblon, le seigle ergoté, les mélasses de betterave, l'urine, etc.

La triméthylamine se produit pendant la putréfaction de la levure et de la farine, lorsqu'on soumet à la distillation sèche les mélasses de betterave, lorsqu'on fait réagir l'hydrate potassique sur la narcotine et la codéine.

Préparation. — On traite la saumure de hareng par un lait de chaux, jusqu'à réaction fortement alcaline, puis on soumet le mélange à la distillation; la cornue doit être munie d'un réfrigérant. On distille jusqu'à ce que le produit qui passe, ne dégage plus d'odeur de hareng et ne possède plus de réaction alcaline. On neutralise le liquide distillé par l'acide chlorhydrique, puis on l'évapore à siccité; le résidu se compose essentiellement de chlorure ammonique et de chlorure de triméthylamine. On extrait ce résidu par l'alcool concentré et froid, qui ne dissout que très peu de chlorure ammonique; on répète l'évaporation à siccité et l'évaporation par l'alcool; enfin, on soumet à la distillation le chlorure de triméthylamine obtenu, après l'avoir additionné de 1 p. de soude caustique et de 4 p. d'eau.

On recueille le gaz sous le mercure, après l'avoir desséché sur de la chaux caustique ou bien, plus généralement, on le reçoit dans un peu d'eau distillée.

Propriétés. — La triméthylamine est un gaz incolore, d'une réaction alcaline, d'une odeur de hareng, facilement soluble dans l'eau, et qui,

à basse température, se condense en un liquide entrant en ébullition à $+9,3^{\circ}$. Son isomère, la propylamine, n'entre en ébullition qu'à 49° .

On a parfois employé en médecine une solution à 10 %, de triméthylamine. Cette solution possède à 15° une pes. spéc. de 0,975.

COMBINAISONS DU CYANOGENÈ.

On donne ce nom à des combinaisons renfermant le radical monoatomique : CN (cyanogène), qui n'existe pas à l'état de liberté. Dans ses affinités, ce radical possède une certaine ressemblance avec les corps halogènes; ainsi il se combine à l'hydrogène pour former un acide analogue aux acides halogénés, et il s'unit directement aux métaux, pour former des sels, également analogues aux sels haloïdes.

Le radical cyanogène peut se présenter dans les combinaisons sous deux modifications isomériques, suivant que l'élément ou le radical qu'il renferme, est uni à l'atome de carbone ou à l'atome d'azote :

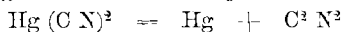


Le premier de ces radicaux : $\text{C} \equiv \text{N}$, cyanogène proprement dit ou carbonitrile, est de beaucoup le plus commun dans les combinaisons cyanurées. Le second radical : $\text{N} \equiv \text{C}$, isocyanogène ou pseudocyanogène, ne se rencontre que dans quelques combinaisons organiques.

Dicyanogène. Cyanogène, $\text{C}^2 \text{N}^2$ ou $\text{NC}-\text{CN}$.

Le cyanogène a été découvert en 1815 par Gay-Lussac. C'est un gaz incolore, d'une odeur forte, particulière, d'une pes. spéc. de 1,806 par rapport à l'air et que l'on peut condenser à -25° en un liquide d'une pes. spéc. de 0,866. L'eau en dissout 4—5 fois son vol.; l'alcool, 23 fois son vol. A la longue, les solutions du cyanogène se colorent et déposent des flocons bruns, du soi-disant acide azulmique (Pelouze) : $\text{C}^1 \text{H}^3 \text{N}^2 \text{O}$ (?), et la liqueur renferme de l'acide cyanhydrique, du carbonate et du formiate ammonique, de l'urée et surtout de l'oxalate ammonique; en présence d'une très petite quantité d'aldéhyde, il ne se forme que de l'oxamide.

On prépare le cyanogène en chauffant le cyanure de mercure :



Dans cette préparation, une partie du cyanogène reste dans la cornue sous forme d'une masse noir brun, poreuse : le paracyanogène $(\text{C}^2 \text{N}^2)^n$, polymère du cyanogène.

Acide cyanhydrique, HCN ou H—C≡N.

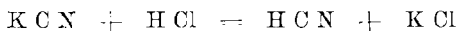
Acide prussique.

Acidum hydrocyanicum.

Historique. — L'acide cyanhydrique a été découvert, en 1782, par Scheele et préparé à l'état anhydre par Gay-Lussac, en 1811.

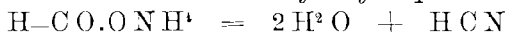
État naturel. — L'acide cyanhydrique n'existe pas à l'état de liberté dans la nature, mais un assez grand nombre de plantes renferment un glucoside particulier, l'amygdaline, qui, sous l'influence d'un ferment et de l'eau, donne de l'acide cyanhydrique; les amandes amères, les feuilles du laurier-cerise, les graines des fruits à noyaux, les graines de lin (Jorissen), etc., dégagent de l'acide cyanhydrique, lorsqu'on les place en digestion dans l'eau.

Préparation. — On obtient l'acide cyanhydrique en distillant le cyanure potassique avec un acide minéral :



ou bien encore, en distillant le ferrocyanure potassique (10 p.) avec de l'acide sulfurique dilué (7 p. d'acide sulfurique et 30—40 p. d'eau). Le ballon dans lequel s'opère la distillation doit être suivi d'un réfrigérant, et le tube de dégagement doit plonger dans un peu d'eau. Si l'on voulait obtenir l'acide entièrement anhydre, on condenserait les vapeurs au moyen d'un mélange réfrigérant, après les avoir desséchées en les faisant passer à travers un tube à chlorure calcique. Les vapeurs d'acide cyanhydrique étant excessivement toxiques, on ne prépare généralement que des solutions aqueuses, plus ou moins concentrées de cet acide. En tous cas, cette préparation doit s'accomplir sous une hotte bien ventilée.

Propriétés. — L'acide cyanhydrique pur est un liquide incolore, mobile, entrant en ébullition à 26,5°, se solidifiant à —15° en une masse fibro-cristalline. Sa pes. spéc. est de 0,697 à 18°. Il possède une odeur d'amandes amères et une réaction faiblement acide. Il est soluble en toute proportion dans l'eau et dans l'alcool; il est également soluble dans l'éther. Ses solutions, qui portent d'ordinaire le nom d'acide cyanhydrique, sont, comme l'acide pur, excessivement vénéneuses. A la longue, la solution aqueuse d'acide cyanhydrique se décompose, en précipitant des flocons bruns, et la liqueur renferme du formiate ammonique. Inversement, lorsqu'on chauffe ce dernier sel, il se dédouble en eau et en acide cyanhydrique :



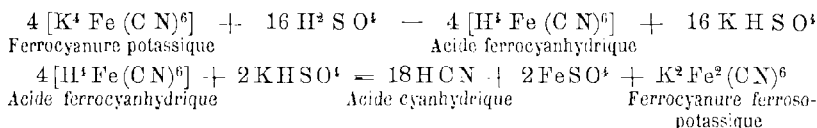
Une petite addition d'acide minéral aide à la conservation de l'acide cyanhydrique; au contraire, lorsqu'on le chauffe avec les bases, il se transforme rapidement en formiate ammonique. L'hydrogène naissant donne de l'acide cyanhydrique et de la méthylamine; les acides halogénés anhydres s'unissent par addition à l'acide cyanhydrique gazeux, en donnant des composés cristallins.

Acide cyanhydrique officinal.

L'acide cyanhydrique officinal est une solution d'acide cyanhydrique, variant de concentration avec les différentes pharmacopées. La solution du codex français est relativement très concentrée et renferme 10 % d'acide cyanhydrique anhydre. L'ancienne pharmacopée prussienne possédait une solution à 2 %; la pharmacopée belge (1885) possède comme acide médicinal une solution alcoolique renfermant 2,5 % d'acide cyanhydrique anhydre.

Pour obtenir cette dernière solution, on distille au bain-marie, dans un appareil disposé comme celui que nous avons décrit ci-dessus, 2 p. de ferrocyanure potassique pulvérisé avec un mélange refroidi de 6 p. d'eau, de 12 p. d'alcool à 90 % et de 2 p. d'acide sulfurique concentré. On recueille 12—13 p. de liquide distillé, que l'on étend d'alcool à 90 % jusqu'à ce qu'il possède la concentration exigée.

Lorsqu'on fait le mélange ci-dessus dans le ballon à distillation, le contenu de ce dernier se transforme en une masse blanche, cristalline, d'acide ferrocyanhydrique, qui ne dégage de l'acide cyanhydrique que lorsqu'on la chauffe. La quantité d'acide cyanhydrique recueillie n'est que des $\frac{3}{4}$, environ du rendement théorique. Suivant Schmidt, les phénomènes pourraient s'expliquer par les formules suivantes :

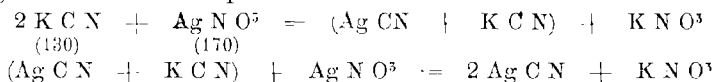


Le ferrocyanure ferroso-potassique que l'on obtient comme résidu de la distillation, est une masse blanche, qui, au contact de l'air, prend rapidement une coloration bleu foncé, en formant probablement un composé analogue au bleu de Prusse.

Comme la solution d'acide cyanhydrique est rarement employée et se décompose rapidement, on peut la préparer *ex tempore* de la façon suivante :

On dissout 2 g. de cyanure potassique pur dans 33 g. d'alcool à 70 %, puis on ajoute 4,8 g. d'acide tartrique en poudre fine; on agite fortement, on laisse reposer pendant 1 heure dans un endroit frais et à l'abri de la lumière, puis on filtre au verre filé. Il se forme du bitartrate potassique, insoluble dans l'alcool, et l'acide cyanhydrique mis en liberté reste en solution.

Dosage de l'acide cyanhydrique. On dose volumétriquement l'acide cyanhydrique d'après le procédé de Liebig. Ce procédé est basé sur la propriété que possède le cyanure potassique de donner lieu, lorsqu'on le traite par le nitrate d'argent, à la formation d'un cyanure double d'argent et de potassium, qui est soluble dans l'eau; si donc, on fait réagir 2 molécules de cyanure potassique sur 1 molécule de nitrate d'argent, la liqueur reste limpide; toutefois, le plus léger excès de nitrate d'argent donne un précipité de cyanure d'argent en troublant la liqueur :



Si l'on ajoute au cyanure potassique une trace de chlorure sodique, il ne se forme de précipité de chlorure d'argent que lorsque tout le cyanure potassique a été transformé en cyanure double, par le nitrate d'argent. Pour opérer le dosage, on procède comme suit :

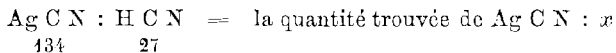
On place dans un vase de Berlin 10 c.c. de la solution d'acide cyanhydrique, et l'on y ajoute quelques gouttes d'une solution concentrée de potasse caustique (jusqu'à réaction alcaline), et une trace de chlorure sodique; on ajoute encore 5 c.c. d'alcool, de façon que la liqueur paraisse entièrement limpide; puis on fait arriver, goutte à goutte, d'une burette graduée, une solution normale décime de nitrate d'argent, jusqu'à ce que l'on obtienne un léger trouble blanchâtre, persistant après agitation. Le nombre de c.c. employés de la solution de nitrate d'argent, multiplié par 0,0054, donne la quantité d'acide cyanhydrique contenue dans les 10 c.c. de solution soumis à l'essai. En effet, d'après les formules ci-dessus, 170 de nitrate d'argent répondent à 130 de cyanure potassique ou à 54 (2HCN) d'acide cyanhydrique :

17g. AgNO³ ou 1000 c.c. de solution normale-décime répondent à 5,4 g. d'acide cyanhydrique;

Et 1 c.c. de solution argentique (contenant 0,017 g. AgNO³) répondra à 0,0054 g. d'acide cyanhydrique.

La solution d'acide cyanhydrique de la pharmacopée belge renfermant 2,5 g. % d'acide, 10 c.c. de cette solution en renfermeront 0,25 g., et pour les neutraliser, on devra employer 46,3 c.c. (0,25 : 0,0054) de solution normale décime de nitrate d'argent.

On peut aussi doser l'acide cyanhydrique par pesée, en neutralisant la solution qui le renferme, par de l'ammoniaque exempt de chlore, puis en y ajoutant un excès de nitrate d'argent et de l'acide nitrique, jusqu'à réaction acide. On recueille le précipité sur un filtre taré, on le lave et on le dessèche à 100°, jusqu'à pesanté constante :



La pharmacopée germanique dose l'acide cyanhydrique (dans l'eau d'amandes amères) d'après le procédé de Pappenheim, qui est le suivant :

On dilue 27 g. de solution cyanhydrique de 2 fois leur vol. d'eau, puis on ajoute une quantité suffisante d'un lait de magnésie calcinée (1 p. de magnésie et 7 p. d'eau bouillante), pour obtenir une solution trouble, on agite un certain nombre de fois pendant quelques minutes, puis on ajoute 4-5 gouttes de solution de chromate potassique. On agite de nouveau, on place le vase dans lequel se fait le titrage sur une feuille de papier blanc, puis on fait arriver goutte à goutte la solution normale décime de nitrate d'argent, jusqu'à ce que le mélange prenne une coloration rouge, qui ne disparaisse pas par l'agitation. Le nombre de c.c. employés de la solution de nitrate d'argent, multiplié par 0,01, donne en %, le contenu en acide cyanhydrique :



Dans cette réaction, 2 mol. ou 54 d'acide cyanhydrique correspondant à 1 mol. de Mg(CN)², répondent à 2 mol. (ou 340) de nitrate d'argent; ou 1 mol. d'acide correspond à 1 mol. de nitrate; ou encore, 27 d'acide cyanhydrique répondent à 170 de nitrate d'argent.

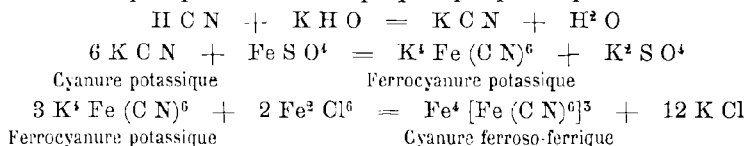
La solution normale décime de nitrate d'argent renferme non pas 170 g. de nitrate d'argent par litre, mais 17 g. de ce sel; pour précipiter 27 g. d'acide cyanhydrique, il faudrait donc employer 10 litres ou 10000 c.c. de cette solution.

Si la solution d'acide cyanhydrique ne renferme que $\frac{1}{100}$ (ou 1 %) de cet acide, 27 g. de cette solution réclameront exactement la 100^e partie des 10 litres de solution argentique ou 100 c.c. de cette dernière solution. Par conséquent, on obtiendra en %, la quantité exacte d'acide cyanhydrique, en divisant par 100 le nombre employé de c.c. de liqueur argentique, ou en d'autres termes, en multipliant ce nombre par 0,01.

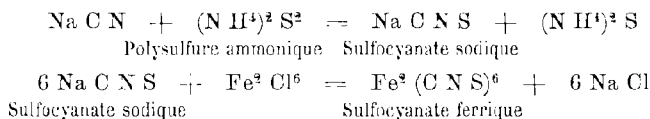
Ces dosages s'appliquent aussi bien à l'eau d'amandes amères et à l'eau de laurier-cerise qu'à l'acide cyanhydrique.

Usages de l'acide cyanhydrique. — On l'emploie rarement comme calmant et comme antiphlogistique.

Caractères de l'acide cyanhydrique et des cyanures. — On traite la solution d'acide cyanhydrique ou de cyanure par l'hydrate potassique, jusqu'à réaction fortement alcaline, puis on ajoute une petite quantité de solution de sulfate ferreux, et l'on abandonne quelque temps en digestion; on ajoute alors quelques gouttes de solution de chlorure ferrique et un fort excès d'acide chlorhydrique; il se forme un précipité de bleu de Prusse ou cyanure ferroso-ferrique. En présence de traces d'acide cyanhydrique, la coloration de la liqueur est verdâtre et le précipité ne se forme qu'après quelque temps :



La solution cyanhydrique, neutralisée par la soude, est évaporée à siccité au bain-marie avec quelques gouttes de sulfure ammonique jaune; on reprend le résidu par l'eau, on acidule la solution par l'acide chlorhydrique, puis on y ajoute quelques gouttes de solution de chlorure ferrique; il se produit une coloration rouge sang de rhodanure (sulfocyanate) ferrique :



La solution cyanhydrique, rendue alcaline par l'hydrate potassique, donne, lorsqu'on la chauffe avec quelques gouttes de solution aqueuse d'acide picrique, une coloration rouge intense, due à la formation d'isopurpurate potassique : $(\text{C}^6\text{H}^4\text{KN}^3\text{O}^6)$.

La solution cyanhydrique diluée, traitée par une solution d'acétate cuivrique (1 : 10), puis par 1 vol. de solution d'acide sulfureux, agitée, enfin neutralisée presque complètement par l'ammoniaque, donne un précipité blanc de cyanure cuivreux : $\text{Cu}^2(\text{CN})^2$.

La solution aqueuse diluée d'acide cyanhydrique, additionnée d'un mélange par parties égales de teinture de résine de gayac (1 : 100) et de solution de sulfate cuivrique (1 : 400), de telle façon que les 2 couches se superposent, montre un anneau bleu à la surface de contact.

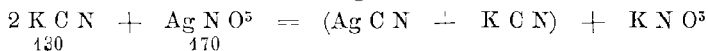
Toxicologie. Pour déceler l'acide cyanhydrique dans une substance, on divise cette dernière, on la délaie au moyen d'eau et on l'acidule par l'acide tartrique. Le mélange est ensuite introduit dans un appareil distillatoire muni d'un réfrigérant, et soumis à la distillation. La plus grande partie de l'acide cyanhydrique se trouve dans les premières portions du liquide distillé. A moins que les quantités d'acide cyanhydrique ne soient trop minimes, le liquide recueilli possède déjà l'odeur caractéristique d'amandes amères; ce liquide est soumis aux différentes réactions que nous avons indiquées ci-dessus. Les vapeurs qu'il dégage, bleussent un papier imbibé de teinture de gayac et mouillé ensuite de solution (1 : 400) de sulfate cuivrique. Elles colorent en bleu foncé un papier imbibé de solution iodurée d'empois d'amidon et que l'on a également mouillé d'une solution de sulfate de cuivre. Ces deux réactions reposent sur la propriété que possède l'acide cyanhydrique d'ozonifier l'air, surtout en présence du sulfate cuivrique.

Le cyanure mercurique n'est pas décomposé par les acides faibles. Si l'on soupçonnait sa présence, on extrairait la substance par l'eau bouillante, ou

Essai. — Les altérations les plus fréquentes du cyanure potassique sont : le carbonate ammonique, le chlorure potassique, le cyanate, le formiate, le ferrocyanure, le sulfocyanure, le silicate potassique, le sodium, l'ammonium, l'eau, etc. En général, il suffira de doser le contenu du produit en cyanure potassique. On reconnaîtra le ferrocyanure de la façon suivante : On sursature la solution du produit par l'acide chlorhydrique. Il se produit ordinairement un dégagement d'anhydride carbonique provenant d'un contenu en carbonate. Ce dégagement doit être peu important. On ajoute ensuite une goutte de chlorure ferrique; une coloration bleue indiquera la présence du ferrocyanure; une coloration rouge, celle du sulfocyanure.

5 g. de cyanure sont traités par 65 c.c. d'alcool à 70%. Le cyanure potassique se dissout à la température de 25—30°; le carbonate, le sulfate, le ferrocyanure, le cyanate, insolubles, se rassemblent au fond du liquide.

On dose le contenu du produit en cyanure de la façon indiquée à l'article : acide cyanhydrique, au moyen de la solution normale-décime de nitrate argentique, en ajoutant un grain de chlorure sodique pour marquer la fin de la réaction. On dessèche fortement 1 g. de cyanure potassique et on le dissout dans 100 c.c. d'eau. On agite et l'on prélève 10 c.c. de liquide, que l'on titre par la solution normale-décime de nitrate d'argent :



Lorsque la réaction est accomplie suivant la formule ci-dessus, il se forme un trouble de chlorure d'argent.

170 p. de AgNO³ répondant à 130 p. de KCN, 17 g. de AgNO³, ou un litre de liqueur normale-décime, répondront à 13 g. de KCN et 0,017 g. de AgNO³ ou 1 c.c. de liqueur répondront à 0,013 g. de KCN.

Par conséquent, si le cyanure potassique était absolument pur, nous devrions employer, pour doser les 10 c.c. de liqueur que nous avons prélevés (renfermant 0,1 g. de KCN), 7,7 c.c. environ de solution normale-décime de nitrate d'argent. En effet :

$$0,013 : 1 \text{ c.c.} = 0,1 : 7,692 \text{ c.c.}$$

Chaque % de cyanure potassique en moins sera représenté par une fraction de 0,07692 c.c. employé en moins, de la solution argentique normale décime. Ainsi, un cyanure à 90 % exigera 6,933 c.c. environ (7,692—0,7692) de solution argentique.

La pharmacopée belge (1885) exige que 0,1 g. de cyanure potassique précipite 7,6 c.c. de solution normale décime de nitrate argentique; ce qui répond à un contenu en cyanure KCN, de 98,8 % environ.

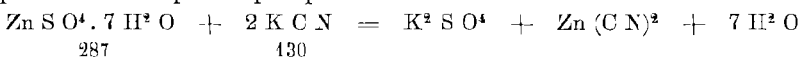
Pour diminuer les causes d'erreur, on peut employer 20, 30 ou 50 c.c. de la liqueur préparée au moyen de 1 g. de cyanure potassique; on opère ainsi le titrage sur 0,2 g.—0,3 g. ou 0,5 g. du produit.

Usages. — On emploie le cyanure potassique en remplacement de l'acide cyanhydrique, comme sédatif et antispasmodique. Son emploi exige les plus grandes précautions. Une dose de 0,3 g. introduite dans le tube digestif d'un adulte, suffit pour causer la mort. Une dose beaucoup moins considérable absorbée par une blessure peut produire le même effet. Antidote : 1 g. de sulfate cuivrique en solution, qui sert en même temps de vomitif.

Cyanure zincique, $\text{Zn}(\text{CN})^2$.*Zincum cyanatum.*

Préparation. — 10 p. d'acétate de zinc cristallisé sont dissoutes dans 100 p. d'eau distillée. On fait passer dans la solution froide ainsi obtenue un courant d'acide cyanhydrique préparé par distillation d'un mélange de 13,5 p. de ferrocyanure potassique dans 30 p. d'eau, et de 7 p. d'acide sulfurique concentré, dilués de leur poids d'eau. Le précipité est rassemblé sur un filtre, lavé au moyen d'eau distillée, pressé entre des feuilles de papier à filtrer, puis desséché rapidement à la température de 30°.

Le codex français prépare le cyanure de zinc en précipitant une solution de sulfate de zinc (1:10) par une solution de cyanure potassique ajoutée jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité :



Il faut éviter d'employer un excès de cyanure potassique, qui forme avec le cyanure de zinc précipité un sel double facilement soluble. Enfin, lorsque le cyanure potassique renferme du carbonate, ce qui est presque toujours le cas, il se précipite de l'hydrocarbonate de zinc, qui reste mélangé au cyanure. Lorsque l'on prépare le cyanure de zinc par ce dernier procédé, il est nécessaire de laver le produit obtenu, au moyen d'acide acétique dilué, qui enlève l'hydrocarbonate de zinc.

Propriétés. — Le cyanure de zinc forme une poudre amorphe, légère, blanche, presque inodore et presque insipide, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, soluble dans les acides forts avec dégagement d'acide cyanhydrique, soluble également dans l'ammoniaque. Lorsqu'on l'incinère, il laisse un résidu d'oxyde de zinc, qui, repris par l'acide chlorhydrique et additionné de ferrocyanure potassique, ne doit pas donner de précipité bleu. Cette réaction et la solubilité dans l'ammoniaque, distinguent le cyanure de zinc du ferrocyanure de zinc, composé beaucoup moins actif, parfois ordonné à l'intérieur et avec lequel le cyanure ne doit pas être confondu.

Essai. — Le cyanure de zinc doit se dissoudre entièrement dans l'acide chlorhydrique dilué et dans l'ammoniaque — absence de ferrocyanure de zinc —. La solution chlorhydrique obtenue est soumise aux mêmes essais que la solution de chlorure zincique (voyez p. 294).

Usages. — On emploie le cyanure de zinc dans différentes maladies nerveuses, à la dose maxima de 0,03 g. On l'a préconisé également contre le rhumatisme.

Cyanure mercurique, $\text{Hg}(\text{CN})^2$.*Hydrargyrum cyanatum, hydrargyrum hydrocyanicum.*

Le cyanure mercurique cristallise en prismes quadrilatéraux, blancs, plus ou moins transparents, inodores, d'une saveur âcre métallique; il est soluble dans 12,5 p. d'eau froide, dans 3 p. d'eau bouillante, dans 14,5 p. d'alcool froid et dans 5 p. d'alcool chaud.

peu soluble dans l'éther. Les acides nitrique et sulfurique, les alcalis et les carbonates alcalins sont sans action sur lui; l'acide chlorhydrique, le sulfide hydrique, le décomposent en dégageant de l'acide cyanhydrique.

Préparation. — On obtient le cyanure mercurique en agitant fortement une solution d'acide cyanhydrique avec de l'oxyde mercurique, jusqu'à ce que toute odeur d'acide cyanhydrique ait disparu, en filtrant, en évaporant et en faisant cristalliser; ou bien, plus commodément, en plaçant en digestion pendant quelques heures, avec 10 p. d'eau, un mélange de 4 p. de bleu de Prusse et de 2 p. d'oxyde mercurique. On chauffe ensuite à l'ébullition, puis on filtre et l'on évapore le liquide filtré à cristallisation. La liqueur perd sa couleur bleue et devient brune par suite de la formation d'hydrate ferrique.

Essai. — Le cyanure mercurique doit se volatiliser complètement sur la lame de platine et fournir avec l'eau une solution d'une réaction neutre; sa solution (1:20) acidulée par l'acide nitrique. On chauffe ensuite à l'ébullition, puis on filtre et l'on évapore le liquide filtré à cristallisation. La liqueur perd sa couleur bleue et devient brune par suite de la formation d'hydrate ferrique.

Usages. — On emploie le cyanure mercurique aux mêmes usages que le chlorure. La pharmacopée germanique fixe la dose maxima à 0,03 g. en une fois; en un jour: 0,1 g.

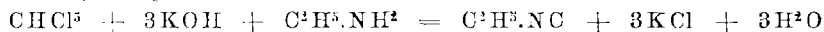
Nitriles.

On donne ce nom aux cyanures des radicaux alcooliques monoatomiques. On connaît deux séries isomères de nitriles; dans l'une, le radical alcoolique qui entre dans la composition du nitrile est uni à l'atome de carbone du groupe cyanuré (nitriles normaux); dans l'autre, ce radical est uni à l'atome d'azote du même groupe (isonitriles):



Les combinaisons connues sous le nom de fulminates (fulminates d'argent, de mercure) sont des dérivés de l'acétonitrile. On peut les considérer comme de l'acétonitrile: $\text{C}^2\text{H}^5\text{—CN}$, dans lequel un atome d'hydrogène a été remplacé par le groupe NO^2 , et les deux autres atomes par de l'argent: $\text{C Ag}^2(\text{NO}^2)\text{—CN}$, ou par du mercure: $\text{C Hg}(\text{NO}^2)\text{—CN}$.

On obtient les isonitriles soit en faisant réagir le cyanure d'argent sur les iodures des radicaux alcooliques, soit, ainsi que l'a indiqué Hoffmann, en chauffant un mélange de chloroforme et d'une amine primaire avec une solution alcoolique de potasse:



Les isonitriles ont une odeur repoussante.

Acide ferrocyanhydrique: $\text{H}^4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Il forme des cristaux foliacés, incolores, inodores, d'une saveur fortement acide, solubles dans l'eau et l'alcool, peu solubles dans l'éther. C'est un acide tétrabasique faible; lorsqu'on chauffe sa solution aqueuse ou qu'on l'abandonne à l'air, elle dégage de l'acide cyanhydrique et se colore en bleu.

On l'obtient en traitant, à l'abri de l'air, une solution aqueuse froide de ferro-

cyanure potassique (1 : 5), par de l'acide chlorhydrique concentré; on agite la liqueur avec de l'éther pour favoriser la précipitation.

Acide ferricyanhydrique : $H^3 Fe(CN)^6$. Il se présente sous forme d'aiguilles cristallines brunes. On le prépare en traitant à froid une solution de ferrocyanure potassique par de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique dilué.

Ferrocyanure potassique, $K^4 Fe(CN)^6 \cdot 3 H^2 O$.

Cyanure ferroso-potassique, prussiate jaune de potassium.

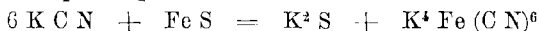
Kalium ferrocyanatum, ferrokalium cyanatum.

Préparation. — On obtient industriellement le ferrocyanure potassique en chauffant des substances organiques azotées (ou le charbon obtenu comme résidu de leur distillation) avec du carbonate potassique brut et de la limaille de fer. Les matières premières employées à cet usage sont la corne, le cuir, la laine, les viandes de mauvaise qualité, etc. On chauffe ces substances dans des chaudières en fonte; elles dégagent de l'ammoniaque et du carbonate ammonique que l'on recueille. Le charbon retient une partie de l'azote; on le mélange de carbonate potassique brut et de fer et on le chauffe fortement dans des fours à moufle. La masse est ensuite épuisée par l'eau bouillante; on la fait cristalliser au besoin plusieurs fois.

Le produit fondu ne contient pas encore de ferrocyanure; il renferme du cyanure potassique :



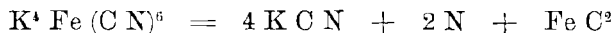
et du sulfure de fer qui a pris naissance par la réaction simultanée du charbon et du fer sur les sulfates que renferme la potasse brute et sur les combinaisons sulfurées du charbon animal. Par le lessivage, il se forme du sulfure potassique et du ferrocyanure potassique :



La solution renferme, en outre, des quantités plus ou moins grandes de cyanure, de sulfocyanure, de cyanate, de sulfure potassique, de sulfure de fer, de carbonate potassique en excès avec ses altérations, etc.

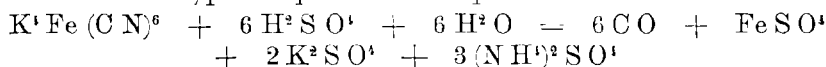
On obtient aussi le ferrocyanure potassique en opérant comme pour préparer le cyanure potassique (voyez ci-dessus), mais sans ajouter de fer. On reprend par l'eau et l'on ajoute à la liqueur du carbonate ferreux récemment précipité.

Propriétés. — Le ferrocyanure potassique forme de grands cristaux jaune citron ou jaune orangé, appartenant au système quadratique. Ces cristaux possèdent une tendance remarquable à se cliver. Pcs. spéc. 1,86. Il renferme 3 molécules d'eau, qu'il perd à 100° en se transformant en une poudre blanche; lorsqu'on le chauffe plus fortement, il se décompose en cyanure potassique, en carbure de fer et en azote :



Le ferrocyanure potassique est soluble dans 4 p. d'eau froide et dans 2 p. d'eau bouillante; il donne une solution jaune, d'une saveur saline, douceâtre, neutre aux papiers réactifs. Il est insoluble dans l'alcool. Il n'est pas vénéneux. Les acides minéraux forts en isolent l'acide ferrocyanhydrique : $H^4 Fe(CN)^6$, qui peut cristalliser en pail-

lettes incolores. L'acide sulfurique concentré le décompose complètement à chaud, en dégageant de l'oxyde de carbone et en formant des sulfates ferreux, potassique et ammonique :



L'acide nitrique de concentration moyenne transforme le ferrocyanure en nitroprussiate potassique : $\text{K}^2\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})^5$. L'acide nitrique concentré le décompose en dégageant du cyanogène, de l'azote et en formant un peu d'acide oxalique. Le chlore, le brome et différents autres oxydants le transforment en ferricyanure potassique. Traitée par une solution de sel ferreux, la solution de ferrocyanure potassique donne (en l'absence du contact de l'air) un précipité blanc, qui se compose des deux sels suivants : $\text{K}^2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})^6]$ et $\text{Fe}^2[\text{Fe}(\text{CN})^6]$. Au contact de l'air, ces derniers se colorent rapidement en bleu.

Essai. — On a rencontré le ferrocyanure potassique altéré par des cristaux de bicarbonate potassique, colorés en jaune par le ferrocyanure. On recueille les petits cristaux et on les traite par l'acide sulfurique étendu; il ne doit pas se produire d'effervescence.

Le sulfate potassique est décelé par la solution de chlorure barytique.

Pour déceler une altération par le chlorure potassique, on fait déflager, dans un creuset en porcelaine, un mélange, par parties égales, de ferrocyanure et de nitrate potassique exempt de chlore. Le résidu de la déflagration, repris par l'eau, filtré et acidulé d'acide nitrique, ne doit pas précipiter par la solution de nitrate d'argent.

Usages. — On a ordonné autrefois le ferrocyanure potassique à la dose de 0,5—1 g., plusieurs fois par jour, comme diurétique léger; il n'est pas vénéneux et peut servir de contre-poison aux sels de cuivre. Il est employé comme réactif.

Ferrocyanure de zinc, *Zincum ferrocyanatum* : $\text{Zn}^2\text{Fe}(\text{CN})^6 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$. Poudre blanche, incolore, inodore, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, beaucoup moins vénéneuse que le cyanure de zinc. On le prépare en traitant une solution de 60 g. de ferrocyanure potassique dans 600 g. d'eau, par une solution de 80 g. de sulfate zincique cristallisé dans 1800 g. d'eau distillée. Après quelques heures, le précipité est recueilli et lavé au moyen d'eau distillée, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne précipite plus par le chlorure barytique; il est ensuite séché à une température très modérée et réduit en poudre.

L'acide chlorhydrique dilué et froid ne doit pas en dégager d'acide cyanhydrique — absence de cyanure de zinc — et la solution chlorhydrique filtrée ne doit pas précipiter par la solution de chlorure barytique — absence de sulfates —.

Ferricyanure potassique, $K^3 Fe(CN)^6$.

Cyanure ferrico-potassique, prussiate rouge de potassium.

Kalium ferricyanatum, ferrikalium cyanatum.

Préparation. — On obtient le ferricyanure potassique en faisant passer un courant de chlore dans une solution aqueuse froide de ferrocyanure potassique jusqu'à ce que la liqueur, traitée par le chlorure ferrique, se colore en brun et non plus en bleu.

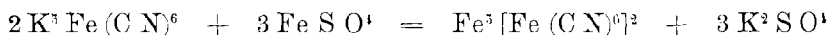


La solution est rapidement concentrée et placée à cristalliser. Les premiers cristaux sont recueillis; le chlorure potassique reste en solution. On purifie le ferricyanure par des cristallisations successives.

Au lieu du chlore, on peut employer le brome (19 à 20 g. de brome pour 100 g. de ferrocyanure). On recueille du bromure potassique comme produit accessoire.

Propriétés. — Le ferricyanure potassique cristallise en prismes rhombiques, rouge rubis foncé, anhydres, dont la pes. spéc. est de 1,85. Il est soluble dans 2 1/2 p. d'eau froide, dans 1 1/2 p. d'eau bouillante; il est insoluble dans l'alcool. Sa solution aqueuse s'altère, surtout à la lumière, en formant du ferrocyanure et en précipitant une poudre bleue. Différents métaux réduisent le sel à l'état ferreux. En solution alcaline, le ferricyanure constitue un oxydant énergique.

L'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique dilué, ajoutés à la solution froide, mettent en liberté l'acide ferricyanhydrique : $H^3 Fe(CN)^6$, qui cristallise en aiguilles brunes. Avec le concours de la chaleur, ces acides dégagent de l'acide cyanhydrique. Les sels ferreux produisent dans la solution de ferricyanure potassique un précipité bleu, bleu de Turnbull : $Fe^5(CN)^{12}$, très semblable au bleu de Prusse :



Essai. — Le ferricyanure potassique doit former de beaux cristaux, rouge rubis. Sa solution aqueuse (1 : 100) ne doit pas se colorer en bleu par les sels ferriques.

L'essai pour le chlorure potassique s'opère comme nous l'avons indiqué à l'article : ferrocyanure.

Usages. — On emploie surtout le ferricyanure potassique comme réactif, et, dans l'industrie, comme oxydant, pour l'impression des cotonnades. Sa solution doit être conservée à l'abri de la lumière.

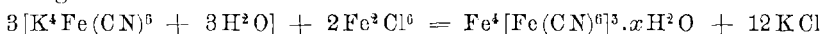
Ferrocyanure ferrique, $Fe^4 [Fe(CN)^6]^5 + x H^2 O$.

Cyanure ferroso-ferrique, bleu de Prusse ou de Berlin.

Ferro-ferricyanatum, ferrum cyanatum, ferrum borussicum.

Il a été découvert accidentellement par Diesbach et Dippel, vers 1704. En 1724, Woodward indiqua son mode de préparation.

Préparation. — On obtient le ferrocyanure ferrique, en ajoutant une solution de ferrocyanure potassique à une solution de chlorure ferrique, employée en léger excès :



Le produit ainsi obtenu renferme un peu d'hydrate potassique, qu'on lui enlève par des lavages répétés avec de l'eau bouillante acidulée d'acide chlorhydrique; on lave finalement au moyen d'eau pure.

Le bleu de Prusse du commerce est ordinairement un mélange de différents cyanures ferroso-ferriques; il renferme aussi des impuretés, telles que : sulfate barytique, craie, sulfate calcaïque, alumine, etc.

On l'obtient souvent industriellement en précipitant une solution de ferrocyanure potassique par le sulfate ferreux. Le précipité blanc de cyanure diferro-potassique qui se forme est lavé rapidement et transformé par le chlore en cyanure ferroso-ferrique. La plus grande partie du produit ainsi obtenu paraît se composer du bleu de Turnbull : $\text{Fe}^5(\text{CN})^{12}$.

Propriétés. — Le ferrocyanure ferrique forme une poudre bleu foncé, ou des masses de même couleur, à reflets cuivrés. Il renferme 20 à 25 % d'eau qu'il abandonne entièrement vers 250°. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et les acides dilués. Fraîchement précipité, ou lorsqu'il a été préalablement traité par l'acide chlorhydrique dilué, il se dissout dans l'acide oxalique et dans le tartrate ammonique en donnant une solution d'un bleu foncé. L'acide sulfurique concentré le dissout sans dégager d'acide cyanhydrique, en formant une masse incolore, analogue à de l'empois, qui reprécipite le bleu de Prusse par addition d'eau. Les hydrates potassique et sodique transforment le ferrocyanure ferrique en hydrate ferrique et en cyanure alcalin.

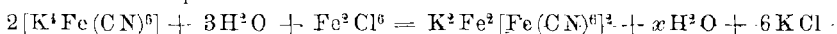
Essai. — On incinère soigneusement le produit; la cendre doit se dissoudre entièrement dans l'acide chlorhydrique (après digestion) en donnant une solution jaune, limpide; — restent insolubles, le sulfate barytique, la silice. — On ajoute à la solution quelques gouttes d'acide nitrique, puis on la fait bouillir et on la divise en 2 parties. La 1^{re} est précipitée par un excès d'ammoniaque et filtrée; elle doit donner une liqueur incolore — absence de cuivre —, qui ne doit pas se troubler par l'addition de carbonate ammonique — absence de métaux terreux —. La 2^e portion, précipitée par un excès de potasse, donne un liquide qui ne doit être modifié ni par le sulfide hydrique — absence de plomb, de zinc —, ni par l'ammoniaque, après neutralisation par l'acide chlorhydrique — absence d'alumine —.

Usages. — On a jadis employé le ferrocyanure ferrique comme fébrifuge et anti-épileptique, à la dose de 0,2—0,4—0,6 g., 3—4 fois par jour. Il sert à préparer le cyanure mercurique et comme matière colorante.

Ferrocyanure ferrico-potassique, $\text{K}^2\text{Fe}^2[\text{Fe}(\text{CN})^6]^2 + x\text{H}^2\text{O}$.

Bleu de Berlin soluble.

On l'obtient en mélangeant 2 mol. de ferrocyanure potassique avec 1 molécule de chlorure ferrique :



On dissout 10 p. de ferrocyanure potassique dans 100 p. d'eau et l'on traite cette solution par une solution de 5 $\frac{1}{2}$ p. de chlorure ferrique dans 100 p. d'eau. Le précipité est lavé à l'alcool et desséché à une température modérée.

Le bleu de Prusse soluble forme une poudre ou une masse bleu foncé ou violet bleu, amorphe. Il se dissout dans l'eau en donnant une solution d'un bleu intense. Il est insoluble dans l'alcool et les solutions salines. Quand on le dessèche à 100° ou 110°, il perd sa solubilité dans l'eau. Il sert à préparer les encres bleues.

Lorsqu'on fait réagir l'acide nitrique ou l'acide nitreux sur le ferro- ou sur le ferricyanure potassique, on obtient un acide de la formule : $H^2Fe(NO)(CN)^5$, acide nitroprussique, dont le sel sodique est employé en analyse comme réactif des sulfures solubles.

Nitroprussiate sodique : $Na^2Fe(NO)(CN)^5 + 2H^2O$. On l'obtient en plaçant en digestion, à une chaleur modérée, un mélange de 1 p. de ferrocyanure potassique avec 2 p. d'acide nitrique concentré et un égal vol. d'eau, jusqu'à ce qu'une portion de la liqueur ne colore plus en bleu une solution de sel ferreux. Après refroidissement, on décante la liqueur du nitrate potassique qui s'est séparé, on la dilue, on la neutralise par le carbonate sodique et on l'évapore à cristallisation. Par le refroidissement, il se forme des cristaux rouges de nitroprussiate sodique en même temps que des cristaux blancs de nitrate potassique que l'on sépare des précédents.

Le nitroprussiate sodique forme des cristaux rhombiques rouge foncé, très solubles dans l'eau froide; sa solution est colorée par les sulfures solubles (et non pas par le sulfide hydrique) en rouge pourpre, passant au violet puis au bleu.

Lorsqu'on introduit du minium dans du cyanure potassique fondu, il se forme du cyanate potassique : $CNOK$, sel de l'acide cyanique : $CNOH$, que l'on obtient assez difficilement à l'état de liberté.

L'acide cyanique se présente sous la forme de 2 isomères, suivant que l'atome de carbone est uni à l'atome d'azote par 3 ou par 2 atomicités.



Il existe deux séries de combinaisons sulfurées, ayant exactement la même constitution que les acides cyaniques, dans lesquelles l'atome d'oxygène de ces derniers est remplacé par un atome de soufre :



L'acide thiocyanique porte encore les noms d'acide rhodanique ou d'acide sulfocyanique.

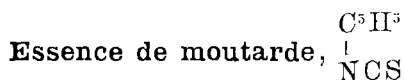
Thiocyanate potassique, rhodanure potassique, sulfocyanure ou sulfocyanate potassique : $CNSK$. On l'obtient en chauffant à fusion tranquille, dans un creuset couvert, un mélange de 46 p. de ferrocyanure potassique anhydre avec 17 p. de carbonate potassique et 32 de soufre. On cesse de chauffer lorsqu'une prise d'essai, dissoute dans l'eau, se colore en rouge pur par un sel ferrique. La masse refroidie est extraite par l'alcool bouillant; on filtre à chaud et l'on fait cristalliser par le refroidissement (Liebig).

Le rhodanure potassique cristallise en prismes ou en aiguilles incolores d'une pes. spéc. de 1,9. Il se dissout dans moins d'un égal poids d'eau, il est soluble aussi dans l'alcool, surtout dans l'alcool chaud. Sa solution traitée par un sel ferrique se colore en rouge intense en formant du rhodanure ferrique; elle n'est pas colorée par les sels ferreux.

L'éther allylique de l'acide rhodanique, le rhodanure d'allyle : $CN.SC^3H^5$, se prépare par la réaction de l'iode d'allyle sur le rhodanure potassique. Il entre en ébullition à 161° ; en même temps, il se transforme en son isomère, l'isothiocyanate d'allyle : $CS.NC^3H^5$, de l'essence de moutarde.

Les éthers de l'acide isothiocyanique sont plus importants au point de vue pharmacologique que les précédents. L'isothiocyanate de butyle : $CSN.CH \begin{matrix} \diagup C^2H^5 \\ \diagdown C^2H^5 \end{matrix}$, se rencontre dans l'essence du *Cochlearia officinalis* (Hoffmann).

L'isothiocyanate d'allyle est le constituant le plus important de l'essence suivante.

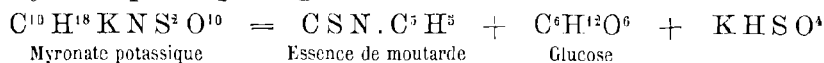


Isothiocyanate d'allyle.

Oleum sinapis ethereum.

L'isothiocyanate allylique compose presque entièrement l'essence retirée de la moutarde noire (*Sinapis nigra*) et celle du *S. juncea*; mélangé au sulfure diallylique : $(C^3H^5)_2S$, il se rencontre dans l'essence des racines du *Cochlearia armoracia*, du *Reseda lutea* et *luteola*, dans l'essence des feuilles et des tiges de l'*Alliaria officinalis*, du *Sisymbrium officinale*, du *Raphanus raphanistrum* et d'autres crucifères.

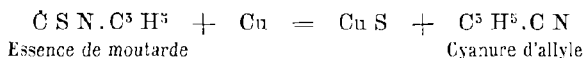
L'isothiocyanate d'allyle n'existe pas comme tel dans les plantes que nous venons d'énumérer; mais ces dernières renferment du myronate potassique (sinigrine) et une substance de la nature des ferments, la myrosine, qui, en présence de l'eau, décompose le myronate potassique en glucose et en essence de moutarde :



Quand l'action se produit à 0° , il se forme en même temps de petites quantités de rhodanure d'allyle : $CN.SC^3H^5$.

Préparation. — On fait macérer, dans une cucurbitte étamée, 1 p. de graines de moutarde pulvérisées et débarrassées de leur huile grasse par expression, avec 4—5 p. d'eau distillée légèrement chauffée; on laisse en contact pendant 12 heures, puis on soumet à la distillation. Le récipient contient deux couches; l'une supérieure, aqueuse, l'autre inférieure, constituée par l'essence; on recueille cette dernière et on la rectifie sur un peu de chlorure calcique fondu, en recueillant les portions qui distillent entre 147° et 149° .

Il faut éviter d'opérer la distillation dans des vases de cuivre, ceux-ci pouvant provoquer la décomposition d'une partie de l'essence de moutarde avec formation de sulfure de cuivre et de cyanure d'allyle :



Artificiellement, on obtient l'essence de moutarde en chauffant dans un ballon, muni d'un réfrigérant ascendant, 10 p. de rhodanure potassique avec 10 p. d'alcool et 17 p. d'iodure d'allyle (Zinin) :



Propriétés. — L'essence de moutarde est incolore ou jaunâtre pâle, d'une saveur brûlante, d'une odeur piquante qui provoque le larmolement; elle produit des pustules sur la peau. Elle entre en ébullition à 148° et possède une pes. spéc. de 1,016—1,022 à 15°. Elle ne se dissout que dans 900 p. d'eau (Fluckiger), mais elle est très soluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone et le chloroforme. A l'air, elle se décompose en se colorant en rouge brun et en précipitant des flocons jaunâtres.

Les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés la décomposent en donnant de l'allylamine : $\text{C}^3 \text{H}^5 . \text{NH}^2$.

Lorsqu'on chauffe l'essence de moutarde avec de l'ammoniaque concentrée, elle perd son odeur et se transforme en thiosinamine :

$\text{CS} \begin{array}{l} \text{NH. C}^3 \text{H}^5 \\ \text{NH}^2 \end{array}$. Ce dernier composé peut être considéré comme de la thio-urée : $\text{CS} \begin{array}{l} \text{NH}^2 \\ \text{NH}^3 \end{array}$, dans laquelle 1 atome d'hydrogène d'un groupe amidé a été remplacé par le groupe allylique : $\text{C}^3 \text{H}^5$.

Essai. — L'essence de moutarde doit se dissoudre dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, en donnant une liqueur limpide. Chauffée au bain-marie dans un verre de montre, elle se volatilise sans laisser de résidu. Elle doit posséder une pes. spéc. de 1,020 environ, à 15°. Une addition de chloroforme ou de sulfure de carbone augmenterait sa densité; l'alcool et le cyanure d'allyle la diminueraient. L'essence de moutarde doit distiller vers 148°; le chloroforme, le sulfure de carbone, l'alcool, le cyanure d'allyle, passent à une température inférieure.

On agite une petite quantité d'essence avec 3 fois son volume d'acide sulfurique concentré, en ayant soin de refroidir le tube dans lequel se fait le mélange; on obtient une solution limpide à peine colorée en jaune. Si le mélange était rouge ou brun ou d'un jaune foncé, l'essence de moutarde serait altérée par d'autres essences ou par des huiles grasses; s'il se séparait des gouttelettes d'apparence oléagineuse, elle serait falsifiée par du chloroforme ou du sulfure de carbone. Après 12 heures, le mélange d'essence pure et d'acide sulfurique s'est solidifié en une masse cristalline. La solidification est due à la formation de sulfate d'allylamine.

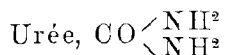
On agite fortement, dans un petit matras, 3 g. d'essence avec 3 g. d'alcool et 6 g. d'ammoniaque à 10 %, on chauffe à 50° et l'on agite de nouveau à différentes reprises pendant 3—4 heures; on obtient une solution limpide, qui peut avoir déposé quelques cristaux de thiosinamine. On verse le tout dans une petite capsule et l'on évapore à une température modérée, au bain-marie, jusqu'à ce que toute odeur d'ammoniaque ait disparu; on lave ensuite le matras avec un peu d'alcool et l'on verse cet alcool dans la capsule; on continue à chauffer au bain-marie jusqu'à ce que le poids de la capsule et de son contenu ne subisse plus de diminution. On doit obtenir 3,25—3,5 g. de thiosinamine, sous forme d'une masse brunâtre entrant en fusion à 70°, qui se dissout dans 2 fois son poids d'eau bouillante en donnant une solution neutre, faiblement amère.

Usages. — L'essence de moutarde s'emploie à l'extérieur, diluée d'alcool (1 : 30 — 100), pour provoquer une révulsion rapide. C'est une substance dangereuse que l'on doit conserver à part.

DÉRIVÉS AMIDÉS DE L'ACIDE CARBONIQUE.

L'acide carbonique : $\text{CO}(\text{OH})_2$, peut former deux dérivés amidés différents, suivant que l'un des groupes OH qu'il renferme est remplacé par NH_2 , ou que les deux groupes OH sont remplacés par le même groupe amidé. L'un de ces dérivés est l'acide carbaminique : CO.OH.NH_2 ; l'autre est l'urée : $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

L'acide carbaminique n'est pas connu à l'état de liberté. Ainsi que nous l'avons vu, il existe à l'état de sel ammoniac dans le sesquicarbonat ammoniac du commerce. Les éthers qu'il forme avec les radicaux alcooliques monoatomiques constituent les uréthanes.

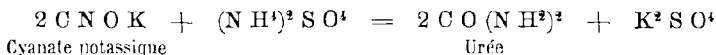


Carbamide.

L'urée se rencontre dans le liquide musculaire, dans le sang, dans la sueur et surtout dans l'urine des mammifères, notamment des carnivores. Elle se produit lorsqu'on évapore une solution aqueuse de cyanate ammoniac, lorsqu'on chauffe le carbonate et le carbamate ammoniac à 130—140°; lorsqu'on fait réagir l'ammoniac sur le chlorure de carbonyle : COCl_2 , sur les uréthanes, ou que l'on fait bouillir la guanidine avec l'acide sulfurique étendu ou bien avec l'eau de baryte, etc., etc.

Préparation. — Au moyen de l'urine. On évapore à consistance sirupeuse une notable quantité d'urine, on filtre au linge pour séparer du chlorure sodique qui s'est déposé et l'on ajoute, en refroidissant soigneusement, 2—3 fois le volume d'acide nitrique concentré, privé d'acide nitreux. Après 6 heures, on recueille le nitrate d'urée impur qui s'est déposé, on le débarrasse aussi complètement que possible de l'eau-mère qu'il a retenue, on le dissout dans très peu d'eau bouillante et, après refroidissement, on le précipite de nouveau par l'acide nitrique concentré. Après plusieurs heures, on recueille les cristaux, on les presse et on les dissout encore une fois dans l'eau bouillante, on décolore la liqueur par le charbon animal purifié, puis on l'évapore à siccité après avoir ajouté du carbonate barytique. On extrait le résidu par de l'alcool bouillant, on décolore, au besoin, une seconde fois par le charbon et l'on évapore à cristallisation.

Artificiellement. On fait un mélange de 40 p. de ferrocyanure potassique anhydre avec 15 g. de carbonate potassique, on le fond dans un creuset en fer et on y ajoute par petites portions 75 p. de minium; il se forme du cyanate potassique que l'on extrait par l'eau, après refroidissement et division de la masse fondue. La solution de cyanate est additionnée d'une solution aqueuse concentrée, préparée au moyen de 40 p. de sulfate ammoniac. On concentre à petit volume; après quelque temps, on sépare du sulfate potassique qui s'est déposé, puis on évapore à siccité et l'on extrait le résidu par l'alcool concentré, bouillant. On évapore ensuite la solution alcoolique à cristallisation.



Si la solution aqueuse de cyanate potassique renfermait un peu de ferricyanure potassique, ce qui arrive parfois, on ajouterait un peu de solution de sulfate ferreux pour le précipiter, avant d'introduire la solution de sulfate ammonique.

Propriétés. — L'urée cristallise en prismes incolores, inodores, neutres, d'une saveur fraîche, d'une pes. spéc. de 1,35; elle se dissout dans un poids égal d'eau, dans 5 p. d'alcool froid, dans 1 p. d'alcool bouillant; elle est presque insoluble dans l'éther. Elle fond à 132°; à une température plus élevée, elle se décompose en dégageant de l'ammoniaque. Lorsqu'on fait bouillir sa solution aqueuse, l'urée se transforme en carbonate ammonique en absorbant une mol. d'eau. L'acide sulfurique, les alcalis bouillants ainsi que les ferments, produisent la même transformation. L'acide nitreux décompose l'urée en anhydride carbonique, en azote et en eau. L'hypobromite sodique donne du bromure, de l'azote de l'anhydride carbonique et de l'eau : $\text{C O (N H}^2) \text{S} + 3 \text{Na Br O} = 3 \text{Na Br} + \text{N}^2 + \text{C O}^2 + 2 \text{H}^2 \text{O}$

Lorsqu'on fait arriver du chlore sur de l'urée fondue, il se forme de l'acide cyanurique : $\text{C}^3 \text{N}^3 \text{O}^5 \text{H}^3$.

Par addition avec les acides, l'urée forme des sels cristallisables, qui possèdent une réaction acide et se décomposent facilement, surtout en solution aqueuse, en anhydride carbonique, en sel ammonique et en urée libre :



Les 4 atomes d'hydrogène de l'urée peuvent être remplacés par des radicaux alcooliques ou par des radicaux acides et l'on obtient des urées composées. Les urées à radicaux acides ont reçu le nom d'urôides.

Caractères de l'urée. Le nitrate mercurieux forme dans les solutions d'urée un précipité blanc, floconneux, dont la composition varie avec la concentration des liqueurs.

Lorsqu'on chauffe dans un tube capillaire une trace d'urée cristallisée jusqu'à ce que la masse fondue se trouble, qu'on laisse refroidir, puis que l'on dissout dans l'eau, enfin que l'on ajoute une goutte de solution de sulfate cuivrique, il se produit une coloration violette, qui passe au bleu lorsqu'on ajoute une plus grande quantité de sulfate cuivrique. Cette réaction repose sur la formation du biuret.

Le nitrate d'urée (fig. 29, n) (*) cristallise en tables rhombiques, transformées en tables hexagonales par la disparition des angles obtus, qui sont remplacés par une arête. Il se forme aisément, lorsqu'on traite une solution concentrée d'urée par l'acide nitrique concentré et en excès, privé

(*) D'après Neubauer et Vogel.

d'acide nitreux. Pour constater au microscope de petites quantités d'urée, on recouvre 1 goutte de solution d'urée d'un couvre-objet, puis on fait arriver latéralement 1 goutte d'acide nitrique. Si la solution d'urée est assez concentrée, la formation du nitrate se produit immédiatement au point de contact.

L'oxalate d'urée (fig. 29, a) : $(\text{C}^2\text{H}^2\text{N}^2\text{O})^2, \text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4$, se forme lorsqu'on mélange une solution concentrée d'acide oxalique avec une solution concentrée d'urée. Il cristallise en tables rhombiques qui s'accroissent rapidement en formant des prismes rhombiques courts et épais; c'est sous cette forme qu'ils se présentent généralement lorsqu'on les produit sous le microscope.

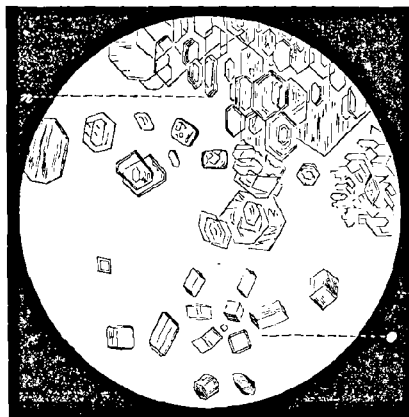
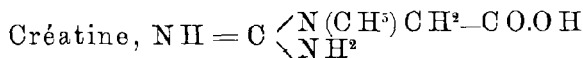


Fig. 29.



Acide méthylacétylguanidique.

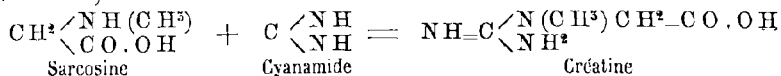
La guanidine que l'on obtient par l'oxydation de la guanine renfermée dans la plupart des guanos, ne diffère de l'urée qu'en ce que l'atome d'oxygène de ce dernier composé est remplacé, dans la guanidine, par le groupe NH :



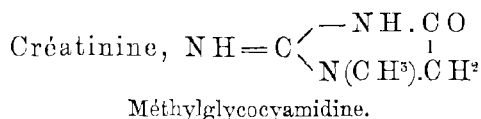
Lorsqu'on remplace 1 atome d'hydrogène de la guanidine par le radical $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2$, on obtient l'acide acétylguanidique. Lorsqu'on remplace un second atome d'hydrogène de la guanidine par le groupe méthylique, on obtient la créatine ou acide méthylacétylguanidique. La créatine existe dans les fibres musculaires tant lisses que striées, dans l'extrait de viande, ainsi que dans le sang, le cerveau, etc.

On obtient la créatine, en chauffant au bain-marie, à 50°, un mélange par parties égales de viande de cheval ou de bœuf, soigneusement divisée, et d'eau distillée. On agite et après 1/4 d'heure, on filtre et l'on exprime. On chauffe le liquide à l'ébullition, on le filtre de nouveau pour en séparer l'albumine coagulée, puis on le traite par un léger excès d'acétate basique de plomb, afin d'en précipiter les phosphates, etc.; on lave le dépôt, on précipite l'excès de plomb, de la liqueur, par le sulfide hydrique, on filtre et l'on évapore à consistance sirupeuse. Après un temps assez long, il se dépose des cristaux que l'on purifie par des cristallisations de l'eau bouillante.

On peut aussi préparer la créatine au moyen de l'extrait de viande; on l'obtient enfin par synthèse en chauffant une solution de sarcosine avec la cyanamide (Volhard) :



La créatine forme des prismes monocliniques, incolores, brillants, solubles dans 75 p. d'eau froide, presque insolubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther; elle s'unit aux acides pour former des sels cristallins. Les acides dilués la dédoublent en eau et en créatinine; l'eau de baryte, en urée, sarcosine et méthylhydantoïne : $C^4 H^6 N^2 O^2$. Par coction avec l'oxyde mercurique, la créatine donne de la méthylguanidine, de l'acide oxalique et de l'anhydride carbonique.



La créatinine n'existe pas dans la chair musculaire, mais elle se rencontre dans l'urine normale de l'homme (0,6—1,3 g. pour 1500—1600 c.c. d'urine expulsés en 24 heures), du cheval, du bœuf, du chien.

On l'obtient aisément en enlevant 1 mol. d'eau à la créatine; on évapore à siccité, au bain-marie, une solution de sulfate de créatine; il se forme du sulfate neutre de créatinine que l'on reprend par l'eau bouillante et que l'on traite par du carbonate barytique, on filtre et l'on évapore le liquide filtré à cristallisation.

La créatinine cristallise en prismes monocliniques, incolores, brillants; elle se dissout dans 11 p. d'eau à 12—20°, dans environ 100 p. d'alcool absolu froid; elle est beaucoup plus soluble dans l'alcool bouillant; elle se dissout très peu dans l'éther; elle possède une alcalinité assez forte pour déplacer l'ammoniaque de ses combinaisons; elle forme avec les acides minéraux des sels cristallisables et solubles dans l'eau.

Une solution diluée de nitrate mercurique ne précipite pas la créatinine, mais lorsqu'on ajoute, goutte à goutte, une solution de carbonate sodique jusqu'à ce qu'il se manifeste un trouble persistant, le nitrate de mercure et de créatinine : $(C^4 H^7 N^5 O^2)^2 \cdot Hg(N O^3)^2 \cdot Hg O$ ne tarde pas à cristalliser. Le nitrate mercurique en solution concentrée exempte d'acide nitrique libre, produit un précipité sans addition de carbonate sodique.

Lorsqu'on ajoute à une solution de créatinine une solution neutre de chlorure de zinc, il se forme immédiatement un précipité de chlorure de zinc et de créatinine : $(C^4 H^7 N^5 O^2)^2 \cdot Zn Cl^2$. Lorsque ce composé se forme lentement, il constitue des prismes; lorsqu'il se forme rapidement sous le microscope, il forme des aiguilles groupées concentriquement en rosettes complètes ou en pincesaux qui se croisent ou qui sont réunis par un court pédicelle.

Lorsqu'on traite une solution de créatinine ou une urine par quelques gouttes de solution très diluée de nitroprussiate sodique, puis de solution étendue d'hydrate sodique, il se produit une coloration rouge rubis qui passe au jaune. On peut obtenir la réaction avec le chlorure de zinc et de créatinine; le sucre et l'albumine ne contrarient pas la réaction. Aucune des substances retirées de l'urine ne donne cette réaction (Weyl).

Acide urique.

L'acide urique existe à l'état d'urate dans l'urine de l'homme et des carnivores; il se rencontre aussi dans l'urine des herbivores, mais ce sont les excréments des oiseaux, des serpents, etc., qui en contiennent le plus; dans les excréments des oiseaux, il est à l'état libre; le guano du Pérou, fraîchement extrait, en renfermerait 14—20%. L'urine évacuée en 24 heures, par un adulte en contient 0,2—1 g.

Préparation. — Au moyen du guano. On chauffe à plusieurs reprises le

guano avec un lait de chaux et de l'eau, jusqu'à ce que le liquide ne paraisse plus coloré; on fait ensuite bouillir le résidu avec une solution de carbonate sodique et l'on répète les coctions jusqu'à ce que le liquide filtré ne donne plus de précipité par l'acide chlorhydrique; les solutions réunies sont ensuite traitées par de l'acétate sodique, puis par de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide; il se forme un précipité d'acide urique et de guanine qu'on lave et que l'on fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique modérément dilué; la guanine se dissout, tandis que la plus grande partie de l'acide urique est obtenue comme résidu.

On peut aussi traiter à deux reprises le guano pulvérisé par de l'acide chlorhydrique de moyenne concentration, chauffé; on laisse refroidir, on sépare le résidu, on le lave à l'eau, puis on le dissout dans une solution diluée, chaude, d'hydrate sodique. La liqueur obtenue est généralement de couleur foncée. On y ajoute, en agitant, et pendant qu'elle est encore chaude, de l'acide chlorhydrique en quantité suffisante pour qu'il se forme un léger précipité persistant; on laisse reposer quelques instants; si le liquide se montre encore coloré, on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on filtre une petite quantité de liqueur et l'on répète, au besoin, l'addition d'acide, jusqu'à ce que le liquide filtré ne possède plus qu'une teinte jaunâtre. On précipite alors rapidement par un excès d'acide chlorhydrique, on laisse refroidir la liqueur, on recueille le précipité blanc qui s'est formé, on le lave et on le sèche.

Pour retirer l'acide urique de l'urine, on évapore à moitié ou au tiers l'urine exempte ou débarrassée d'albumine, puis on l'additionne de $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{20}$ de son vol. d'acide chlorhydrique concentré et l'on abandonne au repos pendant 24—48 heures; l'acide urique se sépare en cristaux généralement très colorés. Si l'on n'obtenait pas de précipité, ce qui se présente parfois, on traiterait l'urine par le carbonate sodique jusqu'à forte réaction alcaline; on filtre après 4—6 heures, on lave et l'on traite le liquide filtré par une solution de chlorure ammonique (10 c.c. pour 100 c.c. d'urine); après 24—48 heures, on recueille l'urate ammonique qui s'est formé et on le décompose par 10 fois son poids d'acide chlorhydrique dilué.

Propriétés. — L'acide urique pur forme une poudre blanche, inodore, insipide, composée de tables rhombiques, microscopiques. L'acide urique impur, tel qu'il se sépare de l'urine, forme des tables rhombiques dont les angles obtus sont arrondis (fig. 30) (*), de façon que les cristaux prennent souvent la forme de meules à aiguiser; les cristaux qui reposent sur la face arrondie ressemblent à des prismes rectangulaires; souvent on rencontre deux de ces cris-

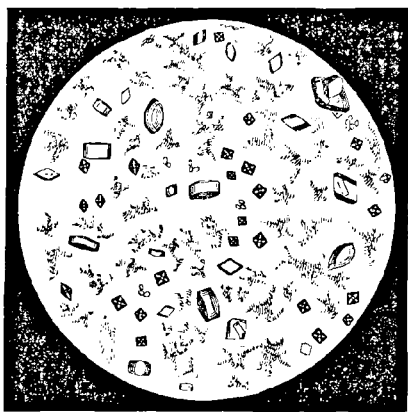


Fig. 30.

(*) La fig. 30 (d'après Neubauer et Vogel) représente le sédiment d'une urine acide. Les grandes tables rhombiques épaisses dont les angles sont en partie arrondis, se composent d'acide urique; quelques unes d'entre elles sont placées sur le côté. Les octaèdres traversés par une croix claire sont des cristaux d'oxalate calcique. La masse finement granuleuse se compose d'urates acides.

d'une zone vert foncé autour des fragments; cette coloration passe rapidement au brun, puis disparaît.

A. Gautier a obtenu synthétiquement la xanthine et la méthylxanthine en chauffant, en tubes scellés, un mélange d'eau, d'acide cyanhydrique et d'acide acétique; l'addition d'acide acétique a pour but d'empêcher le liquide de devenir ammoniacal. Le contenu des tubes, traité par l'eau froide, abandonné à ce dissolvant un acide bibasique encore indéterminé. La partie insoluble à froid est épuisée par l'eau bouillante; par le refroidissement, il se forme un précipité qui se dissout dans l'acide chlorhydrique en donnant une liqueur limpide; cette liqueur, neutralisée par l'ammoniaque et traitée à l'ébullition par l'acétate cuivrique, donne un précipité, qui, suspendu dans l'eau bouillante et traité par le sulfide hydrique, donne du sulfure de cuivre et, dans la solution, un mélange de xanthine et de méthylxanthine; par le refroidissement on peut précipiter ces deux combinaisons.

Urine.

L'urine est le liquide sécrété par les reins. A l'état normal, l'urine de l'homme est limpide, couleur de safran, elle possède une faible réaction acide, une saveur salée, amère, peu prononcée et une odeur particulière qui varie du reste avec la nature de l'alimentation. Sa pes. spéc. est de 1,010—1,030, en moyenne 1,020. L'urine diabétique possède généralement une densité de 1,030—1,040. A la longue, l'urine normale se décompose par suite de l'introduction de micro-organismes venus de l'air; l'un de ceux-ci, le *Micrococcus ureæ*, transforme l'urée en carbonate ammonique; l'urine devient alors alcaline et il s'y forme des précipités de phosphates alcalino-terreux basiques, de phosphate ammoniacomagnésique, d'urate ammonique. L'urine ainsi décomposée renferme encore d'autres organismes assez mal connus. La quantité d'urine évacuée en un jour par un adulte est en moyenne de 1200—1500 c.c. L'urine normale contient de 4—4,5 % de substances : potasse, soude, ammoniaque, chaux, magnésie, urée, créatinine, xanthine, unies aux acides chlorhydrique, carbonique, phosphorique, sulfurique, urique, hippurique; la matière colorante jaune est l'urobiline.

L'urine pathologique peut renfermer du sucre, de l'albumine, des constituants de la bile ou des cellules épithéliales, du sang, du pus, etc. etc. Après l'ingestion de médicaments, l'urine peut aussi renfermer différentes substances, telles que : bromures, iodures, alcaloïdes, etc.

Essai qualitatif de l'urine.

L'urine doit être limpide, ou ne doit renfermer que quelques légers flocons mucilagineux. Si elle était trouble ou si elle se troublait après un temps plus ou moins long, on recueillerait le sédiment et on le soumettrait à l'examen microscopique (voyez ci-dessous).

La couleur de l'urine doit être le jaune pâle; une coloration brune ou verte serait causée par la bile; une couleur rouge plus ou moins foncée, par le sang ou l'hémoglobine. L'ingestion de rhubarbe, de séné, de santoline etc., colore l'urine en jaune foncé ou en jaune rouge.

L'odeur de l'urine doit être normale; elle ne doit être ni sulfureuse ni ammoniacale. On reconnaîtrait le sulfide hydrique et l'ammoniaque en chauffant à 60°, dans un tube à réaction, l'urine suspecte; on recouvre le tube d'un cornet de papier à filtrer, dont la pointe est imbibée de solution d'acétate de plomb, si l'odeur est sulfureuse, ou de solution de nitrate mercureux, si l'odeur est ammoniacale; le sulfide hydrique noircit l'acétate de plomb; l'ammoniaque, le nitrate mercureux.

La réaction de l'urine normale, que l'on constate au moyen de papiers de

tournesol sensibles, est légèrement acide; cependant, exceptionnellement, l'urine normale peut être alcaline. Ce cas se présente après des repas très copieux, après l'ingestion de carbonates, ou de sels à acides organiques qui se transforment en carbonates dans le corps humain.

La densité de l'urine normale, dans ses limites les plus étendues, varie de 1,002—1,030. On détermine cette densité au moyen d'aréomètres spéciaux — uromètres — gradués de 1000 à 1040. La graduation est portée par un seul instrument ou, pour plus de précision, par deux instruments, dont l'un porte l'échelle de 1000—1020 et l'autre, l'échelle qui s'étend de 1020—1040. L'uromètre est muni d'un thermomètre qui permet de déterminer la température à laquelle on opère. Une différence de température de 3° répond sensiblement à 1° de l'uromètre. Ainsi, une urine qui marque 1,021 à + 12° marquera 1,020 à + 15° et 1,019 à + 18°.

Le sucre et l'albumine se constatent de la façon indiquée ci-dessous.

Analyse quantitative.

On la fait porter généralement sur l'urine évacuée en 24 heures.

Détermination du contenu en substances solides. On peut les doser en évaporant au bain-marie, dans un creuset en platine, une quantité d'urine déterminée et en pesant le résidu après refroidissement dans l'exsiccateur. Le chiffre obtenu est un peu faible, attendu qu'il se volatilise de petites quantités d'ammoniaque pendant l'évaporation. Suivant Neubauer, on peut déterminer approximativement le contenu de 1000 c.c. en substances solides, en multipliant les 3 derniers chiffres du nombre à 4 décimales qui indique la pes. spéc. par 0,233 (coefficient de Haeser). L'erreur ne dépasserait pas en moyenne 3 %. Ainsi, une urine possédant une pes. spéc. de 1,0134, renfermera en 1000 c.c., $0,233 \times 134 = 31,22$ g. de substances en solution.

Cendres. On ne peut guère déterminer le contenu en cendres en incinérant directement le résidu de l'évaporation d'une quantité déterminée d'urine, les chlorures renfermés dans l'urine pouvant se volatiliser en traces notables, et le charbon réduisant aussi les sulfates et les phosphates en sulfures et en phosphore. On chauffe le résidu de l'évaporation de 10 c.c. d'urine jusqu'à ce qu'il ne dégage plus de vapeurs, puis on extrait le charbon par l'eau bouillante; on filtre à travers un très petit filtre dont le contenu en cendres est connu; en répétant l'extraction un certain nombre de fois, on enlève toutes les matières solubles. On ajoute alors le filtre au charbon, on dessèche et l'on incinère entièrement, puis on ajoute dans le creuset le liquide aqueux, on l'évapore, enfin on incinère le tout faiblement. On laisse refroidir le creuset dans l'exsiccateur et on le pèse; on soustrait le poids des cendres du filtre et l'on obtient ainsi le contenu en cendres de 10 c.c. d'urine.

Ammoniacque. On place sous la cloche d'un exsiccateur un cristalliseur à fond plat renfermant 25 c.c. d'urine filtrée; on appuie sur ses bords un triangle en verre et l'on repose sur ce triangle une capsule contenant 10 c.c. d'acide sulfurique normal; on enduit soigneusement le bord de la cloche de suif, puis on ajoute à l'urine 10 c.c. au moins de lait de chaux et l'on replace immédiatement la cloche. Après 48 heures, toute l'ammoniaque que contenait l'urine a été absorbée par l'acide sulfurique. On titre alors l'excès d'acide sulfurique au moyen d'une liqueur alcaline titrée (liqueur sodique $\frac{1}{4}$ normale ou liqueur barytique). Si la cloche était recouverte intérieurement de vapeur d'eau condensée, on la laverait avec de l'eau distillée et l'on ajouterait cette eau à l'acide sulfurique (Schlössing).

Schmiedeberg ajoute à 20 c.c. d'urine filtrée, du chlorure de platine et 5—6 vol. d'un mélange de 2 vol. d'alcool absolu et de 1 vol. d'éther. On place 24 heures dans un endroit frais, on recueille alors le précipité de chloroplatinate

ammonique, on le lave, on l'introduit avec le filtre dans un petit matras avec du zinc et de l'acide chlorhydrique dilué; on chauffe à une température modérée. Le chloroplatinate est rapidement réduit; on filtre et on lave sur le filtre; la liqueur renferme du chlorure ammonique; on la soumet à la distillation après l'avoir additionnée de magnésie calcinée. On recueille l'ammoniaque dans 10 c.c. d'acide sulfurique titré, puis on opère de la façon indiquée ci-dessus.

Chaux. On ajoute à 200 c.c. d'urine filtrée, de l'ammoniaque jusqu'à ce qu'il se forme un abondant précipité, puis de l'acide acétique en quantité suffisante pour redissoudre ce précipité, sans grand excès. On chauffe alors la liqueur à l'ébullition et l'on y ajoute un excès d'oxalate ammonique en solution. On abandonne au repos dans un endroit chaud, jusqu'à ce que la liqueur qui surmonte le précipité soit entièrement limpide. On filtre alors sur un filtre dont le contenu en cendres est connu, on lave le précipité d'oxalate ammonique, on le sèche et on le calcine avec le filtre (voyez p. 261). Le résidu de la calcination est pesé comme oxyde calcique.

Magnésie. La liqueur séparée du précipité d'oxalate calcique, dans l'essai précédent, est additionnée d'un fort excès d'ammoniaque. Après quelques heures, la magnésie est entièrement précipitée à l'état de phosphate ammoniaco-magnésique, de la façon indiquée à la p. 284.

Chlore. On ne peut doser le chlore en ajoutant directement de la solution de nitrate d'argent, différentes combinaisons organiques de l'urine donnant aussi des précipités par ce réactif. On procède de la façon suivante: on introduit 10 c.c. d'urine dans un petit creuset en platine, avec 1 g. de carbonate sodique exempt de chlore, et 1—2 g. de nitrate sodique également exempt de chlore. On évapore à siccité à une température inférieure à 100°, puis on chauffe à feu nu, modérément d'abord, puis plus fortement, jusqu'à ce que la masse fondue soit devenue entièrement blanche. On dissout alors dans l'eau le culot refroidi, on lave soigneusement le creuset, on ajoute goutte à goutte à la liqueur de l'acide nitrique dilué, jusqu'à réaction faiblement acide, puis on précipite la liqueur par le nitrate d'argent en solution, on recueille le précipité, on le lave, etc., de la façon indiquée à la p. 16.

Si l'on négligeait d'ajouter du carbonate sodique lorsqu'on calcine avec le nitrate sodique, une urine ammoniacale donnerait lieu à dégagement de chlorure ammonique, par conséquent à une perte de chlore; lorsqu'on évapore à siccité avec le carbonate sodique, l'ammoniaque se dégage à l'état de carbonate ammonique.

On peut aussi doser volumétriquement en neutralisant la liqueur acidifiée par l'acide nitrique, au moyen de carbonate sodique exempt de chlore; on ajoute alors 2 ou 3 gouttes de solution de chromate potassique et de la solution titrée de nitrate d'argent jusqu'à ce que le précipité ait pris une teinte rougeâtre persistante. Le nombre de c.c. employé de solution argentique indiquera la quantité de chlore contenue dans l'urine.

Acide sulfurique. Une partie de l'acide sulfurique de l'urine se trouve à l'état d'éthers de l'acide sulfurique. On fait digérer l'urine à chaud avec de l'acide chlorhydrique qui décompose ces éthers, puis on précipite par le chlorure barytique en solution; on abandonne le mélange pendant quelques heures à la chaleur du bain-marie; on jette sur un filtre dont le contenu en cendres est connu; on lave à l'eau bouillante, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne précipite plus par l'acide sulfurique ni par le nitrate d'argent. Avec le sulfate barytique, s'est précipitée une matière résinoïde brune, que l'on enlève en grande partie par un lavage à l'alcool bouillant. On calcine ensuite le précipité, on y ajoute les cendres du filtre que l'on a brûlé dans la spirale de platine. Comme le précipité peut encore retenir du sel de baryte soluble, on le lave un certain nombre de fois avec de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique et chauffée, en jetant chaque fois l'eau de lavage sur un filtre dont le contenu en cendres est connu. On brule

ce nouveau filtre dans la spirale de platine, on ajoute les cendres au précipité de sulfate barytique; on dessèche, on calcine et l'on pèse jusqu'à pesanteur constante, après refroidissement dans l'exsiccateur.

Acide phosphorique. On peut doser l'acide phosphorique en précipitant 100 c.c. d'urine filtrée par le molybdate ammonique, de la façon indiquée à la page 111. Toutefois, on accomplit plus aisément le dosage, volumétriquement, au moyen d'une solution d'acétate d'urane dont on connaît le titre par rapport à une solution de phosphate sodique. On emploie au dosage 50 c.c. d'urine que l'on additionne de 5 c.c. d'une solution (1 : 10) d'acétate acide de sodium (voyez p. 111 et suiv.).

Degré d'acidité. On le détermine au moyen de la liqueur d'hydrate barytique (voyez pp. 23 et 24) en le rapportant à l'acide oxalique.

Acide urique. On traite 200 c.c. d'urine par 20 c.c. d'acide chlorhydrique pur (à 1,12 pes. spéc.); on agite et l'on abandonne pendant 48 heures dans un endroit froid. Après ce temps, on recueille sur un filtre pesé l'acide urique qui s'est précipité, on le lave à l'eau froide, puis on le dessèche à 100°, jusqu'à pesanteur constante. Il existe ici deux causes d'erreur : de la matière colorante est précipitée avec l'acide; enfin, l'acide urique n'est pas entièrement soluble dans l'eau. Suivant Heintz, ces deux fautes se compensent lorsque l'on n'emploie pas plus de 30 c.c. d'eau au lavage; lorsqu'on en emploie davantage, on ajoute par 100 c.c. de liquide filtré (urine et eau de lavage) 0,0048 g. (Schwanert).

Urée. On peut doser volumétriquement l'urée par le procédé de Liebig. Ce procédé est basé sur les faits suivants : lorsqu'on traite une solution neutre d'urée, de la dilution de l'urine, par une solution également diluée de nitrate mercurique, il se forme un précipité blanc floconneux de la formule : $2\text{CH}^4\text{N}^2\text{O}.\text{Hg}(\text{NO}^3)^2.2\text{HgO}$. Vers la fin de la précipitation, le sédiment n'a plus exactement la composition indiquée ci-dessus, l'acide nitrique mis en liberté enlevant du mercure au précipité, à moins, toutefois, que l'on ne sature l'acide nitrique libre au moyen du carbonate sodique, lorsque l'on a ajouté une quantité de solution de nitrate mercurique presque suffisante pour fixer toute l'urée et donner le précipité de la composition indiquée ci-dessus. Après la neutralisation, il manque encore une petite quantité de solution de nitrate mercurique que l'on ajoute pour parachever le titrage.

Pour reconnaître la fin de la réaction, on fait un mélange épais de bicarbonate sodique pur, exempt de chlorure et de carbonate, avec un peu d'eau; on place 1 goutte de ce mélange sur une plaque de verre reposant sur un papier noir glacé, et l'on fait arriver latéralement 1 goutte de la liqueur soumise au titrage; aussitôt que cette dernière renferme un léger excès de sel mercurique, il se forme une zone jaune à la ligne de contact. C'est à ce moment que l'on neutralise presque entièrement la solution par le carbonate sodique; après la neutralisation, il est presque toujours nécessaire d'ajouter une petite quantité de solution mercurique pour obtenir de nouveau la zone jaune dont nous avons parlé.

Les phosphates et les chlorures de l'urine contrarient la réaction, en précipitant une partie du réactif. On se débarrasse de l'acide phosphorique en le précipitant par un mélange de 1 vol. de solution de nitrate barytique avec 2 vol. de solution d'hydrate barytique, l'une et l'autre saturées à froid. On précipite les chlorures par la solution de nitrate d'argent ajoutée sans excès. Les liqueurs suivantes sont nécessaires :

1° Une solution de 4 g. d'urée, desséchée dans le vide, sur l'acide sulfurique, dans une quantité d'eau suffisante pour que la liqueur comporte 200 c.c. Chaque c.c. de cette liqueur renferme 0,02 g. d'urée.

2° Une solution de nitrate mercurique dont 1 c.c. précipite 0,01 g. d'urée. On obtient cette solution en dissolvant 77,2 g. d'oxyde mercurique pur dans la plus petite quantité possible d'acide nitrique, en évaporant au bain-marie à consis-

tance sirupeuse et en ajoutant au résidu une quantité d'eau suffisante pour parfaire 1 litre. S'il se formait un précipité de nitrate basique lorsqu'on étend d'eau, on le ferait disparaître par addition de quelques gouttes d'acide nitrique.

Dragendorff prépare 1 litre de solution, en dissolvant dans l'acide nitrique, de la façon indiquée ci-dessus, l'oxyde mercurique que l'on obtient en ajoutant une solution de 96,855 g. de chlorure mercurique à une solution d'hydrate sodique, diluée et en léger excès, en lavant et filtrant le précipité qui s'est formé.

120 g. d'urée : $2\text{CO}(\text{NII})^2$, réclament exactement, pour se précipiter, 864 g. d'oxyde mercurique : 4HgO , transformé en nitrate. D'après ces quantités, un litre de solution mercurique ne devrait renfermer que 72 g. d'oxyde et 1 c.c. de cette solution, 0,072 g. du même oxyde. En effet :

$$120 : 864 \text{ — } 0,01 : 0,072$$

Mais les recherches de Liebig et Pflueger ont démontré que le léger excès compris dans le chiffre 77,2, était nécessaire pour indiquer la fin de la réaction.

Le titre de la solution de nitrate mercurique doit être essayé par rapport à une solution pure d'urée; à cet effet, on traite 10 c.c. de la solution titrée d'urée par 19,7 c.c. de solution de chlorure mercurique; on neutralise presque complètement par la solution de bicarbonate sodique, puis on fait arriver goutte à goutte la solution mercurique, jusqu'à ce que le mélange donne, avec le bicarbonate sodique, la zone jaune qui indique la fin de la réaction. Si la quantité de solution mercurique alors ajoutée est de 20 c.c., la liqueur peut être employée directement au titrage; si elle est trop concentrée, on doit la ramener par addition d'eau à la concentration exigée.

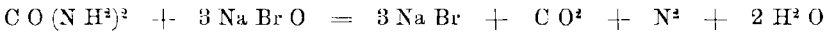
Titrage. — 40 c.c. d'urine, débarrassée éventuellement d'albumine par coction avec quelques gouttes d'acide acétique et filtration, sont additionnés de 20 c.c. du mélange barytique et filtrés après déposition. Le liquide filtré ne doit plus donner de trouble par quelques gouttes du même mélange; on en prélève 15 c.c. représentant 10 c.c. de l'urine primitive. S'il précipitait encore par la solution barytique, on ajouterait de nouveau 20 c.c. de cette solution, on filtrerait, et l'on prélèverait, pour représenter 10 c.c. d'urine, 20 c.c. du mélange filtré. On fait arriver alors d'une burette graduée la solution de nitrate mercurique, jusqu'à ce qu'une goutte du mélange donne la zone jaune avec le bicarbonate sodique. On neutralise alors presque complètement l'acide libre par la solution de carbonate sodique, et l'on essaye de nouveau la liqueur. Si l'on n'obtenait plus la zone jaune, on ajouterait encore du nitrate mercurique, goutte à goutte, jusqu'à ce qu'elle se reproduisit. On obtient en % la quantité d'urée renfermée dans l'urine soumise au titrage, en divisant par 10, le nombre employé de c.c. de la solution mercurique.

Ainsi que nous l'avons dit, dans ce dosage les chlorures sont indiqués comme urée; on s'en débarrasse par le nitrate d'argent, ou bien, plus aisément, en acidulant par l'acide nitrique une seconde portion d'urée égale à la première (débarrassée des phosphates par le mélange barytique), puis en y ajoutant de la solution mercurique jusqu'à ce qu'il se forme un trouble blanchâtre persistant. Le nombre de c.c. employé dans cet essai est soustrait de celui qui a été indiqué par l'essai précédent; la différence est seule rapportée à l'urée.

La méthode de Liebig présente encore d'autres causes d'erreur. Elle ne s'applique qu'à des solutions renfermant, aussi exactement que possible, 2 % d'urée. Les solutions plus concentrées indiquent la fin de la réaction trop tôt, celles qui sont plus diluées l'indiquent trop tard. Les urines trop concentrées peuvent être ramenées à un contenu d'environ 2 % après un essai préliminaire. Lorsque les urines renferment moins de 2 % d'urée, on fait subir aux résultats la correction suivante : on mesure le volume du mélange qui a servi au titrage (urine traitée par le mélange barytique, puis par la solution de carbonate sodique pour amener la neutralisation), puis on en soustrait le volume employé de solution mercurique; la différence, multipliée par 0,08, donne le nombre de c.c. que l'on doit retrancher de celui qui a été fourni par le titrage. Ainsi admettons

que nous avons employé au titrage 15 c.c. d'urine (traitée par le mélange barytique), 4 c.c. de solution de carbonate sodique et 12,5 c.c. de solution mercurique; la différence entre les 2 premiers nombres réunis (19) et le troisième (12,5), est de 6,5 qui, multiplié par 0,08 nous donne 0,52 c.c. à retrancher du nombre 12,5 de c.c. fourni par le titrage; soit : $12,5 - 0,52 = 11,98$ ou, en chiffres ronds, 12 c.c. de solution mercurique employée en réalité au dosage de l'urée.

Dosage par l'hypobromite sodique. — Le principe de cette méthode est dû à Leconte qui découvrit que l'urée se décompose en azote et en acide carbonique, lorsqu'on la traite par les hypochlorites ou les hypobromites alcalins :



Leconte employait l'hypochlorite sodique. Knop a substitué une solution d'hypobromite sodique; on obtient cette solution en dissolvant 100 g. d'hydrate sodique dans une quantité d'eau suffisante pour donner 1250 c.c. de liqueur; après refroidissement, on ajoute 25 c.c. de brome et l'on conserve le mélange à l'obscurité, dans un endroit frais.

On se sert pour ce titrage de tubes gradués, remplis de mercure, dans lesquels on introduit successivement l'urine et la solution d'hypobromite. Hüfner, Wagner, Yvon, etc., ont donné aux tubes de dosage des dispositions particulières, destinées à faciliter leur emploi.

L'urine employée à l'essai doit renfermer autant que possible 1 % d'urée, ce que l'on détermine par un essai préliminaire; si elle était trop concentrée, on la diluerait de façon à la ramener à un contenu d'environ 1 %. On en introduit un volume exactement connu dans l'eudiomètre, puis de la solution d'hypobromite en excès. Le dégagement d'azote se produit rapidement; après quelque temps ($\frac{1}{2}$ heure au maximum), on transporte le tube gradué sur une cuve à eau, en obstruant son extrémité inférieure, puis on laisse écouler le mercure et le réactif qui sont remplacés par l'eau de la cuve. On lit alors le volume occupé par l'azote, après avoir fait coïncider les niveaux de l'eau dans le tube et dans la cuve. On déduit le poids en grammes de l'urée, du volume de l'azote, d'après la formule suivante :

$$h = \frac{v(b - b')}{354,3 \cdot 760 (1 + 0,003665 t)}$$

et le contenu en grammes de 100 c.c. d'urine, en urée, d'après la formule :

$$p = \frac{100 h}{a}$$

Dans ces formules :

h = le poids de l'urée en grammes.

p = le poids de l'urée en 100 c.c.

a = le vol. en c.c. de l'urine employée à l'essai.

v = le vol. en c.c. de l'azote dégagé.

t = la température.

b = la hauteur du baromètre.

b' = la tension de la vapeur d'eau, pour la température t (voyez p. 88).

Suivant Yvon, 0,01 g. d'urée produirait dans les conditions moyennes de l'expérience, 4 c.c. d'azote. Si donc l'on ne tient qu'à une approximation de 6—7 %, en appelant V le vol. en c.c. d'azote obtenu (vol. lu sur l'eau à 15° environ et à 760 mm. de pression) et x le poids en centigrammes de l'urée contenue dans la quantité d'urine employée à l'essai, on pourra établir la proportion :

$$\frac{1}{4} = \frac{x}{V}, \text{ d'où } x = \frac{V}{4}$$

Ce procédé de dosage est soumis à certaines causes d'erreur. En effet, l'acide urique, la créatinine et l'albumine dégagent une partie de leur azote au contact de l'hypobromite sodique.

Créatinine. — On traite 300 c.c. prélevés dans l'urine évacuée pendant un jour, par un lait de chaux, jusqu'à réaction alcaline, puis par du chlorure calcique, aussi longtemps qu'il se forme un précipité. Après 2 heures, on filtre, on lave le précipité avec un peu d'eau, on évapore le liquide filtré à consistance sirupeuse, au bain-marie, puis on y ajoute pendant qu'il est encore chaud, 40—50 c.c. d'alcool à 95 %. Après 6—8 heures, on filtre pour séparer le précipité qu'on lave à l'alcool; on concentre de nouveau le liquide filtré, jusqu'à résidu de 50—60 c.c., et lorsqu'il est refroidi, on le traite par 0,5 c.c. d'une solution alcoolique à 1,2 pes. spéc. de chlorure de zinc neutre. On abandonne le liquide pendant 2—3 jours dans un endroit froid, puis on recueille sur un filtre pesé, le chlorure de zinc et de créatinine qui s'est formé, on le lave à l'alcool, puis on le dessèche à 100° jusqu'à pesanteur constante. 100 p. de chlorure de zinc et de créatinine répondent à 62,44 p. de créatinine.

On ne peut opérer ce dosage dans une urine diabétique, qu'après avoir éliminé le sucre par fermentation.

Sucre. — (Voyez p. 537 et suiv.)

Albumine. — On peut déceler la présence de l'albumine en chauffant 10—15 c.c. d'urine limpide dans un tube à réaction et en ajoutant 10—15 gouttes d'acide nitrique pur; il se forme un trouble ou un précipité floconneux, suivant les quantités plus ou moins grandes d'albumine que renferme la liqueur. Lorsqu'on remplace l'acide nitrique par le réactif de Millon, les flocons d'albumine sont colorés en rouge. On peut aussi aciduler fortement par l'acide acétique l'urine filtrée, puis ajouter quelques gouttes de ferrocyanure potassique; les solutions d'albumine, même les plus diluées, donnent encore un trouble blanchâtre. Enfin, une solution récente d'acide métaphosphorique forme également un trouble dans une urine albumineuse. L'acide métaphosphorique ne précipite aucun des autres constituants de l'urine.

Pour déterminer quantitativement l'albumine, on prélève 20—100 c.c. d'urine filtrée (suivant les quantités d'albumine qu'elle renferme); on chauffe au bain-marie et l'on ajoute goutte à goutte et en agitant de l'acide acétique à 2 %. L'albumine se sépare, en gros flocons, de la liqueur limpide. On la rassemble sur un filtre pesé, on la lave soigneusement avec de l'eau bouillante et on la dessèche à 100°, jusqu'à pesanteur constante. On doit avoir soin d'employer l'acide acétique en aussi petit excès que possible, un excès un peu notable dissolvant l'albumine d'abord précipitée.

Sédiment de l'urine.

Ce sédiment peut s'être déposé dans l'urine récente ou dans l'urine abandonnée au repos depuis un certain temps, dans une urine acide ou dans une urine alcaline. On le recueille et on le soumet à l'examen microscopique. Il peut renfermer des cellules épithéliales dans les inflammations catarrhales des voies urinaires, des cylindres urinaires dans les maladies des reins, et dans ce dernier cas, l'urine contient généralement de l'albumine, du sang, du pus, etc.

Les globules de pus se déposent très rapidement dans l'urine acide, de sorte que l'on peut les soumettre à l'examen microscopique en décantant l'urine après quelque temps de repos; ils forment des granulations arrondies dans lesquelles se voit souvent un noyau irrégulier, dont la forme est surtout bien visible lorsqu'on fait arriver une goutte d'acide acétique sous le couvre-objet.

Les cellules épithéliales sont arrondies ou coniques, ou munies de prolongements, ou bien aplaties, d'après leur origine ou suivant qu'elles proviennent

des couches superficielles ou profondes de la muqueuse; leur noyau est généralement bien visible.

Les cylindres urinaires sont volumineux, allongés, tordus ou ondulés, en forme d'outre, etc.

Sang. Pour déceler les globules de sang, on alcalinise par l'ammoniaque 100 c.c. d'urine, puis on ajoute une solution de tannin et enfin de l'acide acétique, jusqu'à réaction acide. Il se forme un précipité brun que l'on recueille, que l'on dessèche, et au moyen duquel on produit des cristaux d'hémine.



Fig. 31.

cylindres de phosphate bicalcique.

Oxalate calcique. Il se présente sous forme d'octaèdres, traversés par une croix brillante (fig. 30, p. 717).

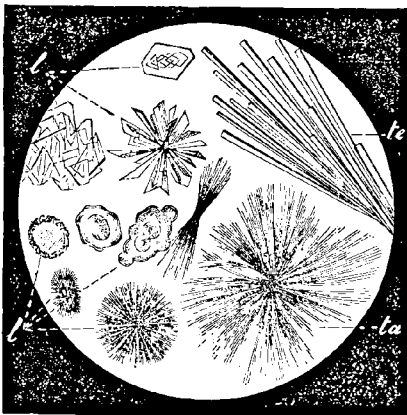


Fig. 32.

Acide urique. On ne le rencontre que dans les urines fortement acides. Il se présente sous les formes représentées dans la fig. 30.

Urates acides. Les urates de potassium, de sodium et d'ammonium se présentent sous forme de masses granuleuses, amorphes. L'urate ammonique de l'urine alcaline se présente sous forme de petites sphères, desquelles rayonnent des prismes aciculaires qui donnent à la figure une apparence étoilée (fig. 31) (*).

Phosphate calcique. Il forme généralement des dépôts amorphes dans l'urine alcaline ou très faiblement acide. Les urines très acides renferment parfois des cristaux aci-

Phosphate ammoniaco-magnésique. Il ne se rencontre que dans l'urine ammoniacale, sous forme de grands cristaux rhombiques (voyez fig. 31).

Leucine et tyrosine. Elles se présentent dans l'urine sous l'aspect représenté dans la fig. 32. La moitié gauche est occupée par les cristaux de leucine (*l, l*); la moitié droite, par ceux de tyrosine (*ta, te*). La moitié inférieure de la figure représente la leucine et la tyrosine, telles qu'on les rencontre généralement dans l'urine; la moitié supérieure, des cristaux purs obtenus de l'alcool ammoniacal.

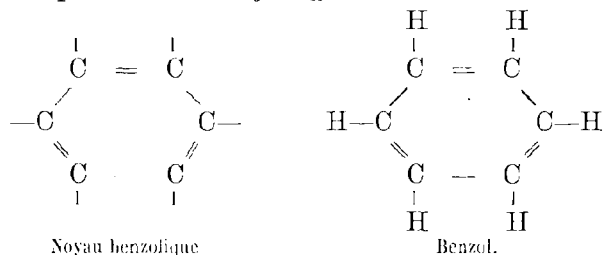
(*) Fig. 31 (d'après Neubauer et Vogel). Sédiments de l'urine ammoniacale. Les grands cristaux sont constitués par le phosphate ammoniaco-magnésique; les petites sphères étoilées, par l'urate ammonique; la masse granuleuse renferme surtout des phosphates basiques.

SÉRIE AROMATIQUE

DÉRIVÉS DU BENZOL.

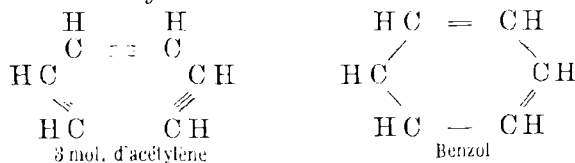
On désigne sous le nom de combinaisons aromatiques, une classe de composés organiques, qui dérivent du benzol : C^6H^6 , et de ses homologues, de la même façon que les combinaisons dont nous avons parlé jusqu'à présent dérivent du méthane : CH^4 , et de ses homologues. Toutes ces combinaisons contiennent un noyau formé de 6 atomes de carbone. La plus simple d'entre elles est le benzol : C^6H^6 , d'où le nom de dérivés du benzol que l'on donne à l'ensemble de ces composés. Le nom de combinaisons aromatiques provient de ce que les représentants les premiers connus de la classe sont des substances d'une odeur aromatique.

Suivant l'hypothèse proposée par Kékulé, les 6 atomes de carbone du noyau benzol forment une chaîne fermée, chacun des atomes étant uni à l'atome voisin, alternativement par 1 et par 2 atomicités. Il en résulte que chaque atome de carbone possède une atomicité libre, qui peut être saturée par un élément ou par un groupe monoatomique. Dans le benzol, par exemple, les 6 atomicités des 6 atomes de carbone sont saturées par 6 atomes d'hydrogène :

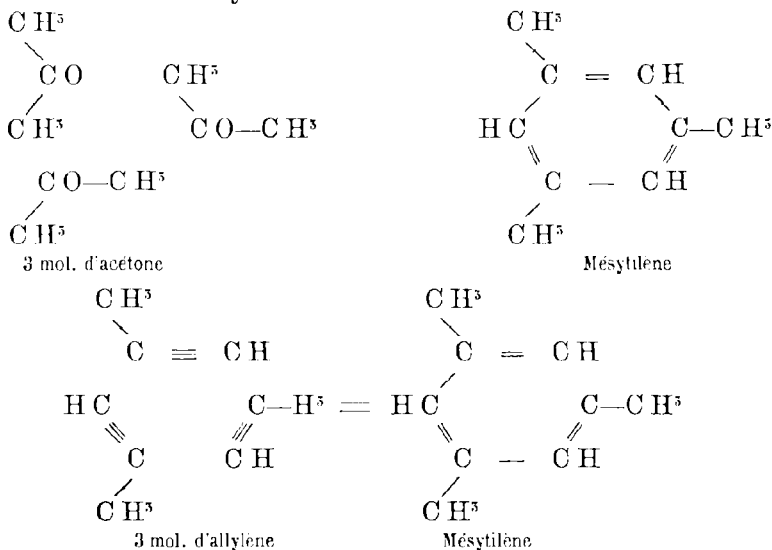


La théorie de Kékulé explique la grande résistance que présentent les combinaisons aromatiques à l'action des agents chimiques puissants, lorsqu'on les compare aux combinaisons contenant une chaîne de carbone ouverte.

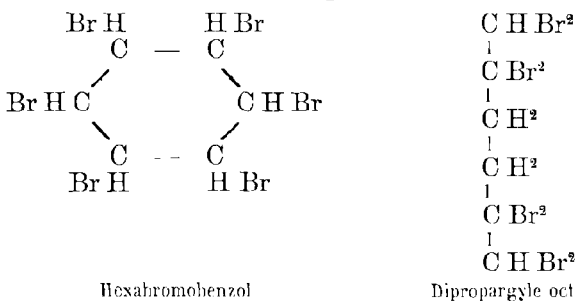
Elle explique également la formation du benzol aux dépens de trois molécules d'acétylène :



Et celle du mésoytilène aux dépens de trois molécules d'acétone, ou de trois molécules d'allylène :



Etant donnée la disposition, en une chaîne fermée, des atomes de carbone du benzol, on comprend qu'il puisse s'adjoindre 6 atomes de chlore ou de brome, les atomicités qui réunissent les atomes de carbone devenant simples. On comprend aussi qu'il ne puisse s'en adjoindre davantage. Au contraire, le dipropargyle, qui possède la même formule brute que le benzol, constitue une chaîne ouverte et peut former un octobromure en prenant 8 atomes de brome.

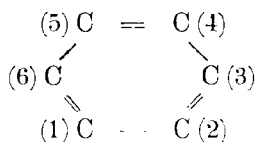


Les combinaisons aromatiques donnent aisément des produits de substitution halogénés; elles forment aussi facilement des nitro-dérivés et des sulfodérivés; les premiers donnent, par réduction, des dérivés amidés analogues aux alkylamines.

Lorsqu'on remplace 1 ou plusieurs des atomes d'hydrogène des hydrocarbures aromatiques par un nombre correspondant d'hydroxyles: H O, on obtient des phénols qui ressemblent jusqu'à un

certain point aux alcools, mais s'en distinguent notamment par la propriété qu'ils possèdent de pouvoir échanger l'atome d'hydrogène de leur hydroxyle contre un atome de certains métaux; ils peuvent ainsi jouer le rôle d'acides; de plus, par oxydation, les phénols ne fournissent ni aldéhyde, ni acides.

De même que dans le méthane, les différents atomes d'hydrogène du benzol sont égaux en valeur chimique; par conséquent, il ne peut exister qu'une seule modification de toutes les combinaisons dérivant du benzol, par le remplacement d'un seul atome d'hydrogène par un élément ou un radical monoatomique. De même, il ne peut exister plus d'une modification des composés dérivant du benzol, par la substitution de 5 ou 6 atomes ou radicaux semblables, à 5 ou à 6 atomes d'hydrogène. Par contre, les dérivés du benzol provenant du remplacement de 2, 3 ou 4 atomes d'hydrogène, fournissent de nombreux cas d'isomérisie, d'après la position relative qu'occupent les atomes ou les radicaux substitués. Si nous numérotions les 6 atomes de carbone du noyau benzolique de la façon suivante :



Nous remarquons que tous les dérivés disubstitués peuvent occuper trois positions relatives différentes, à savoir :

1° La substitution porte sur deux atomes de carbone voisins. Par exemple, 1 et 2, 1 et 6, 2 et 3, etc. — Orthosérie —.

2° La substitution porte sur deux atomes séparés par un atome de carbone, dont l'hydrogène n'a pas été substitué. Par exemple, 1 et 3, 1 et 5, 4 et 6, etc. — Métasérie —.

3° Enfin, la substitution porte sur deux atomes séparés par deux atomes de carbone, dont l'hydrogène n'a pas été substitué. Par exemple, 1 et 4, 2 et 5, 3 et 6 — Parasérie —.

Lorsque les deux éléments ou les deux groupements substitués sont différents l'un de l'autre, l'isomérisie est naturellement beaucoup plus compliquée; il en est de même lorsque trois atomes ou plus d'hydrogène sont remplacés par des groupements différents entre eux. Enfin, le nombre des isomères est encore augmenté par le fait que des radicaux alcooliques substitués à l'hydrogène du benzol, peuvent être eux-mêmes affectés par des substitutions.

Comme base de la classification en trois séries, on a choisi les trois acides dibasiques : $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CO.OH})_2$, acide phtalique, acide isophtalique, acide téréphtalique; le premier de ces acides est rangé dans l'orthosérie ($\text{CO.OH} = 1 \text{ et } 2$), le second dans la métasérie ($\text{CO.OH} = 1 \text{ et } 3$) et le troisième dans la parasérie

(C O.OH = 1 et 4). Lorsque l'on est parvenu à transformer un produit disubstitué en l'un de ces trois acides, on le considère comme appartenant à la série de l'acide obtenu.

Dérivés ne renfermant qu'un noyau benzolique.

HYDROCARBURES.

Les hydrocarbures aromatiques à un seul noyau, le benzol et ses homologues, existent pour la plupart dans le goudron de houille, que l'on obtient comme produit accessoire de la préparation du gaz d'éclairage.

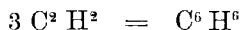
Benzol, C⁶H⁶.

Benzolum.

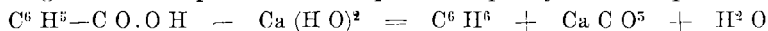
Historique. — Le benzol a été découvert, en 1825, par Faraday. Mitscherlich l'obtint en soumettant à la distillation sèche un mélange d'acide benzoïque et de chaux vive; il le désigna sous le nom de benzine et lui assigna la formule : C⁶H⁶. Liebig changea ce nom en celui de benzol. La découverte du benzol dans le goudron de houille est due à Leigh (1842).

État naturel. — Le benzol existe en quantités notables dans le goudron de houille, ainsi que dans quelques huiles minérales (Rangoon). Il fait aussi partie des produits gazeux que fournissent à la distillation différents composés organiques riches en carbone.

Berthelot a produit synthétiquement le benzol, en faisant passer l'acétylène à travers un tube en verre, chauffé jusqu'au voisinage de sa température de fusion :



Préparation. — On obtient le benzol pur en soumettant à la distillation un mélange intime de 1 p. d'acide benzoïque et de 3 p. d'hydrate calcique :



Le liquide distillé est lavé avec une solution diluée d'hydrate potassique, déshydraté par le chlorure calcique et rectifié.

Le benzol du commerce est retiré du goudron de houille qui renferme en outre plusieurs de ses homologues, des hydrocarbures solides, des phénols, des bases aniliques et pyridiques, etc. On sépare ces produits par des distillations fractionnées. On fractionne d'abord de la manière suivante :

1^o Huile légère de goudron. Elle passe vers 160°. Elle est plus légère que l'eau et renferme surtout le benzol et ses homologues : toluol : C⁶H⁵.CH³, xyloïl : C⁶H⁴(CH³)², triméthylbenzol : C⁶H³(CH³)³, cymol : C⁶H⁴₁¹₇C⁶H⁵, etc.

2^o Huile lourde de goudron. Elle distille entre 160° et 300°. Elle est plus lourde que l'eau et renferme surtout le phénol : C⁶H⁵.OH, le crésol :

$C^6H^4 \begin{matrix} (CH^3 \\ | \\ OH \end{matrix}$, le phlorol : $C^6H^3 \begin{matrix} ((CH^3)^2 \\ | \\ OH \end{matrix}$, l'aniline : $C^6H^5.NH^2$, des bases pyridiques : $C^5H^{2n-5}N$, la naphthaline : $C^{10}H^8$, etc.

3° Hydrocarbures solides passant entre 300° et 400° : naphthaline : $C^{10}H^8$, acénaphène : $C^{12}H^{10}$, fluorène : $C^{15}H^{10}$, anthracène : $C^{14}H^{10}$, phénanthracène : $C^{14}H^{10}$, pyrène : $C^{16}H^{10}$, chrysène : $C^{18}H^{12}$, etc.

Le résidu sert à la préparation de la poix et de l'asphalte. Pour retirer le benzol de l'huile légère de goudron, on sépare les bases et les phénols en traitant d'abord par 5 % du poids d'acide sulfurique concentré, puis par 1-2 % de solution concentrée d'hydrate sodique; enfin, on lave à l'eau. Le produit ainsi purifié est introduit dans un appareil à distillation fractionnée, analogue à la colonne qui sert à la distillation de l'alcool. Cet appareil est l'appareil de Coupier. On répète plusieurs fois la distillation fractionnée, et l'on recueille les produits passant entre 80 et 90°, qui se composent essentiellement d'un mélange de benzol et de toluol. On refroidit fortement le mélange : le benzol cristallise; on le sépare par expression du toluol resté liquide. On obtient le benzol à peu près pur, en répétant une seconde fois cette opération.

Propriétés. — Le benzol est un liquide mobile, incolore, d'une odeur particulière, qui brûle avec une flamme éclairante, fuligineuse. Il entre en ébullition à 80,5° et se solidifie, à 0°, en grandes paillettes rhombiques. Sa pes. spéc. est de 0,884 à 15°. Il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout en toute proportion dans l'alcool absolu, l'éther, l'alcool méthylique, l'acétone, etc.; il dissout de petites quantités de phosphore et de soufre, et d'assez grandes quantités d'iode, de corps gras, de résines, d'essences, certains alcaloïdes, etc. Il contracte avec l'acide picrique une combinaison qui se présente en cristaux brillants jaune pâle. Lorsqu'on le chauffe à 280° avec l'acide iodhydrique, il se transforme en hexahydrobenzol : C^6H^{12} , combinaison qui existe à l'état naturel dans le pétrole du Caucase, en compagnie de l'hexahydrotoluol : C^7H^{14} , de l'hexahydroxytol : C^8H^{16} , et d'autres hydrocarbures de la série grasse.

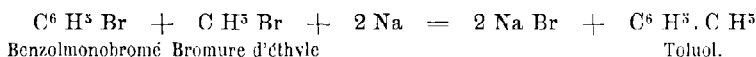
Les oxydants ont peu d'action sur le benzol; le permanganate potassique donne, entre autres produits, de l'acide oxalique; le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique forment une petite quantité d'acides benzoïque, phthalique, formique, etc. L'ozone et le bioxyde d'hydrogène donnent un peu de phénol. Le benzol n'est attaqué par le potassium et le sodium, qu'à la température de 250°. Lorsqu'on le fait passer à travers un tube chauffé au rouge, il se transforme partiellement en diphenyle : $C^6H^5.C^6H^5$.

Usages. — Le benzol sert à la préparation de nombreux dérivés aromatiques et à celle des couleurs d'aniline.

Lorsqu'on remplace un ou plusieurs des atomes d'hydrogène du benzol par un nombre correspondant de radicaux alcooliques monoatomiques, on obtient des hydrocarbures homologues du benzol et présentant avec lui certaines ressemblances. Pour la plupart de ces

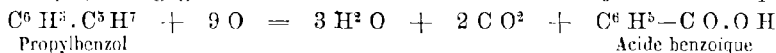
hydrocarbures, il existe de nombreux cas d'isomérisie provenant, soit de la position occupée dans le noyau benzolique par les groupes substitués, soit de l'isomérisie des radicaux alcooliques substitués.

Préparation. — On obtient les homologues monosubstitués du benzol, en faisant réagir le sodium sur un mélange de benzol monobromé avec le bromure ou l'iode du radical alcoolique que l'on veut introduire dans le benzol :



On prépare les homologues disubstitués d'une façon analogue, en faisant réagir le sodium sur un mélange de bromure du produit monosubstitué avec le bromure du radical à introduire.

Par oxydation, les homologues monosubstitués donnent tous de l'acide benzoïque, en dégagant de l'eau ou bien de l'eau et de l'anhydride carbonique :



Toluol, Méthylbenzol : $\text{C}^6\text{H}^5.\text{C}^1\text{H}^3$. Il existe dans le goudron de houille et dans le pétrole de Burmah. Il se produit lorsqu'on soumet à la distillation sèche le tolu, le sang-dragon, etc. C'est un liquide incolore, analogue au benzol, qui entre en ébullition à 111° et possède une pes. spéc. de 0,882 à 0° .

Hydrocarbures : C^8H^{10} . Il en existe 4 isomères : 3 xyloles ou diméthylbenzols (ortho, méta et para) et l'éthylbenzol : $\text{C}^6\text{H}^5.\text{C}^2\text{H}^5$. Les xyloles se trouvent tous les trois dans le goudron de houille; leur point d'ébullition varie de $136-141^\circ$, aussi ne peut-on les séparer par la distillation fractionnée.

Hydrocarbures : C^9H^{12} . Il en existe 8 isomères. Le triméthylbenzol symétrique (1, 3, 5) est le mésitylène.

Le benzol isopropylique : $\text{C}^6\text{H}^5.\text{C}^3\text{H}^7$, se trouve dans le pétrole d'Amérique; on le distingue ordinairement sous le nom de cumol.

Parmi les nombreux hydrocarbures de la formule : $\text{C}^{10}\text{H}^{14}$, indiqués par la théorie, se trouve le paraméthylpropylbenzol, ou paracymol, ou cymène, ou hydrure de thymyle : $\text{C}^6\text{H}^5 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{C}^3\text{H}^7 \end{array} \right. (1,4)$, que l'on nomme improprement cymol. Il se rencontre dans l'essence du *Cuminum cyminum*, dans l'huile de la graine du *Thymus vulgaris*, de l'*Eucalyptus*, du *Myristica moschata*, dans l'*Artemisia Cina*, etc.

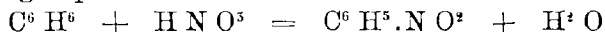
On le prépare en faisant réagir l'amalgame de sodium sur le thymol, ou bien en distillant le camphre, soit avec le pentasulfure de phosphore, soit avec le chlorure de zinc, soit avec l'anhydride phosphorique. On l'obtient encore en faisant réagir l'acide sulfurique concentré ou l'iode sur l'essence de térébenthine et d'autres terpènes, enfin en chauffant le cuminol $\text{C}^6\text{H}^5 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}^3\text{H}^7 \\ \text{COH} \end{array} \right.$ avec du zinc en poudre.

Le paracymol est un liquide incolore, d'une odeur agréable. Il entre en ébullition à 175° et possède une pes. spéc. de 0,867 à 12° .

NITRODÉRIVÉS.

Les combinaisons aromatiques, traitées par l'acide nitrique, se transforment aisément en nitrodérivés, par la substitution du groupe : NO^2 , à un ou plusieurs atomes d'hydrogène. Cette substitution a

toujours lieu dans le noyau benzolique et non pas dans le groupe de la série grasse qui constitue les chaînons latéraux, de façon que l'azote du groupe : NO^2 se trouve directement uni au carbone :



On obtient les nitrodérivés en introduisant le composé à transformer dans de l'acide nitrique fumant; on précipite ensuite par l'eau. La nature de la combinaison nitrée varie, par rapport au nombre d'atomes d'hydrogène remplacés, d'après la concentration de l'acide, la durée de l'action et la température à laquelle s'est faite la réaction.

Les nitrodérivés sont solides ou liquides; ils sont insolubles dans l'eau et font généralement explosion lorsqu'on les chauffe brusquement; ils sont d'ordinaire de couleur jaune pâle; les réducteurs les transforment en amido-dérivés.

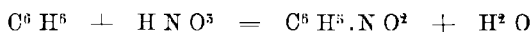
Nitrobenzol, $\text{C}^6\text{H}^5.\text{NO}^2$.

Essence de Mirbane.

Nitrobenzolum, oleum Mirbani.

Préparation. — On obtient le nitrobenzol en ajoutant, par petites portions, à de l'acide nitrique fumant convenablement refroidi, du benzol, autant qu'il s'en dissout. Après quelque temps, on provoque la séparation du nitrobenzol par addition d'eau, puis on lave le liquide qui s'est déposé au moyen d'eau et d'une solution diluée de carbonate sodique; enfin on le déshydrate et on le rectifie.

Dans l'industrie, on prépare le nitrobenzol en faisant arriver le benzol dans un mélange refroidi d'acides nitrique et sulfurique. On lave et on purifie le produit comme il est dit plus haut :



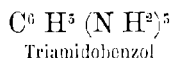
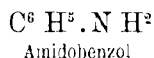
Propriétés. — Le nitrobenzol est un liquide réfringent, toxique, de couleur jaune pâle, qui possède l'odeur d'essence d'amandes amères. Il entre en ébullition à 205° et se prend à $+3^\circ$ en une masse cristalline. Pes. spéc. : 1,186 à 15° . Il est presque insoluble dans l'eau, mais il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther.

Pour déceler le nitrobenzol, on extrait par l'éther ou le chloroforme la substance qui le renferme; on volatilise ensuite le dissolvant et l'on transforme le nitrobenzol en aniline par l'hydrogène naissant, de la façon indiquée ci-dessous.

Usages. — On emploie le nitrobenzol en parfumerie, comme essence artificielle d'amandes amères. Il sert aussi à la préparation de l'aniline.

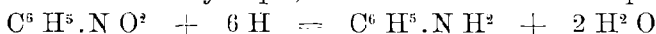
DÉRIVÉS AMIDÉS.

Ils dérivent du benzol par remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène, par le groupe : NH^2 :

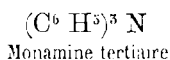
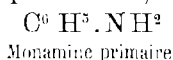


De même que dans les composés correspondants de la série grasse, il existe des monamines, des diamines et des triamines.

Les amines aromatiques possèdent des propriétés basiques; elles s'unissent aux acides comme les alkylamines et donnent des sels, sans expulser d'eau. On les obtient généralement en faisant réagir le zinc et l'acide chlorhydrique, ou le fer et l'acide acétique, ou bien encore le sulfide hydrique, sur les nitrodérivés correspondants.



Les monamines peuvent être considérées comme de l'ammoniaque : NH^3 , dans laquelle un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par un ou plusieurs restes d'hydrocarbures aromatiques. Suivant le nombre d'atomes d'hydrogène remplacés, on obtient des monamines primaires, secondaires ou tertiaires :



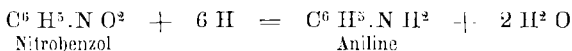
Amidobenzol, $\text{C}^6 \text{H}^5 \cdot \text{N H}^2$.

Aniline, phénylamine.

Anilinum.

Historique. — Unverdorben a préparé l'aniline, en 1826, par distillation sèche de l'indigo. Elle a été découverte ensuite par Runge, dans le goudron de houille. Son nom lui vient de anil, nom portugais de l'indigo. Elle se produit dans la distillation sèche de différentes substances azotées.

Préparation. — On traite 100 p. de nitrobenzol par un égal poids d'eau, puis on ajoute graduellement au mélange 100 p. de fil de fer et 5—10 p. d'acide chlorhydrique concentré. Lorsque la réduction est terminée, on ajoute de l'hydrate calcique, puis on fait passer dans le mélange un courant de vapeur qui entraîne l'aniline :



Propriétés. — L'aniline est un liquide oléagineux, incolore, d'une odeur particulière, aromatique, d'une saveur aromatique brûlante. Elle entre en ébullition à 184,5° et possède une pes. spéc. de 1,020 à 16°. Elle est très peu soluble dans l'eau, mais elle se dissout en toute proportion dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, les huiles grasses et les essences. À l'air, l'aniline se colore en jaune, puis en rouge, puis en brun; ce phénomène est dû à une oxydation. L'aniline s'unit aux acides pour former des sels cristallisés.

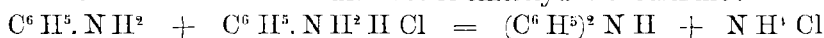
Lorsqu'on ajoute à une solution aqueuse d'aniline de l'hypochlorite calcique en solution ou de l'hypochlorite sodique, la liqueur prend une coloration pourpre

violet; les acides font virer cette couleur au rouge. La solution aqueuse d'acide chromique forme avec l'aniline et ses sels un précipité qui est vert, bleu ou bleu noir, suivant la concentration.

Lorsqu'on traite un peu d'aniline, dans une capsule en porcelaine, par quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, puis qu'on ajoute quelques gouttes de solution de chromate potassique, il se produit une coloration bleu intense, fugace. Lorsqu'on fait bouillir une solution d'aniline, acidulée d'acide sulfurique, avec une très petite quantité de solution diluée de dichromate potassique, la liqueur prend une coloration violette. Lorsqu'on évapore l'aniline avec un petit excès d'acide nitrique, elle abandonne un résidu rouge. La solution aqueuse d'aniline colore le bois de sapin et la moelle de sureau en jaune intense.

Usages. — Mélangée à la toluidine, l'aniline sert à la préparation des couleurs d'aniline. L'industrie emploie beaucoup aussi les dérivés alkylés de l'aniline : la méthylaniline : $C^6H^5.NH(CH^3)$; la diméthylaniline : $C^6H^5.N(CH^3)^2$; l'éthylaniline : $C^6H^5.NH(C^2H^5)$, etc.

Diphénylamine : $(C^6H^5)^2NH$. C'est un corps cristallin, incolore, entrant en fusion à 54° et en ébullition à 310° , que l'on obtient en chauffant à $220-240^\circ$ l'aniline avec le chlorhydrate d'aniline :

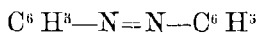


C'est un réactif très sensible de l'acide nitrique.

Toluidine, amidotoluol : $C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ NH^2 \end{array} \right.$. Elle existe sous trois formes isomériques.

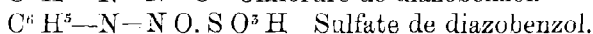
AZODÉRIVÉS.

Ils dérivent du groupe biatomique $-N=N-$, dans lequel les deux affinités libres sont saturées par deux radicaux aromatiques monoatomiques :



Azobenzol

Dans les diazodérivés, l'une des atomicités du groupe : $-N=N-$, est saturée par un radical monoatomique d'hydrocarbure aromatique, l'autre atomicité par un élément ou un groupe électro-négatif :



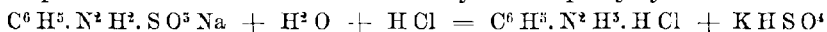
HYDRAZINES.

On donne le nom d'hydrazines à une classe de composés, voisins des diazodérivés, qui dérivent du diamidogène : H^2N-NH^2 , par la substitution de radicaux gras ou aromatiques à 1 ou plusieurs

atomes d'hydrogène. Théoriquement, il peut exister des hydrazines primaires, secondaires, tertiaires et quaternaires; on ne connaît pas encore de représentants des deux derniers groupes. On connaît des hydrazines primaires et secondaires.

Phénylhydrazine, $C^6H^5.HN - NH^2$.

Préparation. — On obtient la phénylhydrazine en traitant le diazobenzol-sulfonate de sodium (*) par l'acide chlorhydrique concentré. Le diazobenzol-sulfonate sodique: $C^6H^5.N^2.SO^5Na$, est partiellement décomposé avec dégagement d'azote et d'acide sulfureux; ce dernier réduit le reste du sel à l'état de phénylhydrazine-sulfonate de potassium: $C^6H^5.N^2H^2.SO^5K$; l'acide chlorhydrique fumant transforme celui-ci en chlorhydrate de phénylhydrazine:



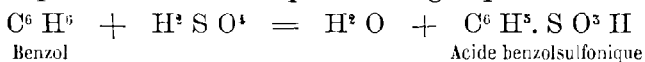
Ce dernier sel, soumis à la distillation avec de l'hydrate sodique, donne la phénylhydrazine.

Propriétés. — Récemment distillée, la phénylhydrazine est un liquide incolore, d'une odeur aromatique faible, bouillant à 233—234° sous une pression de 750 mm. Un mélange réfrigérant la transforme en lamelles brillantes, fusibles à 23°. Sa pes. spéc. est de 1,091 à 21°; elle est peu soluble dans l'eau et dans les alcalis; mais elle se dissout en toute proportion dans l'alcool, l'éther, l'acétone, le chloroforme et le benzol. Elle réduit à froid la liqueur de Fehling, en formant de l'aniline et du benzol. Les oxydants, en solution acide, donnent des sels de diazobenzol ou leurs produits de décomposition.

Usages. — La phénylhydrazine sert à la préparation de l'antipyrine.

ACIDES SULFONIQUES.

On les obtient en faisant réagir l'acide sulfurique concentré ou fumant sur le benzol et ses homologues; il se dégage de l'eau et l'un ou plusieurs des atomes d'hydrogène du noyau benzolique sont remplacés par un nombre correspondant de groupes: SO^5H :



Le soufre du groupe: SO^5H , est uni directement au carbone, aussi les acides sulfoniques sont-ils très stables; on ne peut les décomposer qu'en les fondant avec l'hydrate potassique:

(*) Pour préparer le diazobenzol-sulfonate sodique, on dissout 20 p. d'aniline dans un mélange de 50 p. d'acide chlorhydrique (pes. spéc. 1,19) et de 80 p. d'eau, puis on ajoute du nitrite de sodium, de manière à transformer l'aniline en chlorure de diazobenzol. Le mélange est alors versé dans une solution bien refroidie de sulfite sodique (2 mol. Na^2SO^3 pour 1 mol. d'aniline). Le liquide se colore en jaune rougeâtre et laisse déposer le diazobenzol-sulfonate de sodium.

Benzophénol, C⁶ H⁵. O H.

Phénol, acide phénique, acide carbolique.

Phenolum, acidum phenylicum, acidum carbolicum.

Historique. — Le phénol a été retiré du goudron de houille par Runge, en 1834. Ce chimiste lui donna le nom d'acide carbolique (de *carbo*, charbon). Ce fut Laurent qui prépara le phénol pur, en 1840, et l'appela hydrate de phényle. Le nom de phénol a été proposé par Gerhardt.

État naturel. — Le phénol existe dans le *Castoreum* (Wöhler) et dans l'urine des herbivores (Städler). Il se produit dans la distillation sèche de la houille, des os, du bois, du benjoin. Il se produit encore dans la putréfaction des substances albuminoïdes, et lorsqu'on fond ces dernières avec de l'hydrate potassique, etc., etc.

Préparation. — Par distillation de l'huile lourde de goudron (*). On recueille les produits distillant entre 160 et 200°, qui renferment, outre le phénol, du pyrrol, du crésol, de l'aniline, de la pyridine, etc. Pour retirer le phénol, on rectifie 1 ou 2 fois le premier produit obtenu, puis on le traite par une solution assez concentrée d'hydrate sodique. On chauffe le mélange pendant 1 heure ou 2, par la vapeur d'eau, au moyen d'un serpentín qui traverse le vase où s'accomplit l'opération. On abandonne le liquide au repos pendant quelque temps; il se sépare en 2 couches, dont l'inférieure se compose essentiellement d'une solution de phénate sodique. On soutire cette dernière couche, on la chauffe à 90°, au moyen d'un courant de vapeur, puis on y ajoute un lait de chaux récemment préparé, jusqu'à ce que le mélange devienne laiteux et opaque. On chauffe encore pendant 12 heures; après ce temps, il s'est formé, à la partie supérieure du liquide, une couche épaisse, rouge, plus ou moins écumeuse, qui renferme surtout de la chaux unie à la naphthaline et aux substances résinoïdes. On sépare cette couche, après refroidissement, et l'on traite la solution de phénate sodique par une petite quantité d'acide sulfurique. Cette quantité ne doit neutraliser que le $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{6}$ de la quantité de phénate en solution. Par le repos, il se sépare une couche brune, résinoïde, qui renferme des substances résineuses et des homologues du phénol: crésol, xylénol, etc. Enfin, on ajoute à la liqueur de l'acide sulfurique, en quantité exactement nécessaire pour décomposer le phénate sodique et former du sulfate sodique neutre. Par le repos, il se forme de nouveau 2 couches; la supérieure se compose de phénol impur; on la lave au moyen d'une solution saturée de chlorure sodique, puis on la rectifie, en recueillant les produits qui passent à 182—183°.

Propriétés. — Le phénol pur se présente sous forme de cristaux aiguillés, incolores, entrant en fusion à 44° (le produit entièrement anhydre), d'une pes. spéc. de 1,095—1,098. Lorsqu'il contient de l'eau, il se liquéfie à une température inférieure; lorsqu'il en renferme 8 %, il est liquide à la température ordinaire. Le phénol entre en ébullition à la température de 182—183°.

Lorsqu'il est entièrement pur, le phénol est inaltérable à l'air; le

(*) Voyez p. 730 et suiv.

produit du commerce attire peu à peu l'humidité de l'air, en se colorant en rouge, soit à la suite d'un phénomène d'oxydation, soit sous l'influence de petites quantités de fer qu'il renferme (Fahlbusch). Le phénol possède une odeur particulière, qui rappelle celle de la créosote, et qui est d'autant moins désagréable que le produit est plus pur. Lorsqu'il est très dilué, il possède une saveur douceâtre; concentré, il agit comme caustique sur la peau; à l'intérieur, il est toxique. Sa vapeur brûle avec une flamme fuligineuse.

Le phénol s'unit à une molécule d'eau pour former un hydrate : $C^6H^5.OH + H^2O$, entrant en fusion à 16° . Il se dissout dans 20 p. d'eau environ, en donnant une solution neutre aux papiers réactifs; il se dissout également dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, la glycérine. L'essence de pétrole le dissout abondamment à chaud et le laisse déposer, par refroidissement, sous forme de cristaux isolés. Un contenu de 2 % en eau rend trouble la solution du phénol dans le chloroforme ou le sulfure de carbone, et, à la longue, il se sépare des gouttelettes d'eau. L'acide sulfurique concentré dissout le phénol, sans s'échauffer, en le transformant en acide sulfophénique; l'acide nitrique, suivant sa concentration et la durée de l'action, donne du mono-, du di- ou du trinitrophénol. Le brome forme, dans les solutions aqueuses de phénol les plus diluées, un précipité blanc de tribromophénol : $C^6H^2Br^3.OH$. Le phénol coagule les matières albuminoïdes; aussi détruit-il les ferments et les organismes inférieurs; il agit comme antiseptique; il empêche la putréfaction et la fermentation.

Essai. — Le phénol officinal renferme généralement de petites quantités d'eau, d'où il résulte qu'il entre en fusion entre 35° et 44° . En tous cas, le phénol doit être cristallisé à la température ordinaire. Mélangé de son volume de chloroforme ou d'éther, il doit donner une solution limpide. Agité avec 20 fois son poids d'eau, il doit également donner une solution limpide; de fortes traces de crésol troubleraient la solution soumise à cet essai. Un contenu d'eau dépassant 1 % serait indiqué par les essais précédents; la solution dans l'éther et le chloroforme serait trouble.

On ajoute au phénol un égal volume d'acide sulfurique concentré et l'on agite; le mélange s'échauffe, mais reste limpide et incolore. Dilué de 5—10 fois son volume d'eau, il donne également une solution limpide, qui prend une coloration violette durable, lorsqu'on l'additionne de quelques gouttes de solution de chlorure ferrique.

Les réactions d'identité sont données dans le paragraphe suivant.

Caractères du phénol. Les solutions aqueuses de phénol, dont la dilution ne dépasse pas 1 : 1000, donnent, avec une solution diluée de chlorure ferrique neutre, une coloration bleu violet. Cette réaction ne se produit pas en présence d'acides, de sels métalliques, d'alcool, d'éther, de glycérine, etc.

Lorsqu'on ajoute un excès d'eau de brome saturée à une solution aqueuse de phénol, il se précipite du tribromophénol, sous forme de flocons, lorsque la solution n'est pas trop diluée, ou bien sous forme de trouble laiteux, lorsque la liqueur ne renferme que des traces de phénol. Le trouble se produit encore lorsque la dilution est de 1 : 100000; toutefois il ne se manifeste qu'après quelque temps. Par le repos, le tribromophénol prend une texture grumeleuse cristalline et, sous le microscope, se montre composé de petites aiguilles.

On ajoute à quelques gouttes d'acide chlorhydrique une petite quantité de solution phéniquée, puis 1 goutte d'acide nitrique et l'on chauffe; il se produit une coloration pourpre cramoisi. On fait arriver dans un tube à réaction 1-2 c.c. d'acide sulfurique et un égal volume de la solution de phénol, puis on fait tomber quelques grains de nitrate potassique; chacun de ces grains produit une strie violette dans le liquide et, par agitation, la solution entière devient d'un violet intense.

On peut aussi faire bouillir la solution aqueuse de phénol avec une solution aussi neutre que possible de nitrate mercurique; on ajoute alors une trace de nitrite potassique en solution; il se produit une coloration rouge, qui est encore sensible pour une dilution de 1 : 100 000.

On traite 5-10 g. de solution diluée de phénol par 1-3 gouttes d'ammoniaque aqueuse, puis on ajoute un peu d'eau de brome, ou bien on chauffe avec un peu d'hypochlorite sodique ou calcique; il se produit une coloration bleu intense, qui passe au rouge par les acides.

On évapore à siccité la solution de phénol, après y avoir ajouté $\frac{1}{4}$ vol. d'acide nitrique fumant; on obtient un résidu d'acide picrique, qui, traité par 1 goutte de solution de cyanure potassique, donne une coloration rouge intense, formée par le sel potassique d'un acide non encore connu à l'état de liberté, l'acide isopurpurique : $C^8H^4KN^5O^6$.

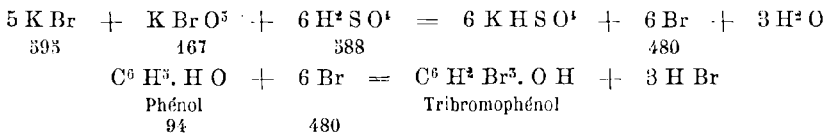
Détermination quantitative du phénol. On ajoute à la solution aqueuse à examiner un léger excès d'eau de brome récemment préparée; on laisse déposer, on recueille le tribromophénol sur un filtre taré, on le lave au moyen d'eau jusqu'à ce que le liquide filtré ne possède plus de réaction acide, puis on pèse après dessiccation à 80°. 331 p. de tribromophénol : $C^6H^3Br^3.OH$, répondent à 94 p. de phénol : $C^6H^5.OH$.

La pharmacopée germanique dose les solutions aqueuses de phénol par un mélange de deux solutions titrées, l'une de bromate, l'autre de bromure potassique, que l'on acidule par l'acide sulfurique. Les solutions ont la concentration suivante :

Solution de bromure potassique : 5,94 g. de bromure potassique pur et sec dans un litre d'eau distillée.

Solution de bromate potassique : 1,667 g. de bromate potassique pur et sec dans un litre d'eau distillée.

Un mélange de 50 c.c. de chacune de ces solutions dégage, après addition de 5 c.c. d'acide sulfurique concentré, une quantité de brome suffisante pour transformer 0,0469 g. de phénol en tribromophénol. Le papier amidonné à l'iodure de zinc marque la fin de la réaction :



On peut remplacer ce titrage incommode par le suivant :

On prépare une solution titrée de brome en dissolvant 8-9 g. de brome dans un litre d'eau, à la faveur de quelques g. de bromure potassique. On chauffe ensuite une solution aqueuse renfermant 1 g. d'iodure potassique et l'on y ajoute 10 c.c. de la solution de brome. On dose alors l'iode mis en liberté, au moyen de la solution d'hyposulfite sodique (voyez p. 32). D'après les résultats donnés par cet essai, on ajoute à la solution de brome une quantité d'eau suffisante pour que 10 c.c. de cette solution correspondent à 10 c.c. de solution d'hyposulfite sodique, c'est-à-dire jusqu'à ce que 1 c.c. renferme 0,008 g. de brome. Pour opérer un dosage, on fait arriver cette solution dans la solution aqueuse de phénol, jusqu'à ce qu'une goutte du mélange colore en bleu quelques gouttes

d'empois d'amidon ioduré. Chaque c.c. employé de solution de brome répond à 0,001566 de phénol. En effet, la seconde des formules ci-dessus nous donne la proportion :

$$480 : 94 = 0,08 : 0,001566$$

Th. Chandelon recommande l'emploi d'une solution de brome dans l'hydrate potassique (solution d'hypobromite) qui présente l'avantage de ne pas donner lieu à volatilisation de vapeurs de brome. On prépare cette liqueur en ajoutant, par petites portions, 10 g. de brome à une solution de 15 g. d'hydrate potassique dans 1 litre d'eau; puis on titre la solution par rapport à une solution de phénol à $\frac{1}{2}$ ‰, de façon que 50 c.c. de la première liqueur répondent à 5 c.c. de la seconde. Comme dans le titrage précédent, la fin de la réaction est indiquée par l'empois d'amidon ioduré. On fait arriver la solution de phénol, dans 50 c.c. de solution bromée, jusqu'à ce que le mélange cesse de bleuir l'empois ioduré. Le contenu en phénol est indiqué par la formule : $\frac{0,05 \times 100}{x}$ (x représente le nombre de c.c. employés de la solution de phénol).

Usages. — On emploie le phénol comme désinfectant, antiseptique et caustique; en lotions, en injections, etc. On l'a également donné à l'intérieur, à la dose de 0,025—0,05—0,1 g. 3—5 fois par jour. Dose maxima : 0,1 g. En un jour : 0,5 g. (Pharm. germ.), 5—15 g. de phénol suffisent pour causer la mort.

Antidote : le sucrate de chaux, le lait, les substances albuminoïdes, après avoir provoqué les vomissements.

Le phénol s'emploie à l'extérieur en solutions aqueuses de différente concentration : 5:100—,2,5:100—,1:100.

Pour transformer le phénol en pilules, on le mélange, par fusion, avec un poids égal de cire, puis on incorpore au mélange 2 ou 3 fois son poids de poudre végétale.

Le phénol brut : *Acidum carbolicum crudum*, est un liquide de couleur jaune ou brunâtre, qui ne donne pas avec l'eau de solution entièrement limpide et qui sert exclusivement comme désinfectant et aux usages vétérinaires.

Phénates ou phénylates. L'atome d'hydrogène de l'hydroxyle du phénol peut être remplacé par un atome d'un métal alcalin ou alcalino-terreux; on obtient ainsi des phénates ou phénylates. On prépare ces composés en dissolvant le phénol dans l'hydrate métallique correspondant au sel que l'on veut obtenir. L'anhidride carbonique décompose les phénates, en en séparant le phénol.

La pharmacopée germanique de 1872 possédait une solution de phénate sodique, *Liquor natrîi carbolicî*, qu'elle préparait en dissolvant 5 p. de phénol dans un mélange de 1 p. de solution d'hydrate sodique à 1,33 pes. spéc. et de 4 p. d'eau; cette liqueur était un mélange de phénate sodique et de phénol, elle n'a pas été conservée dans la pharmacopée de 1883.

Lorsqu'on fait réagir les iodures des radicaux alcooliques sur les phénates alcalins, on obtient des combinaisons analogues aux éthers,

dans lesquelles un atome d'hydrogène du phénol est remplacé par un radical alcoolique monoatomique.

Ether méthylique phénique, anisol : $C^6H^3.O.CH^3$. — C'est un liquide incolore, d'une odeur éthérée, que l'on obtient aussi en distillant l'acide anisique avec l'hydrate barytique.

De même que dans le benzol, on peut substituer un ou plusieurs atomes d'hydrogène à un nombre correspondant de groupes NO^2 , de même, on peut remplacer un ou plusieurs atomes d'hydrogène du phénol par ce groupe, et l'on obtient ainsi les nitrophénols. On connaît des mono-, des di- et des trinitrophénols.

Trinitrophénol, $C^6H^3(NO^2)^3.OH$.

Acide picrique, amer de Welter.

Trinitrophenolum, acidum picricum.

Historique. — Le trinitrophénol a été préparé pour la première fois en 1799 par Welter, qui l'obtint en faisant bouillir de la soie avec l'acide nitrique. Il se produit lorsqu'on fait réagir l'acide nitrique sur le phénol et sur plusieurs de ses dérivés, sur l'aniline, la salicine, l'acide salicylique, l'indigo, la soie, la laine, l'aloès, le benjoin, le baume de Pérou, la résine acaroiide, etc.

Préparation. — On ajoute par très petites portions du phénol à de l'acide nitrique froid, à 1,34 pes. spéc., jusqu'à ce que toute réaction ait cessé; on chauffe alors la masse résinoïde obtenue pour la transformer aussi complètement que possible en acide picrique. Après refroidissement, on recueille sur un entonnoir les cristaux d'acide picrique qui se sont précipités, on les égoutte, on les lave avec un peu d'eau, puis on les redissout dans de l'eau contenant une très faible quantité d'acide sulfurique (1:500). Les cristaux obtenus de cette solution, sont généralement suffisamment purs. Pour obtenir une purification complète, on doit transformer l'acide picrique en picrate potassique ou sodique; ces deux sels cristallisent aisément; on les décompose ensuite par l'acide sulfurique très dilué.

On fabrique industriellement l'acide picrique en faisant un mélange par parties égales de phénol et d'acide sulfurique à 1,81 pes. spéc.; on fait arriver dans l'acide sulfophénique ainsi obtenu de l'acide nitrique concentré, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs d'acide hyponitrique. Après refroidissement, la masse est exprimée et transformée en picrate sodique par une solution de carbonate sodique. On décompose le picrate par l'acide chlorhydrique, et l'on fait cristalliser de l'eau bouillante l'acide picrique ainsi obtenu.

Propriétés. — L'acide picrique se présente sous forme de prismes ou de paillettes cristallines, brillantes, de couleur jaune. Il se dissout dans 86 p. d'eau à la température de 15°, en donnant une liqueur d'un jaune intense; la coloration est encore perceptible dans une solution très diluée (1:10000). La solution aqueuse d'acide picrique possède une saveur amère et une réaction acide; elle est toxique. L'acide

picrique est facilement soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther; sa solution dans l'éther, le chloroforme et l'essence de pétrole n'est presque pas colorée. Il entre en fusion à 122°; à une température supérieure, il détonne. Les solutions d'acide picrique colorent fortement les fibres et les tissus animaux (laine, soie, peau) en jaune; au contraire, les tissus végétaux (coton, papier, etc.) ne se colorent pas au contact de cet acide, ou du moins, la coloration qu'ils prennent est immédiatement enlevée par l'eau. L'acide picrique joue le rôle d'un acide monobasique; il forme des picrates parfaitement cristallisables; il forme aussi des combinaisons cristallisables avec quelques hydrocarbures aromatiques.

Le chlorure de chaux décolorant transforme l'acide picrique en chloropicrine (nitrochloroforme) : $\text{C Cl}^5 (\text{N O}^2)$; l'acide sulfhydrique transforme le picrate ammonique, en solution alcoolique, en picramate ammonique; l'acide acétique décompose ce dernier sel, en mettant en liberté l'acide picramique ou dinitroamidophénol : $\text{C}^6 \text{H}^2 (\text{N O}^2)^2 \text{N H}^2 . \text{O N H}^1$; cet acide cristallise en aiguilles rouges.

L'hydrogène naissant, obtenu au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, transforme l'acide picrique en un composé peu stable, le triamidophénol : $\text{C}^6 \text{H}^2 (\text{N H}^2)^3 . \text{O H}$. Lorsqu'on chauffe à 60° une solution de 2 p. de cyanure potassique dans 4 p. d'eau, puis qu'on ajoute une solution bouillante de 1 p. d'acide picrique dans 9 p. d'eau, le mélange se colore en rouge foncé; par le refroidissement, il se sépare des écailles brun rouge d'un éclat métallique, qui constituent le sel potassique : $\text{C}^6 \text{H}^4 \text{K N}^3 \text{O}^6$, d'un acide inconnu à l'état de liberté, l'acide picrocyaminique ou isopurpurique. L'isopurpurate ammonique sert à la teinture de la soie et de la laine.

L'acide picrique est surtout caractérisé par son action sur les fibres animales, et par la formation de l'acide isopurpurique.

Usages. — L'acide picrique sert à la teinture de la laine et de la soie; il sert parfois à la précipitation des alcaloïdes; les picrates alcalins sont employés comme matières explosives.

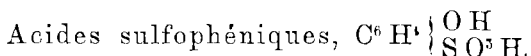
ACIDES SULFONIQUES.

Les phénols s'unissent encore plus facilement que les hydrocarbures aromatiques à l'acide sulfurique, pour former des acides sulfoniques; et, suivant la température à laquelle s'accomplit la réaction et la concentration de l'acide sulfurique, on obtient des acides mono-, di- ou trisulfoniques.

La constitution des acides monosulfoniques est représentée par la formule : $\text{C}^6 \text{H}^1 \left\{ \begin{array}{l} \text{O H} \\ \text{S O}^2 \text{H} \end{array} \right.$

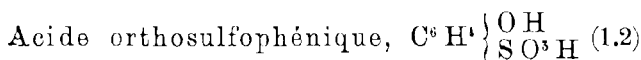
Lorsqu'on fait réagir l'acide sulfurique sur le phénol, à la température ordinaire, on obtient un mélange d'acide orthosulfophénique et d'acide parasulfophénique; lorsque la réaction se produit à chaud, on n'obtient plus que de l'acide parasulfophénique.

L'acide sulfophénique ne doit pas être confondu avec un de ses isomères, l'acide phénylsulfurique, qui n'est connu qu'à l'état de sel et dont la constitution est exprimée par la formule : $C^6H^5O.SO^3H$.



Acides phénolsulfoniques, acides oxyphénylsulfoniques.

On connaît trois acides sulfophéniques appartenant aux séries ortho-, para- et méta-. Les deux premiers possèdent un certain intérêt pharmaceutique.



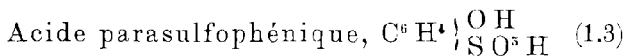
Acide orthoxyphénylsulfonique, acide orthophénolsulfonique.

Aseptol.

Cet acide se forme en même temps que de petites quantités d'acide parasulfophénique, lorsqu'on abandonne à la température ordinaire et pendant plusieurs semaines un mélange de phénol et d'acide sulfurique.

L'acide orthosulfophénique est un liquide sirupeux, de couleur ambrée, d'une densité de 1,450 environ, d'une odeur faible. Fondu avec l'hydrate potassique, il fournit de la pyrocatechine et du β -diphénol. Son sel potassique cristallise avec 2 mol. d'eau, son sel sodique avec 1 $\frac{1}{2}$ mol.; ils sont l'un et l'autre, comme l'acide lui-même, très solubles dans l'eau. Lorsqu'on le chauffe au bain-marie, il se transforme en acide parasulfophénique.

L'acide orthosulfophénique a été préconisé récemment sous le nom d'aseptol, comme un antiseptique, destiné à remplacer l'acide salicylique, le phénol, etc.



Acide para-oxyphénylsulfonique, acide paraphénolsulfonique.

Préparation. — On chauffe au bain-marie un mélange de 100 g. de phénol pur cristallisé et de 110 g. d'acide sulfurique concentré à 1,840 pes. spéc., jusqu'à ce qu'une prise d'essai donne avec l'eau une solution entièrement limpide :



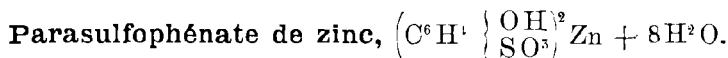
Cet acide peut cristalliser en aiguilles très déliquescentes (Kopp);

fondu avec de l'hydrate potassique, il fournit de la résorcine. Il est employé à la préparation des sulfophénates.

Parasulfophénate calcique : $[\text{C}^6\text{H}^4(\text{OH})\cdot\text{SO}^3]^2\text{Ca} + 6\text{H}^2\text{O}$. Il se présente en petits cristaux foliacés, incolores, transparents, assez solubles dans l'eau et dans l'alcool bouillant.

On le prépare en saturant une solution diluée (1:10) d'acide parasulfophénique, par le carbonate calcique, en filtrant et en évaporant.

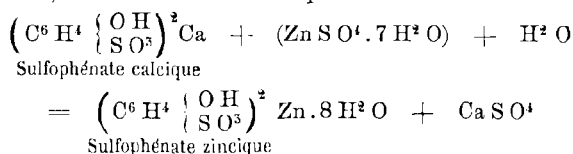
On a prescrit ce sel contre le rachitisme et la diarrhée des enfants.



Sulfophénate zincique.

Zincum sulfophenicum, zincum sulfocarbohcicum.

Préparation. — On chauffe au bain-marie un mélange de 10 p. de phénol pur cristallisé et de 11 p. d'acide sulfurique à 1,840 pes. spéc., jusqu'à ce qu'une prise d'essai se dissolve dans l'eau en donnant une solution entièrement limpide. L'acide parasulfophénique ainsi obtenu est versé dans 10 fois son poids d'eau bouillante et la liqueur acide est ensuite sursaturée par du carbonate calcique précipité (ou par du carbonate barytique). On l'abandonne au repos pour favoriser la déposition du carbonate calcique en excès et du sulfate calcique, formé aux dépens de l'acide sulfurique non combiné; on filtre, on lave le précipité au moyen d'un peu d'eau; on réunit les liqueurs filtrées et on les traite par une solution aqueuse de 15,3 p. de sulfate zincique. On laisse déposer la liqueur, on la sépare par filtration du sulfate calcique qui s'est précipité, puis on l'évapore à siccité après l'avoir additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique dilué. Le résidu est repris par l'alcool bouillant et abandonné à la cristallisation. Si la liqueur était colorée, on y ajouterait un peu de charbon animal. Les cristaux obtenus par le refroidissement et par l'évaporation spontanée de l'alcool, sont desséchés à la température ordinaire :

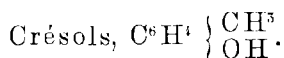


Propriétés. — Le parasulfophénate zincique cristallise en prismes ou en tables rhombiques, incolores, inodores, d'une saveur âcre, métallique. Ces cristaux s'effleurissent à l'air; ils se dissolvent dans 2 p. d'eau, à la température ordinaire, dans 5 p. d'alcool à 90 %: au contact de l'air, ils prennent une coloration rougeâtre. La solution aqueuse de sulfophénate zincique est colorée en violet par le chlorure ferrique; le sulfide hydrique en précipite tout le zinc, et la solution ne renferme plus que l'acide sulfophénique, que l'on peut en retirer à l'état cristallin, par évaporation dans l'exsiccateur sur l'acide sulfurique.

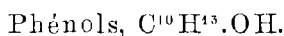
Essai. — Le sulfophénate zincique doit être sensiblement incolore et inodore; il doit se dissoudre dans 2 p. d'eau et dans 5—6 p. d'alcool. Sa solution aqueuse ne doit pas se troubler par le chlorure barytique — absence de sulfate zincique —; le sulfide hydrique doit la précipiter en blanc pur; le carbonate

ammonique y produit un précipité blanc, entièrement soluble dans un excès du précipitant — absence de sels alcalino-terreux et terreux —. Lorsqu'on précipite 1 g. du produit par le sulfide hydrique ou le sulfhydrate ammoniac et que l'on calcine le sulfure après l'avoir mouillé d'acide nitrique, en ayant soin d'ajouter un fragment de carbonate ammoniac pendant la calcination, on obtient un résidu d'oxyde de zinc de 0,14—0,15 g.

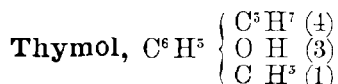
Usages. — On emploie surtout le parasulfophénate de zinc à l'extérieur, en compresses, en collyres, en injections, à la même dose que le sulfate zincique.



Les trois crésols isomères indiqués par la théorie existent dans les parties de l'huile lourde de goudron, qui distillent entre 198° et 203°. L'orthocrésol (1,2) entre en fusion à 31° et en ébullition à 185—186°; le métacrésol (1,3) est un liquide incolore, qui ne se solidifie pas par le refroidissement et entre en ébullition à 201°; le paracrésol (1,4) se forme lorsqu'on distille l'urine de l'homme avec de l'acide chlorhydrique; il entre en fusion à 36° et en ébullition à 199°.



On en connaît trois isomères, qui tous les trois doivent être considérés comme des méthylpropylphénols : $C^6 H^5 \left\{ \begin{array}{l} C^3 H^7 \\ C H^5 \\ O H \end{array} \right.$. Ce sont : le thymol, le carvol et le carvaerol.



Camphre de thym, acide thymique.

Thymolum, acidum thymicum.

Historique. — Le camphre de thym est connu depuis le siècle dernier; son nom de thymol lui a été donné par Lallemand, en 1853.

Le thymol se rencontre en même temps que le cymol : $C^{10} H^{14}$, et le thymène : $C^{10} H^{16}$, dans l'essence du *Thymus vulgaris*, de la *Monarda punctata* et du *Ptychotis ajowan*.

Préparation. — On agite l'essence de thym avec un égal volume de solution de soude, d'une pes. spéc. de 1,33, préalablement chauffée. Après quelques heures, on dilue le mélange de 2-3 fois son poids d'eau bouillante. Les hydrocarbures qui accompagnent le thymol dans l'essence sont mis en liberté; on les sépare, par filtration, de la solution de thymolate sodique et l'on décompose cette dernière par l'acide chlorhydrique. Le thymol se sépare sous forme d'un liquide oléagineux; on le recueille, on le déshydrate, on le rectifie et on l'abandonne à la cristallisation dans un endroit frais.

Propriétés. — Le thymol forme de gros cristaux hexagonaux, incolores, qui possèdent une pes. spéc. de 1,028; il entre en fusion à 51° et en ébullition à 230°; toutefois, il se volatilise déjà à 100° et distille aisément avec la vapeur d'eau. Il possède une odeur agréable de thym et une saveur aromatique, brûlante. Le thymol n'est soluble que dans 1100 p. d'eau, mais il se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'essence de pétrole, la solution d'hydrate sodique, etc. La solution alcoolique du thymol possède une réaction neutre; elle n'est pas colorée par le chlorure ferrique; l'eau de brome la trouble, mais n'y forme pas de précipité cristallin.

L'acide sulfurique concentré, surtout en présence d'une trace de sucre de canne, colore le thymol en rouge violet. Suivant Hammarsten et Robbert, la coloration est encore sensible dans une solution au millionième, lorsqu'on traite la solution de thymol par l'acide acétique anhydre et l'acide sulfurique.

A la température de 50—60°, l'acide sulfurique transforme le thymol en acide thymolsulfonique : $C^{10}H^{12}(OH)SO^3H$; ce dernier peut cristalliser par évaporation et lorsqu'on le soumet à la distillation avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, il donne naissance à la thymoquinone : $C^6H^2O^2 \left\{ \begin{array}{l} C^3H^7 \\ C^3H^5 \end{array} \right.$

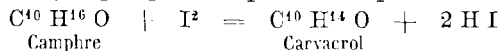
Essai. — Le thymol doit être entièrement incolore; il doit se dissoudre à froid dans 4 p. d'acide sulfurique, en donnant une solution jaunâtre, qui devient d'un beau rose rouge sous l'influence d'une chaleur modérée. Lorsqu'on verse cette solution dans 10 vol. d'eau, qu'on fait digérer le mélange avec un excès de carbonate basique de plomb, puis qu'on le filtre, on obtient une liqueur qui se colore en bleu violet par une très petite quantité de chlorure ferrique. L'eau de brome forme un trouble laiteux dans la solution aqueuse de thymol.

La solution aqueuse du thymol est neutre aux papiers réactifs; elle ne doit pas être colorée par le chlorure ferrique; elle se volatilise entièrement à la chaleur du bain-marie.

Usages. — Le thymol est un antiseptique énergique, que l'on emploie aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur et en inhalations.

Carvacrol, $C^6H^8 \left\{ \begin{array}{l} C^3H^7 (4) \\ O H (2) \\ C H^3 (1) \end{array} \right.$ (ϵ -cymophénol). Il existe dans l'essence de

l'Origanum hirtum et probablement aussi dans celle de *l'O. vulgare* et d'autres plantes du même genre. On l'obtient en chauffant le carvol, qui possède la même formule brute, avec $\frac{1}{10}$ de son poids d'acide phosphorique; en faisant bouillir pendant longtemps 5 p. de camphre avec 1 p. d'iode :

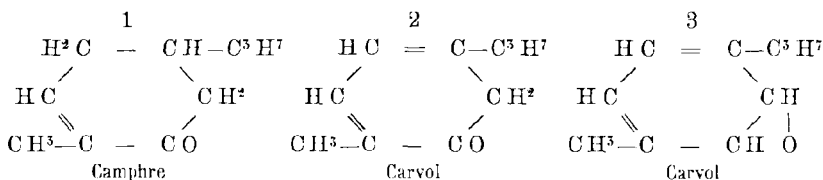


Enfin, on l'obtient encore en fondant l'acide cymolsulfonique avec l'hydrate potassique.

Le carvacrol est un liquide oléagineux, entrant en ébullition vers 236.5°. d'une pes. spéc. de 0,9856 à 15°. Il s'unit au sulfide hydrique comme le thymol. Il est optiquement indifférent.

Carvol. Il est isomère du thymol et du carvacrol. Suivant Goldschmidt, il

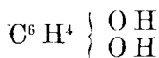
posséderait la constitution exprimée par la formule (2), qui le rattache au camphre (1) et non pas la constitution figurée en (3), qui avait été considérée par Kékulé comme répondant mieux à la réalité des faits.



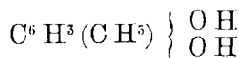
Le carvol constitue la partie oxygénée de l'essence de cumin; il est contenu pour 60-70 % dans celle du *Carum carvi*, dont on peut le retirer par distillation fractionnée. L'essence d'*Anethum graveolens* en contient environ 30 %. Enfin, il existe dans l'essence de *Mentha crispata*, sous une modification lévogyre.

Le carvol est un liquide incolore, d'une odeur de cumin, entrant en ébullition à 225° et possédant une pes. spéc. de 0,958 à 15°.

PHÉNOLS BIATOMIQUES.



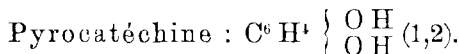
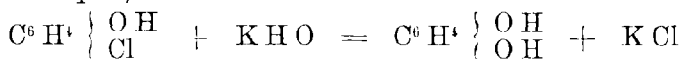
Pyrocatechine
Résorcine
Hydroquinone



Orcine
Homopyrocatechine

Les phénols biatomiques existent pour la plupart dans le règne végétal. Ils se produisent soit par fusion de résines avec l'hydrate potassique, soit par la décomposition d'acides qui se trouvent dans certains lichens (orcine).

Artificiellement, on les obtient en fondant avec la potasse les produits de substitution monohalogénés ou monosulfonés des phénols monoatomiques, etc.



Orthodioxybenzol, acide pyrocatechique.

La pyrocatechine existe dans les feuilles d'automne de l'*Ampelopsis hederacea* et dans différentes espèces de kino. On la rencontre, unie à l'acide sulfurique : $\text{C}^6\text{H}^4 \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{S} \text{O}^5\text{H} \\ \text{OH} \end{array} \right.$, dans l'urine normale du cheval et dans l'urine pathologique de l'homme.

La pyrocatechine se produit dans la distillation sèche du cachou, du kino, de différentes matières tanniques, du bois et de l'extrait aqueux du *Vaccinium myrtillus*. Elle prend encore naissance, à côté de la résorcine et de la phloroglucine, lorsqu'on fond le phénol avec de la soude et, en général, lorsqu'on fond les alcalis caustiques

avec différentes résines, telles que le benjoin, la racine de gayac, etc. Il s'en forme aussi lorsqu'on chauffe avec de l'eau, à la température de 200—280°, différents hydrates de carbone, cellulose (papier à filtrer), amidon, sucre de canne; enfin, lorsqu'on traite à la température de 200° le gayacol : $C^6 H^4 \left\{ \begin{array}{l} O \cdot C H^5 \\ O H \end{array} \right.$, par l'acide iodhydrique.

Préparation. — On prépare la pyrocatéchine en faisant passer un courant de gaz acide iodhydrique à travers du gayacol, chauffé à 200°.

On peut aussi l'obtenir en chauffant brusquement dans une cornue du cachou ou du kino pulvérisé; on condense les vapeurs dans un récipient bien refroidi; on obtient ainsi un liquide distillé, brun, qui, abandonné à l'évaporation, à la température de 30°, dépose des cristaux de pyrocatéchine.

Propriétés. — La pyrocatéchine sublimée se présente sous forme de paillettes rhombiques, blanches, brillantes, d'une odeur faible, d'une saveur amère. Cristallisée d'une solution, elle constitue des cristaux prismatiques courts. Elle entre en fusion à 104° et en ébullition à 240—245°. Sa pes. spéc. est de 1,344. Elle se dissout facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther. La solution aqueuse de pyrocatéchine, traitée par le chlorure ferrique, prend une coloration émeraude, qui passe au violet rouge, par addition de carbonate sodique ou d'ammoniaque. L'acétate de plomb produit dans la solution aqueuse de pyrocatéchine, un précipité blanc : $C^6 H^4 O^2 Pb$. Cette même solution aqueuse de pyrocatéchine réduit les solutions des métaux nobles à froid, et la liqueur de Fehling à la température de l'ébullition.

Ether méthylique de la pyrocatéchine, gayacol : $C^6 H^4 \left\{ \begin{array}{l} OCH^5 \\ O H \end{array} \right.$. Le gayacol se rencontre dans le goudron de hêtre; il est le constituant le plus important de la créosote que l'on en retire; il se produit aussi dans la distillation sèche de la résine de gayac. On peut l'obtenir encore en chauffant la pyrocatéchine avec de l'hydrate potassique et de l'acide méthylsulfurique. Le gayacol est un liquide oléagineux, incolore, d'une odeur aromatique agréable, qui entre en ébullition à 200°; pes. spéc. 1,117 à 13°. Il est peu soluble dans l'eau; sa solution alcoolique est colorée en émeraude par le chlorure ferrique.

Résorcine, $C^6 H^4 \left\{ \begin{array}{l} O H \\ O H \end{array} \right.$ (1,3).

Métadioxybenzol.

La résorcine se produit lorsqu'on fond avec l'hydrate potassique les gommés résines *Ammoniac*, *Sagapenum*, *Galbanum*, *Asa foetida*, la résine acaroiide, etc., et lorsqu'on fond avec le même hydrate potassique le métachlorophénol, le métasulfophénol et certains produits disubstitués du benzol.

Préparation. — Pour obtenir la résorcine, on traite la gomme ammoniac ou le galbanum par l'alcool; on filtre la solution, puis on précipite le liquide filtré par une notable quantité d'eau; la résine, séparée de la gomme à laquelle elle était mélangée, est alors fondue dans un creuset d'argent avec 2 $\frac{1}{2}$ —3 p.

d'hydrate potassique. Lorsque la masse est devenue homogène, on la laisse refroidir, on la dissout dans l'eau, puis on acidule la liqueur par de l'acide sulfurique dilué et on l'agite aussitôt avec de l'éther. Le résidu de l'évaporation de l'éther est purifié par distillation; on recueille les produits qui passent entre 270° et 280°.

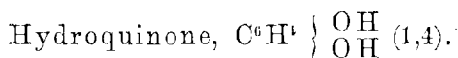
Industriellement, on prépare la résorcine en maintenant en fusion, pendant plusieurs heures, l'acide benzoldisulfonique avec de l'hydrate sodique. Après refroidissement, on traite la masse fondue par l'eau; on acidule la liqueur par l'acide chlorhydrique, on l'agite avec de l'éther et on la purifie comme il est dit plus haut.

L'acide benzoldisulfonique : $C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} SO^3H \\ SO^3H \end{array} \right.$ se produit lorsque l'on chauffe vers 270°, 1 p. de benzol et 2 p. d'acide sulfurique à 1,840 pes. spéc.

Propriétés. — La résorcine cristallise en prismes ou en tables incolores, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, insolubles dans le chloroforme et le sulfure de carbone. Elle possède une réaction neutre et une saveur douceâtre âcre. Par la conservation, elle prend graduellement une coloration rouge; lorsqu'elle est pure, elle entre en fusion à 118° et en ébullition à 276°; moins pure, elle fond entre 100° et 112°. Le chlorure ferrique colore sa solution en violet; l'acétate de plomb ne la précipite pas; le nitrate d'argent n'est réduit qu'avec le concours de la chaleur. L'acide nitrique concentré et froid forme de la trinitrorésorcine : $C^6H(NO^2)^3(OH)^2$, cristaux jaunes que l'on obtient aussi en faisant réagir l'acide nitrique sur les gommés résines galbanum, ammoniac, asa foetida, sagapenum, sur le bois jaune, sur l'extrait de Fernambouc, etc.

Pour déceler de petites quantités de résorcine, on traite la solution étherée (1 : 80) de cette dernière par quelques gouttes d'acide nitrique à 1,25 pes. spéc., saturé d'anhydride nitreux; on laisse reposer pendant 24 heures. Après ce temps, il s'est précipité de la diazorésorcine, que l'on dissout dans de l'ammoniaque aqueuse; il se forme, pour de très petites quantités de diazorésorcine, une coloration bleu violet.

Usages. — La résorcine est employée comme antiseptique; elle produit toutefois des effets accessoires qui commandent des précautions dans son emploi. Les doses auxquelles on l'administre devraient être fixées à 0,5—1—2 g. La dose de 5 g. est très forte et ne peut être absorbée que par des malades habitués à des doses de 3—4 g. Dans les arts, la résorcine sert à la préparation des matières colorantes.

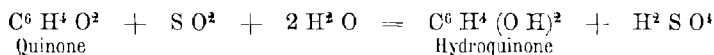


Paradiöxybenzol.

L'hydroquinone se forme par distillation sèche de l'acide quinique, par la réduction de la quinone au moyen de l'anhydride sulfureux, lorsqu'on oxyde

l'aniline par l'acide chromique, lorsque l'on dédouble l'arbutine sous l'influence des ferments ou de l'acide sulfurique dilué.

On l'obtient d'habitude en suspendant dans de l'eau de la quinone finement divisée et en faisant passer de l'anhydride sulfureux dans la liqueur, jusqu'à décoloration. On évapore la solution pour la faire cristalliser :



L'hydroquinone forme des cristaux incolores, d'une saveur douceâtre, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle entre en fusion à 169°. Sa solution aqueuse n'est pas précipitée par l'acétate de plomb; l'ammoniaque la colore en rouge brun.

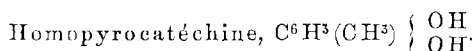
On a employé l'hydroquinone comme antiseptique.

Quinone : $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^2$. La quinone se présente sous forme de paillettes jaunes, d'une odeur pénétrante, qui entrent en fusion à 116°, qui sont peu solubles dans l'eau froide, mais se dissolvent bien dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther.

On l'obtient en traitant un mélange de 1 p. d'aniline avec 8 p. d'acide sulfurique et 30 p. d'eau, par 3,5 p. de dichromate potassique pulvérisé. Après quelques heures, on chauffe le mélange à 35° et, lorsqu'il est refroidi, on l'agite avec de l'éther; par évaporation de l'éther, on obtient la quinone en paillettes d'un jaune d'or.

Orcine, dioxytoluol : $\text{C}^6\text{H}^3(\text{C H}^3) \left\{ \begin{array}{l} \text{O H} \\ \text{O H} \end{array} \right. + \text{H}^2\text{O}$. — Elle se rencontre dans plusieurs lichens de la famille des *Roccella* et des *Lecanora*. Elle se forme aux dépens des différents acides (orsellique, évernique, lécanorique, rocellique, etc.) que renferment les lichens, lorsqu'on chauffe ces derniers avec de l'hydrate calcique. Il s'en produit aussi lorsqu'on fond l'aloès avec de l'hydrate potassique.

L'orcine forme des cristaux incolores, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle se combine à l'ammoniaque pour donner un composé cristallin : $\text{C}^6\text{H}^3\text{O}^2.\text{N H}^3$, qui, par l'action de l'air, se transforme en une poudre brune amorphe : l'orcéine : $\text{C}^7\text{H}^7\text{N O}^5$. Cette dernière se dissout dans l'alcool et les alcalis, en se colorant en rouge. L'orcéine est le constituant le plus important de l'orselle du commerce.



Ether méthylique de l'homopyrocatechine, créosol, homogayacol : $\text{C}^6\text{H}^3(\text{C H}^3) \left\{ \begin{array}{l} \text{O H} \\ \text{O C H}^3 \end{array} \right.$. Il se trouve en assez grandes quantités dans la créosote du goudron de hêtre. C'est un liquide incolore, d'une odeur agréable, à peine soluble dans l'eau, qui entre en ébullition à 220°.

Créosote du goudron de hêtre.

Creosotum.

La créosote a été découverte en 1832 par Reichenbach, dans le goudron de hêtre. On la considéra pendant un certain temps comme identique avec l'acide phénique, que l'on nommait créosote du goudron de houille. Gorup-Besanez (1851) distingua les deux produits l'un de l'autre.

Préparation. — On obtient la créosote du goudron de hêtre, de la même façon que l'on retire le phénol du goudron de houille. Le liquide obtenu par la

distillation du goudron de hêtre, est traité par une solution de soude caustique; les constituants de la créosote s'unissent à la soude; on les sépare ensuite par l'acide sulfurique. On agite alors encore une fois la créosote avec une eau faiblement alcaline, qui enlève principalement le phénol et ses homologues; on rectifie ensuite la créosote, en recueillant les produits qui passent entre 200 et 220°.

Propriétés.— La créosote constitue un liquide incolore, d'une odeur particulière, empyreumatique, d'une saveur brûlante et caustique; elle est neutre, et, après un certain temps, se colore en rougeâtre. Lorsqu'on la soumet à la distillation, elle passe en grande partie entre 200 et 210°; la plus petite partie ne distille qu'entre 210 et 220°. Elle est encore liquide à —25°. Pes. spéc. à 15°, 1,04—1,08. Sa solubilité dans l'eau varie avec son origine; généralement, 1 p. de créosote se dissout dans 80—100 p. d'eau à 15°, en donnant une liqueur un peu trouble. La créosote se dissout en toute proportion dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzol, le sulfure de carbone et l'acide acétique concentré. 1 goutte de solution diluée de chlorure ferrique, ajoutée à sa solution aqueuse, y provoque l'apparition d'une coloration bleue, qui passe aussitôt au gris sale.

La créosote se dissout dans un excès de potasse ou de soude, mais elle est peu soluble dans l'ammoniaque.

Les constituants principaux de la créosote sont : le gayacol : $C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} OCH^3 \\ OH \end{array} \right.$ (éther monométhylque de la pyrocatechine); le créosol : $C^6H^3(CH^3) \left\{ \begin{array}{l} OCH^3 \\ OH \end{array} \right.$ (homogayacol, éther méthylque de l'homopyrocatechine). Elle renferme en outre de petites quantités de méthylcréosol : $C^6H^2(CH^3)^2 \left\{ \begin{array}{l} OCH^3 \\ OH \end{array} \right.$, de créosolène : $C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CH^3 \\ OH \end{array} \right.$, de xylénolène : $C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} (CH^3)^2 \\ OH \end{array} \right.$, et d'autres composés analogues aux phénols. Les quantités relatives de ces constituants varient, de façon que la créosote se comporte souvent de différentes manières en présence des réactifs.

Essai. — La créosote doit posséder les propriétés physiques et organoleptiques que nous avons énumérées ci-dessus, et une pes. spéc. de 1,03—1,08; elle distille pour la plus grande partie entre 205° et 220°. Elle doit donner avec 120 p. d'eau bouillante, une solution limpide qui se trouble par refroidissement et finit par redevenir claire, en donnant lieu à la séparation de gouttelettes oléagineuses. La solution aqueuse, traitée par le brome, donne un précipité résinoïde rouge brun. Traitée par très peu de chlorure ferrique, elle donne une coloration bleue passant aussitôt au vert sale, puis au brun sale. Le mélange est trouble aussitôt après l'addition de chlorure ferrique, et finit par déposer des flocons brun sale.

Traitée par un poids égal de solution de soude, la créosote donne une liqueur limpide, sans se foncer en couleur, et le mélange additionné de beaucoup d'eau, ne précipite pas de matière goudronneuse d'une odeur désagréable. Agitée avec 1 vol. de collodion, la créosote ne doit pas donner lieu à séparation d'une gelée

— distinction du phénol —. Lorsqu'on agite 2 vol. de créosote avec 20 vol. d'ammoniaque à 10 % (pes. spéc. 0,960) et qu'on laisse reposer, le vol. de la créosote ne doit pas être réduit à moins de 1.5 vol. — distinction du phénol —. Enfin, la créosote est presque entièrement insoluble dans un mélange de 3 p. de glycérine et de 1 p. d'eau — absence de phénol —.

Usages. — On emploie la créosote comme anti-vomitif et antiseptique, contre les crampes. On la donne à l'état très dilué, dans un mucilage, une émulsion ou en pilules; à l'extérieur, comme astringent et antiseptique. Dose maxima (pharm. germ.) : 0,1 g.; en un jour : 0,5 g.

Goudron végétal.

Pix liquida, resina empyreumatica liquida.

Préparation. — Le goudron végétal est obtenu par la distillation sèche du bois des conifères. Dans le Nord, c'est surtout le *Pinus sylvestris* et le *Larix Sibirica*, qui sont employés à sa préparation; en France, c'est le bois du *Pinus maritima*. L'opération s'accomplit dans de grandes fosses, au fond desquelles se trouve un vase destiné à recevoir les produits de la distillation; ce vase est recouvert d'une grille, au-dessus de laquelle on entasse des déchets de bois de conifères (racines, souches, branches, etc.). On recouvre l'amas de gazon et de mousse, et on l'enflamme par une petite ouverture ménagée à la partie supérieure. Le feu se propage lentement et les produits de la distillation tombent dans le vase inférieur, d'où ils peuvent s'écouler par un tube placé en contrebas.

On remplace assez souvent les fosses par des fours en briques réfractaires, élevés de plusieurs mètres au-dessus du sol, à la partie inférieure desquels se trouve un canal qui permet au goudron de s'écouler.

Les produits de la distillation se séparent par le repos en 2 couches; la couche supérieure aqueuse, acide, renferme principalement de l'alcool méthylique et de l'acide acétique; la couche inférieure, épaisse, colorée en brun noir, constitue le goudron de bois.

Propriétés. — Le goudron de bois est un liquide épais, oléagineux, brun noir, translucide en couche mince; il possède une odeur empyreumatique, une saveur brûlante, amère, une réaction acide, qu'il doit à de petites quantités d'acide acétique. Il est plus lourd que l'eau. Lorsqu'on l'agite fortement avec l'eau, cette dernière prend une réaction acide; elle se colore en vert, lorsqu'on l'additionne de solution très diluée de chlorure ferrique, et en brun rouge lorsqu'on la traite par l'eau de chaux.

Le goudron végétal renferme, outre de petites quantités d'alcool méthylique et d'acide acétique, de plus ou moins grandes quantités de benzol, de toluol, de xylol, de styrol, de naphthaline, de rétène: C¹⁸ H¹⁸, de paraffine, de phénol, de crésol, de phlorol, de pyrocatechine, de créosote, d'éthers de l'acide pyrogallique, etc. Lorsqu'on soumet le goudron de bois à la distillation, il passe un liquide oléagineux, l'huile de goudron, *oleum picis*. Le résidu constitue la poix noire ou poix navale, *pix nigra*, *pix navalis*.

Essai. — Le goudron doit être plus lourd que l'eau et posséder une réaction

acide. Le goudron de lignites, qui pourrait lui être substitué, est plus léger que l'eau et possède une réaction alcaline.

Eau de goudron.

Aqua picis, aqua picea.

L'eau de goudron est le liquide aqueux que l'on obtient en agitant le goudron de bois avec de l'eau distillée, et en séparant cette eau après repos.

Préparation. — La pharmacopée germanique prépare l'eau de goudron de la façon suivante : on mélange 1 p. de goudron de bois avec 3 p. de pierre ponce pulvérisée, que l'on a préalablement lavée et desséchée. On obtient de cette façon une poudre brune un peu humide, qui, lorsqu'on l'agite avec 2 1/2 p. d'eau distillée et que l'on filtre, fournit la liqueur officinale en Allemagne. On ne prépare cette liqueur qu'au fur et à mesure du besoin.

Le codex français prépare l'eau de goudron en mêlant 5 g. de goudron avec 15 g. de sciure de bois de sapin et 1000 g. d'eau distillée. On laisse en contact pendant 24 heures, en agitant de temps en temps, puis on filtre.

Propriétés. — L'eau de goudron est un liquide limpide ou presque limpide, jaunâtre ou jaune brun, qui possède une saveur et une odeur empyreumatique et une réaction acide.

Usages. — On emploie l'eau de goudron comme stimulant, anti-catarrhal, antiseptique, dans les catarrhes chroniques des voies respiratoires, de la vessie, des organes génito-urinaires; dans les maladies chroniques de la peau, etc. On l'emploie aussi à l'extérieur.

Liqueur de goudron concentrée de Guyot. On la prépare en soumettant à la distillation un mélange de 10 p. de goudron avec 20 p. d'eau et 1 p. de carbonate sodique cristallisé. Lorsque la distillation est terminée, on traite le résidu par 50 p. d'eau, on laisse déposer, on décante l'eau, on y ajoute les produits de la distillation, on agite fortement et, après plusieurs jours de contact, on filtre. Pour l'usage, cette liqueur doit être additionnée de plusieurs volumes d'eau.

Huile de cade, goudron de cade.

Oleum cadinum, oleum Juniperi empyreumaticum.

L'huile de cade est le goudron obtenu par la distillation du bois du *Juniperus oxycedrus* de la région méditerranéenne.

A l'état frais, elle forme une masse brun jaune ou brune, de la consistance du baume de Pérou; elle se distingue du goudron végétal par sa consistance plus épaisse, son odeur plus agréable et sa pes. spéc. qui est inférieure à celle de l'eau; elle cède peu de substances à ce dissolvant; elle lui communique toutefois une réaction acide. Elle se dissout partiellement dans l'alcool froid, mais elle est entièrement soluble dans l'éther, le chloroforme et le sulfure de carbone.

On emploie l'huile de cade, à l'extérieur, contre différentes maladies de la peau.

cette propriété qu'est basé l'emploi du pyrogallol dans l'analyse des gaz, pour doser l'oxygène libre.

Le pyrogallol réduit les sels d'or, d'argent et de mercure; il donne une coloration bleu noir avec le sulfate ferreux, et une coloration rouge avec le chlorure ferrique; une coloration rouge pourpre avec la solution d'iode; avec l'acétate plombique, il forme un précipité blanc, soluble dans l'acide acétique. Il colore la peau et les cheveux en brun. Traité par l'acide sulfurique fumant, il fournit un acide sulfonique; avec le brome, il forme du tribromopyrogallol qui cristallise de l'alcool en aiguilles rhombiques brun clair.

Le pyrogallol est un poison assez violent: 1,5 g. à 5 g. suffisent pour donner la mort.

Essai. — On place 1 g. de produit, pris dans toute la masse, dans un tube à réaction contenant 2,5 g. (50 gouttes) d'eau à la température moyenne et l'on agite; on doit obtenir une solution limpide dans l'espace d'une demi-minute. L'acide gallique n'est soluble que dans 100 p. d'eau.

0,5 g. de pyrogallol doivent se dissoudre dans 0,8—1 g. d'éther, en donnant une solution limpide.

La solution aqueuse récente de pyrogallol doit être neutre; elle doit brunir immédiatement lorsqu'on l'additionne de quelques gouttes de solution d'hydrate sodique; elle doit prendre une couleur indigo lorsqu'on y introduit quelques gouttes de solution de sulfate ferreux.

On place dans un tube à réaction 1 goutte de solution de chlorure ferrique, on la dilue de 8—10 c.c. d'eau, puis on ajoute 2—3 c.c. de solution aqueuse de pyrogallol (1 : 10). Il se forme une coloration variant du rouge au brun rouge — distinction de la pyrocatechine —.

2—3 c.c. de solution concentrée de pyrogallol réduisent immédiatement 1 goutte de solution de nitrate d'argent. Enfin, on place dans un tube à réaction une petite quantité de pyrogallol et l'on chauffe avec précaution à la cheminée d'une lampe à pétrole; le produit entre en fusion, puis se sublime complètement ou du moins il ne laisse qu'un très petit résidu noirâtre.

On doit conserver le pyrogallol à l'abri de l'air et de la lumière. Il doit être placé à part.

Usages. — On emploie le pyrogallol, à l'extérieur, contre différentes maladies de la peau (psoriasis, dartres, etc.). Son emploi, même à l'extérieur, n'est pas sans danger. Il n'est guère ordonné à l'intérieur. Sa dose maxima ne devrait pas, en tout cas, dépasser 0,25 g. Il diminue le nombre des globules du sang et peut produire l'hémoglobinurie.

L'éther diméthylque du pyrogallol : $C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} (OCH^3)^2 \\ OH \end{array} \right.$, et l'éther diméthylque du méthylpyrogallol : $C^6H^2(CH^3) \left\{ \begin{array}{l} (OCH^3)^2 \\ OH \end{array} \right.$, se rencontrent dans les parties du goudron de hêtre qui entrent en ébullition vers 250—270°.

Phloroglucine : $C^6H^3(OH)^3$ (1, 3, 5°) Elle se produit lorsqu'on fond avec de l'hydrate potassique la quercétine, le kino, la gomme gutte, le sang-dragon, la filicine, la résorcine, etc. On traite le culot par l'eau, puis par l'acide sulfurique dilué, enfin on agite la liqueur avec l'éther; celui-ci enlève la phloroglucine.

La phloroglucine forme des cristaux rhombiques, incolores, qui renferment 2 mol. d'eau de cristallisation. Elle possède une saveur sucrée et perd son eau de cristallisation à 100°. Elle fond à 220° et se sublime sans décomposition. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle donne avec le chlorure ferrique une coloration bleu violet. Lorsqu'on ajoute du nitrite potassique à une solution très diluée d'un mélange de phloroglucine et de nitrate d'aniline, il se sépare en peu de temps un précipité de couleur cinabre : azobenzolphloroglucine.

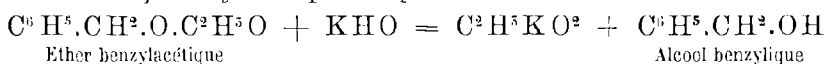
Filicine, acide filicique : $C^6H^5 \left\{ \begin{array}{l} O.C^4H^7O \\ OH \end{array} \right\}^2$. Elle se rencontre dans le rhizome de fougère mâle. C'est l'éther dibutyrique de la phloroglucine. La filicine est une poudre blanche, cristalline, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, soluble dans l'éther bouillant. La potasse la décompose en butyrate et en phloroglucine. Elle constitue la plus grande partie du dépôt cristallin qui se produit à la longue dans l'extrait de fougère mâle.

ALCOOLS AROMATIQUES.

Ils sont isomères avec les phénols, dont ils se distinguent par la position de l'hydroxyle. Dans les phénols, l'hydroxyle est rattaché au noyau benzol; dans les alcools, l'hydroxyle se trouve toujours à la chaîne latérale, appartenant à la série grasse :



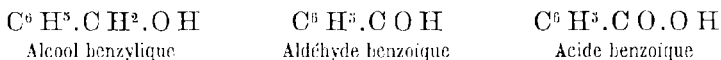
Les alcools aromatiques se comportent généralement comme les alcools de la série grasse. On obtient les alcools primaires en transformant le chlorure du radical correspondant en acétate et en traitant cet acétate par l'hydrate potassique :



En réduisant l'aldéhyde correspondante par l'hydrogène naissant ou en la chauffant avec de la potasse alcoolique :



Par oxydation, les alcools aromatiques primaires, monoatomiques, fournissent d'abord une aldéhyde, puis un acide :



Alcool benzylique : $C^6H^5.CH^2.OH$. Il se rencontre à l'état d'éther benzoïque et cinnamique, dans le styrax, le baume de Pérou et le baume de tolu. De petites quantités de cet alcool libre paraissent exister dans l'essence de lanrier-cerise.

Alcool phénylpropylique : $C^6H^5.C^3H^6.OH$. Il se trouve dans le styrax à l'état d'éther cinnamique.

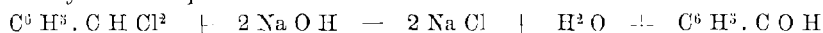
pas rencontrée à l'état isolé dans la nature; elle constitue la plus grande partie de l'essence que l'on retire des amandes amères, des noyaux de cerises, de prunes, d'abricots, etc. Elle existe également dans l'écorce et les fleurs du *Prunus padus*, dans les feuilles du *Prunus laurocerasus* et dans l'essence que l'on obtient des différentes rosacées qui contiennent l'amygdaline.

L'aldéhyde benzoïque se prépare artificiellement de différentes façons : par oxydation du toluol, du xylol, du cumol, des alcools benzylique et cinnamique, de l'acide cinnamique, des substances albuminoïdes; lorsqu'on chauffe un mélange de formiate et de benzoate calciques, etc.

Préparation. — 1^o Au moyen de l'essence d'amandes amères. Pour débarrasser l'essence d'amandes amères de l'acide cyanhydrique qu'elle renferme, on l'agite avec un lait de chaux et une petite quantité de solution de chlorure ferreux. Après 2 ou 3 jours de repos, l'acide cyanhydrique est précipité à l'état de bleu de Prusse; on distille alors le mélange à la vapeur d'eau; l'aldéhyde benzoïque passe à la distillation.

On peut aussi traiter l'essence d'amandes amères par 2 ou 3 fois son vol. de solution concentrée de bisulfite sodique; on obtient une masse cristalline qu'on lave soigneusement à l'alcool froid, et que l'on traite ensuite par une solution concentrée de carbonate sodique. L'aldéhyde benzoïque, mise en liberté, est purifiée par distillation.

2^o Au moyen du toluol. On transforme le toluol en dichlorure par un courant de chlore; le composé chloré ainsi obtenu, est chauffé sous pression avec de l'hydrate sodique :



L'aldéhyde benzoïque ainsi obtenue, est purifiée par combinaison avec le bisulfite sodique, comme il est dit plus haut.

Propriétés. — L'aldéhyde benzoïque est un liquide incolore, réfringent, d'une odeur d'amandes amères, d'une saveur brûlante, aromatique, qui entre en ébullition à 180°; sa pes. spéc. est de 1,05 à 15°. Elle est peu soluble dans l'eau (1:300), mais elle se dissout en toute proportion dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et les essences; les oxydants la transforment aisément en acide benzoïque : $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{C} \text{O} \text{O} \text{H}$. L'hydrogène naissant donne de l'alcool benzylique : $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{C} \text{H}^2. \text{O} \text{H}$. L'acide sulfurique la dissout en la colorant en rouge. Le chlore, le pentachlorure de phosphore et l'acide nitrique forment différents produits de substitution; les bisulfites alcalins forment avec l'aldéhyde benzoïque des combinaisons cristallisables, par exemple : $\text{C}^6\text{H}^5. \text{C} \text{O} \text{H} + \text{K} \text{H} \text{S} \text{O}^3$. La solution aqueuse concentrée d'ammoniaque donne l'hydrobenzamide : $(\text{C}^6\text{H}^5. \text{C} \text{H})^3 \text{N}^2$.

L'aldéhyde benzoïque n'est pas vénéneuse, mais lorsqu'on la chauffe vers 130°, elle se transforme en son isomère, l'amarine, composé très basique, vénéneux, qui peut cristalliser de l'alcool.

L'essai de l'aldéhyde benzoïque peut se faire comme celui de l'essence d'amandes amères.

de zinc. Après quelques heures, on filtre la liqueur, on en chasse l'alcool par évaporation, puis on la neutralise au moyen d'hydrate sodique et on la traite enfin par de l'hypochlorite calcique ou de l'hypochlorite sodique en solution; le nitrobenzol est transformé en aniline, et cette dernière prend une coloration violette sous l'influence des hypochlorites.

Pour déceler une falsification par de la benzaldéhyde artificielle, on brûle un papier imbibé de quelques gouttes de l'essence suspecte, en recevant les vapeurs qui se dégagent, dans un vase dont les parois sont mouillées. On rince le vase avec un peu d'eau, on filtre et l'on traite le liquide filtré par la solution de nitrate d'argent. Un précipité serait dû au chlore que renferme toujours l'aldéhyde artificielle (Gehe).

Eau d'amandes amères.

Aqua amygdalarum amarum.

Préparation (pharm. germ.). — 12 p. d'amandes amères sont soigneusement divisées et débarrassées, par expression à chaud, de la plus grande partie de l'huile grasse qu'elles renferment. On pulvérise soigneusement le gâteau; on mélange la pulpe avec 80 p. d'eau et 1 p. d'alcool. Après 12 heures, on distille à la vapeur, en refroidissant soigneusement le récipient; ce dernier renferme 1 p. d'alcool et l'on recueille 11 p. de liquide distillé. On détermine le contenu en acide cyanhydrique du liquide ainsi préparé, et on le dilue au moyen d'un mélange de 1 p. d'alcool et de 5 p. d'eau jusqu'à ce qu'il renferme 1 p. d'acide cyanhydrique pour 1000 p. de liquide.

Les phénomènes qui se passent dans cette préparation ont été exposés dans l'article précédent. La préparation de l'eau d'amandes amères ne se distingue de celle de l'essence, qu'en ce que l'on ajoute de l'alcool et une quantité d'eau plus considérable avant de soumettre à la distillation.

Propriétés. — L'eau d'amandes amères fraîchement préparée est presque limpide et le devient entièrement après quelque temps; elle est incolore, entièrement volatile, possède une faible réaction acide et une forte odeur d'amandes amères et d'acide cyanhydrique. Sa saveur est un peu brûlante; sa pes. spéc. est d'environ 0,976. Fraîchement préparée, elle se trouble à peine par la solution de nitrate d'argent, l'acide cyanhydrique s'y trouvant à l'état de cyanure de benzaldéhyde. Toutefois, si l'on ajoute d'abord de la solution d'hydrate potassique, puis un excès d'acide nitrique, le nitrate d'argent forme immédiatement un précipité blanc de cyanure d'argent.

A la longue, le cyanure de benzaldéhyde de l'eau d'amandes amères finit par se dédoubler en ses deux composants. L'acide cyanhydrique devenu libre se transforme graduellement en formiate ammonique. En même temps, l'ammoniaque, formée aux dépens de l'acide cyanhydrique, donne, avec la benzaldéhyde, de petites quantités d'hydrobenzamide. Une autre partie de la benzaldéhyde se polymérise pour donner la benzoïne (camphre d'essence d'amandes amères): $(C^6H^5-CO H)^2$, qui se sépare de l'eau d'amandes amères sous forme de petits prismes blanc jaunâtre, peu solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Enfin, il se forme aussi dans l'eau d'amandes amères, de petites quantités d'acide benzoïque.

Essai. — L'eau d'amandes amères doit posséder les propriétés physiques et organoleptiques que nous avons indiquées ci-dessus; elle doit à peine se troubler lorsqu'on l'additionne de solution de nitrate d'argent. Une essence artificielle, préparée au moyen de l'acide cyanhydrique et d'essence d'amandes amères ou de nitrobenzol, précipiterait immédiatement par le nitrate d'argent.

On reconnaîtrait une falsification par le nitrobenzol de la façon indiquée à l'article précédent. On emploierait à cet essai 20-30 g. de l'eau d'amandes suspecte.

Le dosage de l'acide cyanhydrique est ici indispensable; on l'opère de la façon indiquée p. 699 et suiv.

Usages. — On emploie l'eau d'amandes amères aux mêmes usages que la solution d'acide cyanhydrique. La pharm. germ. fixe la dose maxima à 2 g. en une fois et à 8 g. en un jour.

La pharm. belge (1885) a supprimé l'eau d'amandes amères.

Eau de laurier-cerise.

Aqua laurocerasi.

Préparation. — On prépare l'eau de laurier-cerise de la même façon que l'eau d'amandes amères, au moyen des feuilles divisées du *Prunus laurocerasus*, que l'on a placées en macération pendant un certain nombre d'heures avec une quantité d'eau déterminée. On peut, comme pour l'eau d'amandes amères, ajouter une très petite quantité d'alcool. La pharm. belge (1885) réclame un contenu de 0,5 g. d'acide cyanhydrique pour 1000 g. d'eau de laurier-cerise.

Les phénomènes qui se passent dans cette préparation sont les mêmes que ceux que nous avons vus dans la préparation de l'eau d'amandes amères. La laurocératine (probablement identique avec l'amygdaline) des feuilles de laurier-cerise se dédouble sous l'influence d'un ferment, en donnant du cyanure de benzaldéhyde.

Propriétés. — L'eau de laurier-cerise est incolore, limpide ou légèrement trouble; elle possède une odeur qui rappelle celle de l'eau d'amandes amères, mais qui est plus fine et un peu particulière.

Essai. — L'essai et le dosage de l'eau de laurier-cerise s'opèrent comme ceux de l'eau d'amandes amères.

Usages. — Ils sont les mêmes que ceux de l'eau d'amandes amères.

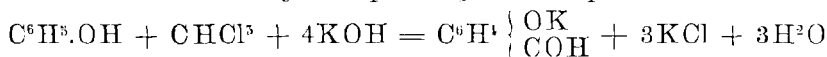
Aldéhyde cuminique, cuminol : $C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} C^5H^7 \\ COH \end{array} \right. (1,4)$. Le cuminol se rencontre à côté du cymol dans l'essence du *Cuminum cyminum* et dans l'essence des graines de la *Cicuta virosa*. C'est un liquide incolore, bouillant à 236°, qui, par les oxydants faibles, est transformé en acide cuminique : $C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} C^5H^7 \\ CO.OH \end{array} \right.$, et par les oxydants énergiques en acide téréphtalique : $C^6H^4(CO.OH)^2$.

OXYALDÉHYDES.

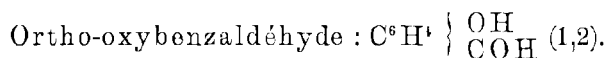
Ainsi que nous l'avons vu, les oxyaldéhydes renferment en même temps le groupe aldéhydique : COH, et un ou plusieurs hydroxyles : OH. Comme ces différents groupes sont réunis directement au noyau

benzolique, les oxyaldéhydes présentent à la fois les caractères des aldéhydes et ceux des phénols.

On prépare les oxyaldéhydes en faisant réagir le chloroforme et la solution concentrée d'hydrate potassique sur les phénols :



Le composé salin ainsi obtenu est traité par l'acide chlorhydrique, qui met l'aldéhyde en liberté; celle-ci est séparée par agitation du liquide avec l'éther et évaporation de ce dissolvant.



Acide salicyleux, aldéhyde salicylique.

Acidum salicylosum.

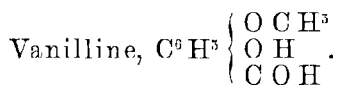
L'aldéhyde salicylique se rencontre dans la *Spiræa ulmaria* et dans d'autres plantes du genre *Spiræa*; dans les tiges du *Crepis foetida*, dans le rhizome de la pivoine (Jorissen) et dans la larve du *Chrysomela populi*. On l'obtient par oxydation de la saligénine, de la populine et de la salicine, et lorsqu'on fait réagir le chloroforme et l'hydrate potassique sur le phénol.

Préparation. — On peut préparer l'aldéhyde salicylique en distillant 3 p. de salicine avec 3 p. de dichromate potassique, 4,5 p. d'acide sulfurique et 36 p. d'eau. Mais on la prépare plus aisément en faisant arriver, peu à peu, 15 p. de chloroforme dans un ballon, muni d'un réfrigérant ascendant, et qui contient déjà une solution de 20 p. d'hydrate sodique et de 10 p. de phénol dans 30 p. d'eau. Il se manifeste une réaction assez vive, que l'on modère au besoin en refroidissant le ballon; lorsqu'elle a cessé, on chauffe le mélange à l'ébullition pendant $\frac{1}{2}$ heure, puis on chasse, par la chaleur, le chloroforme non décomposé et l'on ajoute enfin de l'acide chlorhydrique, jusqu'à forte réaction acide. L'aldéhyde salicylique se sépare sous forme d'un liquide oléagineux; on fait passer un courant de vapeur dans le liquide bouillant qui la renferme et l'aldéhyde salicylique passe à la distillation. Il se forme en même temps, dans cette opération, de la paraoxybenzaldéhyde, qu'on retrouve dans le résidu de la distillation. L'aldéhyde salicylique ainsi obtenue est mélangée de phénol; on la purifie en la traitant par l'éther et le bisulfite sodique, puis en décomposant par l'acide sulfurique dilué le composé cristallin obtenu.

Propriétés. — L'aldéhyde salicylique est un liquide oléagineux, incolore, d'une odeur d'essence d'amandes amères, d'une saveur brûlante, qui entre en ébullition à 196° et se solidifie à —20°. Sa pes. spéc. est de 1,172 à 15°. Elle se dissout notablement dans l'eau, sans lui communiquer de réaction. Le chlorure ferrique colore cette solution aqueuse en violet intense. L'aldéhyde salicylique, comme les aldéhydes, s'unit aux bisulfites alcalins pour former des sels cristallisables; comme les phénols, elle contracte avec les bases fortes, des combinaisons solubles dans l'eau. Par oxydation, elle donne de l'acide salicylique.

Aldéhyde anisique (Méthyl-paraoxybenzaldéhyde) : $C^6 H^4 \left\{ \begin{array}{l} O C H^3 \\ C O H \end{array} \right.$. Elle se produit lorsqu'on oxyde les essences qui renferment de l'anéthol; elle est incolore et entre en ébullition à 248°.

Dioxybenzaldéhyde (Aldéhyde protocatéchique) : $C^6 H^5 \left\{ \begin{array}{l} (O H)^2 \\ C O H \end{array} \right.$. Elle se produit lorsqu'on chauffe à 200°, la vanilline et le pipéronal avec de l'acide chlorhydrique dilué; ou bien lorsqu'on fait réagir le chloroforme et l'hydrate potassique sur la pyrocatechine. Elle forme des aiguilles cristallines solubles dans l'eau, dont la solution aqueuse est colorée en vert par le chlorure ferrique.



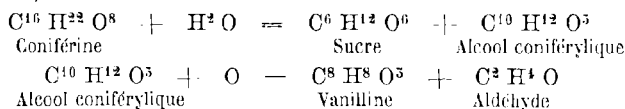
Aldéhyde méthylprotocatéchique.

La vanilline constitue la partie odorante et active de la vanille. On la rencontre aussi en très petite quantité dans certains sucres de betterave et dans le benjoin de Siam. Artificiellement, on l'obtient par dédoublement de la coniférine : $C^{16} H^{22} O^8 + 2 H^2 O$, par oxydation de l'eugénol : $C^{10} H^{12} O^2$, et lorsqu'on fait réagir le chloroforme et l'hydrate potassique sur le gayacol.

Préparation. — Une partie de la vanilline que contient la vanille, se trouve cristallisée, en aiguilles blanches, à l'extérieur des gousses; on peut la séparer mécaniquement; l'autre partie se retire des gousses divisées, par extraction au moyen de l'éther.

Préparation au moyen de la coniférine. — La coniférine est un glucoside que l'on rencontre dans la sève des conifères. On en dissout 10 g. dans de l'eau bouillante, et on fait couler, en un mince filet, cette solution dans un mélange modérément chauffé de 10 p. de dichromate potassique avec 15 p. d'acide sulfurique et 80 p. d'eau. On chauffe le tout à l'ébullition pendant 3 heures dans un appareil muni d'un réfrigérant ascendant. On filtre ensuite, et l'on agite le liquide filtré avec l'éther qui enlève la vanilline. Par évaporation de l'éther, on obtient la vanilline sous forme d'un liquide oléagineux, jaune, qui se prend, au bout de quelques jours, en une masse cristalline. On purifie cette dernière en la faisant cristalliser de l'eau, après addition d'une petite quantité de charbon animal.

L'acide sulfurique dédouble la coniférine en sucre et en alcool coniférylique; par oxydation, ce dernier est transformé en vanilline :



Préparation au moyen de l'eugénol. L'eugénol : $C^6 H^5 \left\{ \begin{array}{l} O H \\ O C H^3 \\ C^3 H^3 \end{array} \right.$, est le

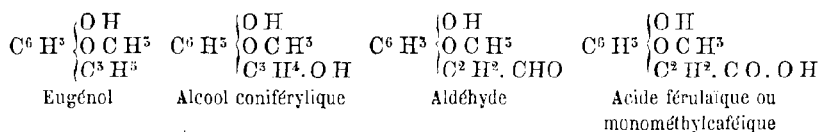
constituant le plus important de l'essence de girofles; on le retire en agitant une solution éthérée de cette essence (1:3) avec une solution diluée d'hydrate potassique; l'eugénate potassique formé : $C^{10} H^{11} K O^2$, est ensuite décomposé par l'acide chlorhydrique. Le terpène, qui dans l'essence accompagne l'eugénol, reste en solution dans l'éther.

L'eugénol ainsi préparé est transformé en acétoeugénol : $C^{16} H^{11} (C^2 H^3 O) O^2$, par coction avec l'anhydride acétique; l'acétoeugénol est alors oxydé par une solution très diluée de permanganate potassique. On filtre, on alcalinise par la potasse le liquide filtré et on le fait bouillir, afin de transformer en vanilline, l'acétovanilline d'abord formée. Enfin, on acidule la liqueur et on l'agite avec de l'éther, qui enlève la vanilline; on sépare cette dernière d'un peu d'acide vanillique formé en même temps, en agitant la solution étherée avec le bisulfite sodique qui fixe la vanilline seule.

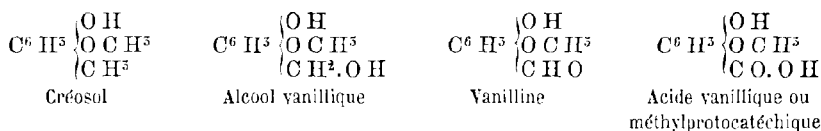
Propriétés. — La vanilline cristallise en aiguilles agglomérées, qui possèdent une odeur et une saveur agréables de vanille. Elle est peu soluble dans l'eau froide, mais elle se dissout bien dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther; elle entre en fusion à 80° et se sublime à une température plus élevée. Comme les autres oxyaldéhydes, la vanilline forme des sels avec les bases; l'hydrogène naissant la transforme en alcool vanillique : $C^8 H^{10} O^5$; les oxydants, en acide vanillique : $C^8 H^8 O^7$. Par fusion avec la potasse, la vanilline fournit de l'acide protocatéchique : $C^6 H^5 (OH)^2 CO.OH$. Les solutions de vanilline sont colorées en bleu par le chlorure ferrique.

Les relations de la vanilline et de l'alcool coniférylique sont exprimées dans les séries de formules suivantes :

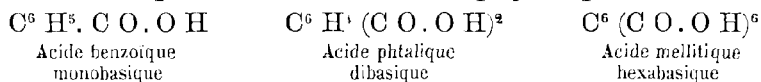
Série coniférylique.



Série vanillique.

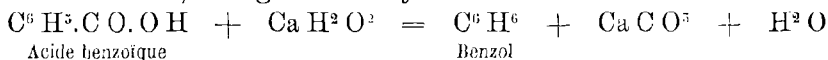
**ACIDES AROMATIQUES.**

Les acides aromatiques dérivent du benzol, par remplacement de 1 ou plusieurs atomes d'hydrogène par le groupe carboxylique : $CO.OH$. Suivant le nombre de carboxyles substitués, on divise les acides aromatiques en mono- en di- et en polybasiques :



Les acides aromatiques sont solides, cristallins; généralement, ils

peuvent être sublimés; les réducteurs les transforment en aldéhyde, puis en alcool. Lorsqu'on les chauffe avec l'acide iodhydrique ou avec la chaux sodée, ils régénèrent l'hydrocarbure dont ils dérivent :



De même que dans les autres composés aromatiques, les atomes d'hydrogène du noyau benzolique des acides aromatiques peuvent être remplacés par différents éléments (Cl, Br, I), ou par différents groupes (NO^2 , SO^5H , OH , etc.).

ACIDES MONOATOMIQUES.

Dans ces acides, le groupe carboxylique peut être uni directement au noyau benzolique, ou bien il peut remplacer un atome d'hydrogène d'une chaîne latérale, appartenant à la série grasse :

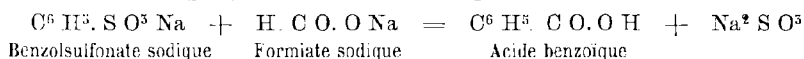


On obtient les acides aromatiques monobasiques de différentes façons :

1^o En oxydant les alcools monoatomiques primaires et les aldéhydes correspondants.
2^o En décomposant les nitriles aromatiques par la potasse alcoolique ou l'acide chlorhydrique fumant.

3^o Par oxydation des hydrocarbures, au moyen de l'acide nitrique dilué.

4^o Par fusion des sels sodiques, formés par les acides sulfoniques des hydrocarbures aromatiques, avec du formiate sodique :



Acide benzoïque, $\text{C}^6\text{H}^5.\text{C.O.OH}$.

Acidum benzoicum.

Historique. — Blaise de Vigenère prépara l'acide benzoïque par sublimation de la résine de benjoin (1608) et lui donna le nom de fleurs de benjoin — *Flores benzoës* —. Ce fut Scheele (1775) qui obtint l'acide benzoïque par voie humide; son procédé de préparation est celui qui est encore usité aujourd'hui. L'acide benzoïque a été spécialement étudié par Liebig et Wöhler.

État naturel. — L'acide benzoïque se rencontre, partiellement à l'état libre, partiellement à l'état d'éther composé, dans la résine de benjoin (10—19 %). On le rencontre en plus petites quantités dans les baumes de Pérou et de tolu, dans le sang-dragon, dans le styrax, dans la résine du *Xanthorrhæa hastilis*, dans le *Castoreum*, etc. On le trouve aussi dans le rhizome de *Calamus*, les graines de l'*Evonymus europæus*, dans l'*Anthoxanthum odoratum* et l'*Asperula odorata*.

L'acide benzoïque se produit dans la décomposition de beaucoup de combinaisons organiques et lorsqu'on oxyde l'aldéhyde benzoïque, l'alcool benzylique, le chlorure de benzoïle, le toluol, l'acide cinnamique, la naphthaline, le cumol, le styrol; enfin, par oxydation des substances albuminoïdes, par dédoublement de l'acide hippurique, etc.

Le commerce fournit différentes sortes d'acide benzoïque :

1° Acide benzoïque sublimé ou acide naturel, *acidum benzoicum sublimatum*.

2° Acide benzoïque cristallisé ou préparé par voie humide, *acidum benzoicum crystallisatum sive via humida paratum*.

3° Acide benzoïque de l'urine.

4° Acide benzoïque de l'acide phtalique.

5° Acide benzoïque du toluol.

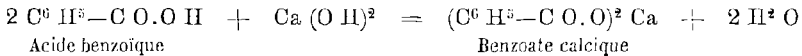
Préparation. — 1° Acide benzoïque sublimé, acide benzoïque officinal. On emploie de préférence à sa préparation le benjoin de Siam qui ne renferme pas d'acide cinnamique. On pulvérise le benjoin, on le dessèche à la température de 50-60°, puis on y ajoute 3-4 fois son poids de sable grossier, sec; on place le mélange, en une couche épaisse de 1 centimètre, dans un vase de fer ou dans un vase de terre à parois minces, à fond plat, dont les bords ne doivent pas être trop élevés. On recouvre ce vase d'un diaphragme de gros papier à filtrer, que l'on colle soigneusement sur le bord et l'on surmonte ce diaphragme d'un cône en papier, qui embrasse les bords du vase. L'appareil ainsi disposé est ensuite placé sur un bain de sable et chauffé lentement et progressivement jusqu'à la température de 150-180°. L'acide benzoïque se sublime, traverse le diaphragme et vient se condenser, pour la plus grande partie, dans le cône de papier.

La forme des appareils qui servent à préparer l'acide benzoïque sublimé a reçu différentes modifications; ainsi, on peut remplacer le cône extérieur par un cylindre de carton que l'on recouvre d'une plaque de verre; de cette façon, il est possible de suivre la marche de l'opération. On a aussi substitué au cône, une boîte carrée de carton ou de bois, qui se fixe au vase inférieur; ce dernier est alors de forme plus ou moins conique et débouche dans la boîte par une ouverture circulaire rétrécie. Enfin, il existe des appareils destinés à la préparation en grand; ils se composent d'un appareil de chauffage et d'une chambre à condensation, réunis par un conduit tubulaire; les vapeurs d'acide benzoïque sont conduites dans la chambre à condensation par un léger courant d'air qui est établi à la surface du vase à sublimation.

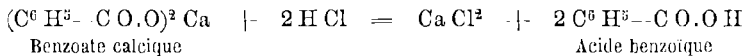
2° Acide benzoïque cristallisé. Acide benzoïque préparé par voie humide. 1 p. de chaux vive est délitée, puis mélangée de 4 p. de benjoin finement pulvérisé ou de 5 p. de benjoin provenant d'une sublimation préalable. Le mélange intime obtenu est additionné de 50 p. d'eau et placé en digestion pendant quelques jours dans un endroit chaud. Après ce temps, on le fait bouillir pendant 1 heure environ, en agitant et en remplaçant l'eau d'évaporation. On passe à chaud à travers une étamine, puis on fait bouillir le résidu avec 25 p. d'eau, et on le passe également à chaud. Les deux liquides sont réunis et filtrés, évaporés à 10 p. environ, puis traités par l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction franchement acide. Après 12 heures, on recueille l'acide benzoïque qui s'est précipité, on le lave au moyen d'un peu d'eau froide, on le presse pour le débarrasser de l'eau-mère, puis on le dissout dans 20 p. d'eau bouillante, et l'on ajoute à cette solution un peu de charbon d'os, exempt de chaux. On filtre alors le liquide bouillant; par refroidissement, il abandonne des cristaux d'acide

benzoïque. Ces cristaux sont recueillis, pressés entre des feuilles de papier à filtrer et desséchés à la température ordinaire.

Dans cette opération, l'acide benzoïque de la résine se combine à la chaux pour former un benzoate calcique, soluble dans l'eau :



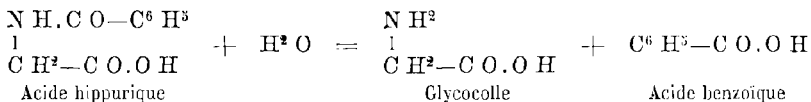
L'acide chlorhydrique décompose le benzoate calcique en en précipitant l'acide benzoïque :



Pour recueillir l'acide benzoïque contenu dans les eaux-mères, on sature ces dernières par le carbonate sodique, on les concentre fortement, puis on les sursature de nouveau par l'acide chlorhydrique; il se précipite une nouvelle quantité d'acide benzoïque. La résine, que l'on obtient comme résidu de cette opération, peut servir à la préparation des clous fumants.

L'acide benzoïque fourni par le commerce comme acide sublimé, est assez fréquemment de l'acide artificiel ou de l'acide obtenu par voie humide, que l'on a mélangé d'un peu de benjoin et soumis à la sublimation; en effet, il est fourni à un prix très peu supérieur à celui du benjoin de Siam, dont on ne peut cependant retirer par sublimation que quelques % d'acide benzoïque.

3° Acide benzoïque obtenu de l'acide hippurique. L'urine des herbivores renferme de l'acide hippurique à l'état de sels sodiques et calciques. Pour en préparer l'acide benzoïque, on abandonne, pendant un certain nombre de jours, à la putréfaction, des urines de cheval et de bœuf; l'acide hippurique se dédouble en acide benzoïque et en glycocole :

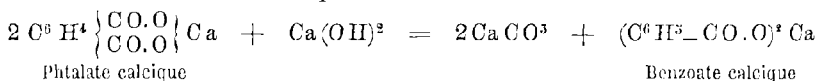


On clarifie alors les urines en y ajoutant un lait de chaux; puis on évapore le liquide limpide à petit volume, on le filtre et l'on ajoute au liquide filtré de l'acide chlorhydrique, qui en précipite l'acide benzoïque; celui-ci est purifié de la manière ordinaire.

Pour éviter l'évaporation de grandes quantités d'urine, on traite parfois la liqueur clarifiée à la chaux, d'abord par de l'anhydride carbonique qui précipite l'excès de chaux, puis par une solution de chlorure ferrique qui en précipite l'acide benzoïque.

On recueille le benzoate ferrique, on le lave, puis on le décompose par l'acide chlorhydrique. L'acide ainsi obtenu, est purifié ultérieurement. 500 p. d'urine fournissent 1 p. d'acide benzoïque.

4° Acide benzoïque obtenu de l'acide phtalique. La naphtaline, produit de peu de valeur, fournit de l'acide phtalique lorsqu'on la traite par l'acide nitrique. Ce dernier est combiné à la chaux; le phtalate calcique ainsi obtenu, mélangé avec $\frac{1}{3}$ de son poids d'hydrate calcique et chauffé pendant quelques heures, à l'abri de l'air, à la température de 300—350°, se décompose en benzoate et carbonate calcique :



Le benzoate calcique est purifié par cristallisation, puis décomposé par l'acide chlorhydrique.

5° Acide benzoïque du toluol. On transforme, au moyen du gaz chlore, le

toluol en trichlorure de toluol : $C^6H^5.CCl^3$; celui-ci, chauffé en vase clos avec de l'eau, se transforme en acides benzoïque et chlorhydrique :



On peut aussi accomplir l'opération dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant.

Propriétés. — L'acide benzoïque préparé par voie humide et par sublimation, cristallise en aiguilles ou en lamelles incolores, opaques, d'un éclat satiné, flexibles; l'acide benzoïque pur est inodore; l'acide officinal, obtenu de la résine par sublimation, contient un peu d'essence et de produits empyreumatiques, qui lui donnent une odeur agréable, se rapprochant de celle de la vanille; sa couleur est aussi, d'habitude, légèrement jaunâtre. L'acide retiré de l'urine, possède une odeur urineuse, dont il est difficile de le débarrasser entièrement. A la longue, l'acide sublimé le plus blanc prend une teinte jaunâtre.

L'acide benzoïque entre en fusion à 120° et en ébullition vers 250° . Toutefois, il se sublime abondamment déjà à la température de 145° ; ses vapeurs attaquent les muqueuses des voies respiratoires. L'acide benzoïque se dissout dans environ 20 p. d'eau bouillante et dans 300 p. d'eau à 18° ; la solubilité de l'acide retiré de l'urine est un peu plus grande. Un acide benzoïque renfermant de l'acide cinnamique, réclame, pour se dissoudre, des quantités d'eau plus considérables. L'alcool à 90 %, froid, dissout environ 0,4 p. de son poids d'acide benzoïque; l'alcool bouillant en dissout environ son poids; 1 p. d'acide benzoïque se dissout dans environ 2,5 p. d'éther, 7,5 p. de chloroforme et 8 p. de benzol.

L'acide sulfurique concentré dissout l'acide benzoïque sans le colorer ni le décomposer; un grand excès d'eau le précipite de cette solution sulfurique. L'acide sulfurique fumant transforme l'acide benzoïque en acide métrasulfobenzoïque : $C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CO.OH \\ SO^2H \end{array} \right.$. L'acide nitrique concentré et le mélange d'acide sulfurique et de nitrate potassique donnent des acides ortho-, méta- et paranitrobenzoïque : $C^6H^4(NO^2)-CO.OH$. Le chlore donne de l'acide méta-chlorobenzoïque : $C^6H^4Cl-CO.OH$; l'amalgame de sodium transforme l'acide benzoïque, d'abord en aldéhyde, puis en alcool benzylique. Par l'action de beaucoup d'acide iodhydrique, l'acide benzoïque se transforme en hexane : C^6H^{14} , et en heptane : C^7H^{16} .

Les solutions d'acétate de plomb et de nitrate d'argent ne produisent pas de précipité dans une solution aqueuse, saturée à froid, d'acide benzoïque; mais la précipitation se produit aussitôt que l'on neutralise l'acide libre par l'ammoniaque.

Une solution de sel ferrique neutre produit dans les solutions d'acide benzoïque, un précipité volumineux, jaune rouge, de benzoate ferrique; toutefois, une partie du sel ferrique reste en solution; la précipitation est complète, si l'on sature l'acide par de l'ammoniaque.

Essai. — L'acide benzoïque officinal doit se dissoudre dans 20 p. d'eau bouillante, dans 3 p. d'alcool à 90 % et dans 18 p. de sulfure de carbone. 0,2 g. arrosés de 2-3 c.c. d'éther ou de chloroforme, doivent donner une solution limpide — absence d'acides hippurique, cinnamique, oxalique, borique, de benzoates, de sucre, de tartrates, etc.

On traite 0,1 g. d'acide par 4 c.c. d'acide sulfurique concentré et l'on agite; on obtient une solution jaune ou jaunâtre, qui devient brune lorsqu'on la chauffe vers 150°. L'acide précipité par voie humide et masqué par sublimation avec le benjoin, donne une solution presque incolore, qui, lorsqu'on la porte à une température de 150°, reste incolore ou devient jaune. Si le produit devenait brun foncé ou noir par la chaleur, ce serait indice d'acide hippurique, de sucre, etc.

Cette réaction, comme toutes celles qui servent à distinguer les différents acides benzoïques, est basée sur la présence, dans l'acide sublimé, d'une petite quantité de substances résineuses et de substances volatiles.

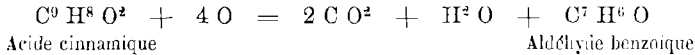
On traite 0,05 g. d'acide benzoïque par 2-3 c.c. de solution de soude à 1,160 pes. spéc. et l'on agite modérément; l'acide sublimé donne une solution jaunâtre ou jaune, un peu trouble, qui, lorsqu'on la chauffe, devient limpide en se fonçant en couleur; l'absence de coloration ou de trouble indiquerait un acide précipité et masqué. Si l'on ajoute à la solution chaude 3-4 gouttes de solution de nitrate argentique, il se forme un précipité vert foncé. Pour l'acide masqué, ce précipité est gris pâle. Si l'on ajoute encore 2-3 c.c. d'ammoniaque et que l'on agite, on obtient une liqueur limpide, verte, pour l'acide sublimé, et une solution à peine colorée pour l'acide masqué.

A 10 c.c. de solution aqueuse d'acide benzoïque, saturée à froid, on ajoute 10 gouttes de solution de permanganate potassique et l'on agite. En 1 1/2 minute, la coloration doit avoir passé au rouge brun ou au brun. On chauffe à 70-100° une nouvelle portion de la solution acide, puis on y ajoute la même quantité de permanganate; la liqueur doit passer immédiatement du violet au brun.

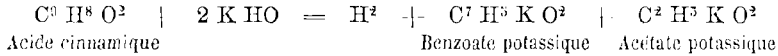
Si le changement de coloration réclame pour se produire, dans le 1^{er} cas, 2 minutes, dans le second cas, 1 seconde, l'on a affaire à un acide plus ou moins masqué. Avec de l'acide précipité pur, la coloration violette réclamerait 4-8 minutes pour disparaître.

La décoloration du permanganate étant due à la présence de substances étrangères dans l'acide benzoïque, il est évident que des acides purs, quelle que soit leur provenance, se comporteront de la même façon en présence du permanganate, c'est-à-dire qu'ils ne le décoloreront pas. L'acide benzoïque retiré du toluol, renferme toujours du chlore qu'il est presque impossible de lui enlever. Il renferme souvent aussi de l'essence d'amandes amères et des dérivés de l'acide phénylacétique et cinnamacétique. L'acide benzoïque commercial, retiré de l'urine, renferme de l'azote que l'on peut caractériser comme ammoniaque par l'hydrate potassique. L'acide de la résine ne renferme ni chlore, ni azote, et l'absence de ces deux éléments est un bon caractère négatif; mais il peut renfermer des produits empyreumatiques et de l'acide cinnamique, qui décolorent le permanganate. En général, l'acide benzoïque préparé de la résine par voie humide est dans un état de pureté tel qu'il ne décolore pas immédiatement le permanganate. Un acide benzoïque précipité, bien purifié, ne le décolore qu'après un certain temps, même en solution alcaline.

Le chlorure ferrique ne doit pas produire de coloration violette dans la solution aqueuse d'acide benzoïque — absence d'acide salicylique —. Pour reconnaître la présence d'acide cinnamique, on ajoute à 0,25 g. d'acide benzoïque, une égale quantité de permanganate potassique solide et 2,5 c.c. d'eau; on ferme mollement le tube dans lequel s'accomplit la réaction, puis on le chauffe à la température de 60° environ, en agitant doucement. On abandonne au repos le tube bouché, pendant 1/4 d'heure environ. Après ce temps, on l'ouvre; il ne doit pas s'en dégager d'odeur d'amandes amères.



Lorsque l'acide benzoïque renferme de grandes quantités d'acide cinnamique, on peut l'en débarrasser en le fondant dans une capsule d'argent avec 2 ou 3 p. d'hydrate potassique, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène; l'acide cinnamique se transforme en benzoate et en acétate potassiques :



On reprend la masse fondue par l'eau, on filtre et l'on précipite l'acide benzoïque par l'acide chlorhydrique.

Usages. — On emploie l'acide benzoïque comme antiseptique et antizymotique. Dans l'organisme, il se transforme partiellement en acide hippurique, partiellement en acide succinique. On l'emploie contre les maladies des voies respiratoires. Dose : 0,1—0,2—0,3 g. au bout de 2 ou de 4 heures. Des doses de 4—10 g. par jour paraissent avoir produit du soulagement dans des rhumatismes articulaires aigus qui avaient résisté à l'action de l'acide salicylique. A l'extérieur, il est désinfectant et antiseptique à un beaucoup plus haut degré que l'acide salicylique.

Benzoate sodique, $\text{C}^6\text{H}^5\text{COONa} + \text{H}^2\text{O}$.

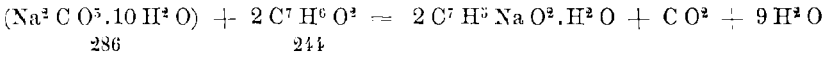
Natrum benzoicum.

Le benzoate sodique, lorsqu'on l'a fait cristalliser sur l'acide sulfurique, peut former des cristaux aciculaires, incolores, qui s'effleurissent à l'air. Toutefois, on ne rencontre en pharmacie le benzoate sodique que sous forme d'une poudre très blanche, grossièrement cristalline, non hygroscopique, d'une saveur salée douceâtre, ensuite très âcre, qui se dissout dans un peu moins de 2 p. d'eau froide, dans 13 parties d'alcool à 90 %, et qui est insoluble dans l'éther et le chloroforme.

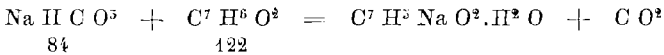
Une goutte de la solution alcoolique de benzoate sodique, abandonnée à l'évaporation spontanée sur un porte-objet, montre au microscope des cristaux disposés en étoiles et qui sont exactement les mêmes, soit que l'acide benzoïque ait été préparé par voie sèche, ou par voie humide, soit qu'il ait été obtenu de l'urine ou du phthalate calcique. Les propriétés thérapeutiques du benzoate sodique paraissent aussi identiques, quelle que soit la provenance de l'acide benzoïque employé à sa préparation.

Préparation. — On peut obtenir le sel cristallisé, bien qu'avec assez de difficultés, en dissolvant 11,5 p. de carbonate sodique cristallisé dans 3 p. d'eau, en faisant bouillir et en ajoutant à la solution 10 p. d'acide benzoïque, de façon à obtenir une solution neutre que l'on évapore à demi-volume et que l'on fait cristalliser sur l'acide sulfurique. Il vaut mieux préparer le sel à l'état pulvérulent, de la manière suivante : On évapore à siccité, au bain-marie, à une chaleur modérée, une solution de benzoate sodique obtenue de la façon indiquée plus

haut; on a soin d'agiter lorsque la liqueur commence à former une pellicule. Il faut aussi faire rentrer dans la liqueur les cristaux qui s'élèvent le long des parois du vase. La masse cristalline encore humide est complètement desséchée dans un endroit chaud, puis réduite en poudre.



La pharmacopée belge (1885) prépare le benzoate sodique en évaporant à siccité, de la façon indiquée ci-dessus, une solution de benzoate sodique préparée au moyen de 10 p. de bicarbonate sodique, de 15 p. d'acide benzoïque et de 20 p. d'eau :



Essai. — On peut plus ou moins reconnaître la nature de l'acide benzoïque qui a servi à la préparation, de la façon suivante: on dissout environ 0,1 g. du sel dans 10 c.c. d'eau distillée et on colore la solution par quelques gouttes de solution de permanganate potassique, de façon qu'elle conserve encore sa transparence. On agite légèrement; si l'acide benzoïque qui a servi à la préparation du benzoate sodique, a été retiré de la résine par voie humide et purifié par cristallisation, on n'observe pas de changement de coloration notable pendant $\frac{1}{2}$ —1 heure. Si l'acide employé est de l'acide sublimé de la résine, ou de l'acide artificiel, ou s'il a été préparé au moyen de l'urine, enfin, si le produit renferme des acides hippurique ou cinnamique, la coloration passe rapidement au rouge framboise et finit par disparaître.

Nous répéterons ici l'observation que nous avons faite ci-dessus en parlant de l'acide benzoïque: un benzoate sodique, préparé au moyen d'un acide absolument pur, ne décolore pas le permanganate potassique. Généralement toutefois, les benzoates du commerce, préparés avec l'acide benzoïque du toluol ou avec l'acide de l'urine, décolorent rapidement le permanganate.

Suivant Schacht et Brunnengraber, le benzoate sodique, préparé au moyen de l'acide sublimé de la résine, est grisâtre et donne avec l'eau une solution un peu colorée. Le benzoate obtenu au moyen d'un acide artificiel est blanc et donne avec l'eau une solution entièrement blanche.

La solution aqueuse du benzoate sodique doit être incolore et neutre; traitée par le chlorure calcique, elle ne doit pas donner de trouble, même à l'ébullition — absence de carbonate sodique, de tartrates, de citrates —.

La solution aqueuse du benzoate sodique ne doit pas être troublée par la solution de carbonate sodique — absence de sels alcalino-terreux —, ni par le chlorure barytique — absence de sulfates —. S'il se formait un léger précipité avec ce dernier réactif, il devrait disparaître lorsqu'on ajoute quelques volumes d'eau et 2—3 gouttes d'acide acétique. Il pourrait être produit par une petite quantité de carbonate sodique contenue dans le benzoate.

3 c.c. de la solution (1:10) de benzoate sodique sont additionnés de 6 c.c. d'alcool et de 3 c.c. d'acide nitrique, puis de quelques gouttes de solution de nitrate d'argent; il ne doit pas se former de trouble, ni de précipité — absence de chlorures —.

La solution aqueuse diluée de benzoate sodique, traitée par le chlorure ferrique dilué, doit donner un précipité couleur chair. Un précipité foncé pourrait provenir d'un contenu en salicylate; un précipité brunâtre, d'un contenu en carbonate.

Chauffé sur la lame de platine, le benzoate fond d'abord en un liquide mobile et donne ensuite un charbon, peu volumineux, en dégageant des vapeurs facilement inflammables.

Usages. — Le benzoate sodique a été préconisé par Klebs contre toutes les maladies infectieuses produites par des organismes infé-

rieurs, même contre la tuberculose et le catarrhe de la vessie. Il a été employé avec succès dans le croup à la dose de 3—5 g. par jour, pour les enfants; il a été employé également dans le rhumatisme articulaire.

Benzoate ammonique, $C^7H^5(NH^1)O^2$.

Ammonium benzoicum.

On en prépare une solution à 20 %, en neutralisant par de l'ammoniaque liquide, 35 p. d'acide benzoïque délayées dans 100 p. d'eau distillée; on ajoute de l'eau pour parfaire 200 g.

Cette liqueur se prépare au fur et à mesure du besoin. Elle est ordonnée comme excitant, expectorant, etc., dans les toux nerveuses, les catarrhes chroniques, etc.

Benzoate magnésique, $(C^6H^5CO.O)^2Mg + 2H^2O$.

Magnesia benzoïca.

Le benzoate magnésique est une poudre cristalline très blanche, neutre au papier réactif, non hygroscopique, soluble dans 20 p. d'eau à 15°, dans 20 p. d'alcool à 90 %, beaucoup plus soluble encore dans l'eau bouillante. Sa saveur est d'abord amère, puis douceâtre.

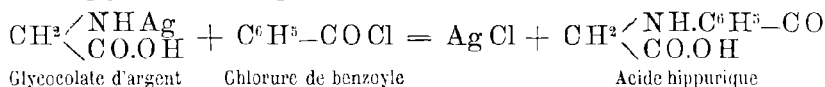
Préparation. — 60 p. d'acide benzoïque cristallisé sont dissoutes dans 250 p. d'eau distillée bouillante; la solution est traitée graduellement par un léger excès de carbonate magnésique (25 p. environ), filtrée bouillante, évaporée à siccité à la température de 40—50°. On réduit ensuite en poudre.

Usages. — On donne le benzoate magnésique à la dose de 0,15—0,5—1 g. plusieurs fois par jour, dans la goutte, la tuberculose, certaines maladies des voies urinaires; dans le croup, à la dose de 0,2—0,3 g. de demi-heure en demi-heure.

Acide hippurique, $C^8H^5NO^3$ ou $CH^2 \begin{matrix} \diagup NH.C^7H^5O \\ \diagdown CO.OH \end{matrix}$

Benzoyl-glycocolle, acide benzoylamidoacétique.

L'acide hippurique est un constituant normal de l'urine des herbivores. On le rencontre aussi dans l'urine de l'homme, après l'ingestion d'acides benzoïque, cinnamique, quinique, etc., ainsi que dans le guano et dans les excréments des chenilles et des papillons. Artificiellement, on l'obtient en faisant réagir le chlorure de benzoyle sur le glycocolate d'argent :



On peut aussi le préparer en chauffant la benzamide avec l'acide monochloracétique.

Préparation. — On évapore de l'urine fraîche de cheval ou de vache au $\frac{1}{6}$ du volume primitif, après l'avoir additionnée de très peu de lait de chaux ; on laisse déposer, puis on traite le liquide par l'acide chlorhydrique, jusqu'à forte réaction acide. Après 12-24 heures, on rassemble l'acide impur qui s'est séparé, on le lave à l'eau froide, on l'exprime, on le fait digérer dans l'eau de chlore et on le purifie par des cristallisations successives. On peut aussi purifier l'acide brut en le dissolvant dans une solution de soude diluée, bouillante ; on ajoute alors de la solution de permanganate potassique, jusqu'à ce qu'une petite partie de la liqueur, filtrée et sursaturée par l'acide chlorhydrique, donne un précipité entièrement blanc d'acide hippurique.

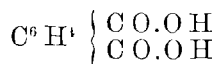
Propriétés. — L'acide hippurique forme des prismes rhombiques, allongés, incolores, brillants ; il est peu soluble dans l'eau froide (1 : 600 p. d'eau à 0°) ; mais il se dissout facilement dans l'eau et l'alcool bouillants. Il est insoluble dans le benzol, le chloroforme et le sulfure de carbone. Il entre en fusion à 187,5°. Pes. spéc. 1,308. Lorsqu'on le chauffe au delà de son point de fusion, il se décompose en acides benzoïque, cyanhydrique et en benzonitryle ; quand on le chauffe avec les acides ou les alcalis caustiques, de même que sous l'influence des ferments, il se dédouble en acide benzoïque et en glycocole.

Pour reconnaître l'acide hippurique dans l'urine, on évapore cette dernière à petit volume, puis on l'acidule par l'acide chlorhydrique ; l'acide hippurique se précipite avec un peu d'acide urique ; on le sépare de ce dernier en le reprenant par l'eau bouillante ou l'alcool. Si la quantité d'acide hippurique est très minime, on évapore un litre d'urine à consistance sirupeuse, puis on acidule par l'acide chlorhydrique le sirop obtenu, et on l'extrait au moyen d'alcool ; on neutralise le liquide alcoolique par la soude, on chasse l'alcool, puis on acidule par l'acide oxalique et l'on évapore à siccité. La masse desséchée est extraite par de l'éther renfermant un peu d'alcool, puis le liquide extracteur est concentré, additionné d'un peu de lait de chaux, qui précipite l'acide oxalique, et filtré ; il est ensuite évaporé de nouveau à très petit volume et acidulé par l'acide chlorhydrique ; des cristaux d'acide hippurique se séparent au bout de quelque temps ; ces cristaux sont des prismes aciculaires.

Le sel sodique de l'acide hippurique a été employé dans certaines maladies des reins ayant pour résultat de donner lieu à une production trop considérable d'acide urique.

ACIDES BIBASIQUES.

Les plus importants sont les acides ortho-, iso- et téréphtalique, isomères, répondant à la formule :



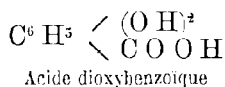
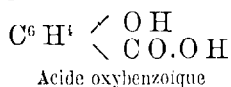
L'acide orthophtalique (1,2) se produit lorsqu'on oxyde la naphthaline et plusieurs de ses dérivés ou l'orthoxytol. Il est incolore, cristallin, et se dissout dans l'eau bouillante et l'alcool. On l'emploie à la préparation de l'acide benzoïque, et, dans l'industrie des couleurs, à celle des phtaléines.

L'acide isophtalique (métaphtalique) (1,3) se produit lorsqu'on oxyde la colophane par l'acide nitrique.

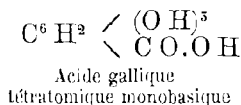
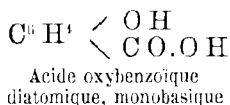
L'acide téréphtalique (acide paraphtalique) (1,4), se produit lorsqu'on oxyde l'essence de térébenthine par l'acide nitrique; il est presque insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

OXYACIDES AROMATIQUES.

Les oxyacides aromatiques dérivent du benzol, par remplacement simultané d'atomes d'hydrogène du noyau, les uns par le carboxyle, les autres par l'hydroxyle :



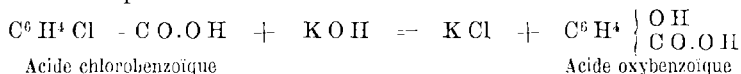
Ces acides possèdent en même temps les caractères des phénols et les caractères des acides; leur atomicité répond au nombre des hydroxyles; leur basicité, au nombre des carboxyles :



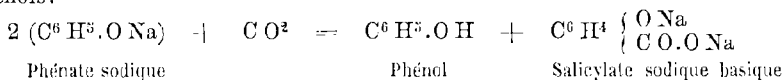
Lorsqu'on les traite par les carbonates alcalins, on ne parvient à remplacer par du métal que l'atome d'hydrogène du carboxyle; pour substituer l'atome d'hydrogène de l'hydroxyle, on doit traiter ces acides par un excès d'alcali caustique.

On obtient les oxyacides aromatiques :

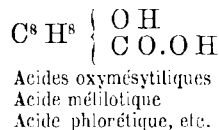
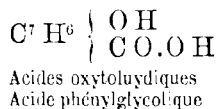
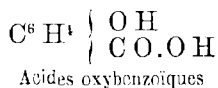
En fondant avec de la potasse les produits de substitution halogénés des acides aromatiques :



En faisant réagir l'anhydride carbonique sur les combinaisons sodiques des phénols :



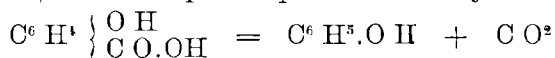
OXYACIDES DIATOMIQUES & MONOBASIQUES.



On connaît 3 acides isomères de la formule : $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{O H} \\ \diagdown \text{C O.O H} \end{array}$; l'acide ortho-oxybenzoïque ou acide salicylique, l'acide métaoxybenzoïque et l'acide paraoxybenzoïque.

Le commerce distingue différents produits sous les noms d'*Acidum salicylicum recrystallisatum*, *Acidum salicylicum dialysatum*, *Acidum salicylicum sublimatum*, *Acidum salicylicum præcipitatum*. Les deux premiers sont de très bonne qualité; l'acide sublimé se conserve moins bien; il devient parfois rougeâtre et dégage alors l'odeur de phénol; enfin l'acide précipité est généralement insuffisamment purifié et l'on ne doit pas l'employer pour l'usage interne.

Propriétés. — L'acide salicylique se présente sous forme d'aiguilles ou de poudre cristalline incolore et inodore; il possède une saveur douceâtre-âcre, acide. Il entre en fusion à 159°; lorsqu'on le chauffe brusquement, il se décompose en phénol et en anhydride carbonique:



L'acide salicylique se dissout dans environ 1 500 p. d'eau à 0°, dans 550 p. d'eau à 15°, et dans 15 p. d'eau à 100°. Toutefois, l'eau saturée à chaud et revenue à la température de 15°, retient en solution 1 p. d'acide pour 350 p. d'eau. L'acide salicylique est soluble dans 2,5 p. d'alcool à 90 %, dans 2 p. d'éther, dans 80 p. de chloroforme, 60 p. de glycérine, 60—70 p. d'huile grasse. La solution de l'acide salicylique dans le borax possède une saveur amère intense.

L'acide sulfurique froid dissout l'acide salicylique sans se colorer; l'acide nitrique fumant donne de l'acide nitrosalicylique:

$\text{C}^6\text{H}^5(\text{NO}^2) \left\{ \begin{array}{l} \text{O H} \\ \text{C O.O H} \end{array} \right.$ (acide anilique) et de l'acide dinitrosalicylique; à l'ébullition, il se forme de l'acide picrique. Le chlore donne de l'acide chlorosalicylique, le brome précipite de l'acide bromosalicylique: $\text{C}^6\text{H}^5\text{Br}-(\text{O H})-\text{C O.OH}$; les composés avides d'eau (oxychlorure de phosphore, etc.) donnent de l'anhydride salicylique: $\text{C}^6\text{H}^5 \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{C O} \end{array} \right. \searrow$

La solution aqueuse ou alcoolique de l'acide salicylique, traitée par une goutte de chlorure ferrique en solution, prend une coloration d'un beau violet intense; les acides, les bases et différents sels détruisent cette coloration, qui se produit encore dans les solutions salicyliques très diluées (1 : 50 000).

La solution de sulfate cuivrique colore en vert la solution d'acide salicylique neutralisée; la coloration est détruite par les mêmes composés que la précédente.

Chauffé à l'ébullition avec un excès d'eau de chaux, l'acide salicylique donne un précipité de salicylate calcique basique. Au contraire, les sels calciques formés par les acides méta- et paraoxybenzoïque, sont solubles dans l'eau: de plus, ces deux derniers acides ne donnent pas de coloration par les sels ferriques.

Essai. — L'acide salicylique doit posséder les propriétés physiques et organoleptiques que nous avons énumérées ci-dessus. Il ne doit pas dégager d'odeur de phénol, même lorsqu'on le chauffe dans un tube à réaction, à la température de 70—80°. Lorsqu'on le chauffe plus fortement, il doit se fondre et se sublimer entièrement, sans laisser le plus petit résidu et sans se charbonner.

L'acide salicylique doit se dissoudre dans 6—10 p. d'acide sulfurique concentré et froid et donner une solution incolore, ou tout au plus très faiblement jaunâtre. La solution de l'acide dans l'ammoniaque doit être également incolore.

On ajoute à 0,1 g. d'acide salicylique, 50 c.c. d'eau distillée à la température de 15—16° et l'on agite fortement; la solution n'est pas complète, et, après un quart d'heure, la liqueur se montre encore légèrement trouble; on ajoute alors 5 nouveaux c.c. d'eau et l'on agite; la solution doit devenir limpide. La liqueur est employée aux essais d'identité.

On traite 0,2 g. d'acide salicylique par 4—5 c.c. (un excès) de solution de carbonate sodique, on agite, puis on additionne de 4—5 c.c. d'éther, et l'on agite de nouveau; on laisse reposer, on décante l'éther et on l'abandonne à l'évaporation spontanée; on ne doit pas obtenir de résidu — absence de phénol —.

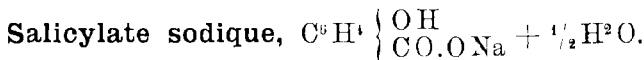
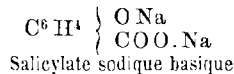
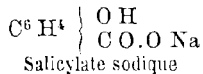
La solution alcoolique de l'acide salicylique doit abandonner, par évaporation, un résidu entièrement blanc; 10 c.c. de la solution aqueuse obtenue ci-dessus sont additionnés de 3 à 4 gouttes de solution de permanganate potassique (1:200). L'acide pur ne modifie pas la coloration violette endéans 10 à 20 secondes; l'acide impur fait passer le permanganate du violet au brun en 4 à 5 secondes, parfois même instantanément.

Une solution d'acide salicylique dans 10 p. d'alcool ne doit pas donner de précipité lorsqu'on la traite par 2 gouttes d'acide nitrique, puis par une goutte de solution de nitrate d'argent — absence de chlore. —

Usages. — On emploie l'acide salicylique comme antipyrétique et antiseptique; contre le rhumatisme articulaire aigu et dans beaucoup de cas où l'on ordonne la quinine : dose 3—5 g. en un jour. Il sert aussi à la préparation de la gaze salicylée (Bruns), de la ouate salicylée etc., etc.

Recherche de l'acide salicylique dans l'urine. En général, l'urine renfermant de l'acide salicylique prend directement une coloration violette, lorsqu'on l'additionne de chlorure ferrique. On évapore à petit volume 100 c.c. d'urine, on acidule le résidu par l'acide chlorhydrique, puis on l'agite avec de l'éther; on évapore l'éther, on reprend le résidu par l'alcool dilué, puis on traite par le chlorure ferrique, comme il est dit plus haut.

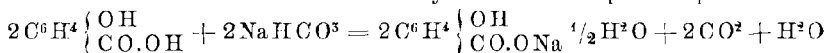
L'acide salicylique peut former des sels neutres ou des sels basiques, suivant qu'on le traite par les carbonates ou par les hydrates alcalins. Dans le premier cas, l'hydrogène du carboxyle est seul remplacé; dans le second, cet hydrogène ainsi que celui de l'hydroxyle sont l'un et l'autre remplacés par du métal :



Natrum salicylicum.

Préparation. — On fait, au moyen d'un peu d'eau, un mélange épais de 16,5 p. d'acide salicylique pur et de 10 p. de bicarbonate sodique pur, puis, lorsque l'anhydride carbonique a cessé de se dégager, on dessèche le produit au bain-marie à la température de 50—60°.

Il est indispensable d'employer des produits purs, si l'on veut obtenir un salicylate entièrement blanc; il faut de plus un léger excès d'acide salicylique, les solutions alcalines ou neutres de salicylate brunissant par l'évaporation :



Dans l'industrie, on prépare le salicylate sodique au moyen du phénate sodique, comme il a été dit à l'article précédent. Le salicylate basique obtenu est transformé en salicylate neutre, ou bien il sert à la préparation de l'acide salicylique, que l'on sature ultérieurement par le bicarbonate sodique. Le salicylate obtenu est traité par l'éther qui enlève l'acide en excès, ainsi qu'un peu de phénol qui pourrait altérer le produit.

Propriétés. — Le salicylate sodique neutre constitue une poudre cristalline d'un blanc pur, ou bien de petites écailles transparentes, nacrées. Il est soluble dans un égal poids d'eau et dans 6 p. d'alcool. Sa solution aqueuse concentrée doit être neutre ou très faiblement acide au papier réactif; elle se colore en rouge brun par le chlorure ferrique. La solution aqueuse diluée (1 : 1000) est colorée en violet par le même réactif; le sulfate cuivrique lui communique une coloration verte intense. La saveur du salicylate sodique est saline, douceâtre. Un produit grisâtre ou jaunâtre renferme souvent un excès de soude; un sel rosé, un excès d'acide salicylique.

Essai. — Le salicylate sodique doit posséder les propriétés que nous avons énumérées ci-dessus; il doit être entièrement privé d'odeur de phénol, il doit se dissoudre dans un égal poids d'eau et dans 6 p. d'alcool à 90 %. Il doit se dissoudre dans 10 p. d'acide sulfurique concentré, sans colorer la solution et sans donner lieu à une effervescence. Sa solution aqueuse (1 : 20) ne doit précipiter ni par la solution chlorhydrique de chlorure barytique — absence de sulfates —, ni par la solution nitrique de nitrate d'argent — absence de chlorures —.

Le résidu de l'incinération du salicylate sodique, qui se compose de carbonate, doit représenter environ 31 % du produit.

Par la conservation, le salicylate sodique se colore souvent en rougeâtre ou en brunâtre; il renferme alors des traces de phénol, que l'on peut enlever par l'éther.

Usages. — On emploie le salicylate sodique contre le rhumatisme articulaire, la goutte, etc. La dose de 5 g. en un jour peut être considérée comme très forte; des doses de 15 g. ont provoqué plusieurs empoisonnements suivis de mort.

Salicylate ammonique, *Ammonium salicylicum*: $C^6H^4.OH.CO.ONH^4 + \frac{1}{2}H^2O$. On le prépare en saturant 8,5 g. d'acide salicylique, au moyen d'ammoniaque liquide (11 g. environ d'ammoniaque à 10 %); on évapore à siccité à une très douce chaleur. On obtient ainsi 10 g. de salicylate ammonique.

Il a été employé aux mêmes usages que le salicylate sodique.

Salicylate zincique, $(C^6H^4.OH.COO)^2Zn + 2H^2O$

Zincum salicylicum.

Préparation. — On dissout 3 p. d'acide salicylique dans 60 p. d'eau bouillante; on ajoute 1 p. d'oxyde de zinc et l'on chauffe jusqu'à dissolution presque

complète. On filtre ensuite et l'on abandonne au refroidissement; il se forme des cristaux que l'on recueille. L'eau-mère, évaporée à demi-volume, fournit une seconde quantité de cristaux, que l'on joint aux premiers.

Propriétés. — Le salicylate de zinc forme des cristaux aciculaires, brillants, inodores, d'une saveur douceâtre métallique, solubles dans 25 p. d'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool et dans l'éther. Sa solution aqueuse se colore en violet par quelques gouttes de solution de perchlorure de fer. L'ammoniaque y forme un précipité blanc, soluble dans un excès du précipitant.

Essai. — La solution alcoolique de salicylate de zinc doit rester limpide lorsqu'on y ajoute un égal volume d'éther — absence de sels étrangers —. La solution aqueuse (1:30) ne doit pas donner de précipité par le nitrate barytique — absence d'acide sulfurique —. Traitée par quelques gouttes d'acide nitrique, puis par une quantité d'alcool suffisante pour dissoudre l'acide salicylique qui s'est séparé, elle ne doit pas donner de précipité par la solution de nitrate d'argent — absence de chlorures —.

Usages. — On emploie le salicylate de zinc à l'extérieur, en injections, en compresses (solution 1:100), comme astringent antiseptique.

Ether méthylique salicylique (Salicylate méthylique):
 $C^6 H^4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ CO.OCH^3 \end{array} \right.$ Il constitue 90 % de l'essence de *Gaultheria procumbens*; on l'obtient artificiellement en distillant un mélange de 2 p. d'acide salicylique avec 2 p. d'alcool méthylique, et 1 p. d'acide sulfurique concentré.

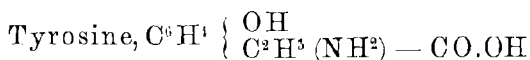
Acide anisique: acide méthylparaoxybenzoïque: $C^6 H^4 \left\{ \begin{array}{l} O.CH^3 \\ CO.OH \end{array} \right.$ Il se produit lorsqu'on oxyde l'aldéhyde anisique ou l'anéthol: $C^{10} H^{12} O^1$ ou l'essence d'anis. C'est un composé cristallin, incolore, soluble dans l'eau bouillante.

Acide phénylglycolique, acide mandélique (*): $C^6 H^5.CH \left\{ \begin{array}{l} OH \\ CO.OH \end{array} \right.$ on le prépare en faisant bouillir l'amygdaline avec l'acide chlorhydrique concentré. Cet acide est cristallin, incolore: il se dissout dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

Acide mélilotique, acide hydrocoumarique: $C^6 A^4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ CH^2.CH^2.CO.OH \end{array} \right.$
 Il existe dans le *Melilotus officinalis*, partiellement libre, partiellement combiné à la coumarine. Il est incolore, cristallin, soluble dans 20 p. d'eau.

Acide tropique, acide phénylhydracrylique: $C^6 H^5.CH \left\{ \begin{array}{l} CH^2.OH \\ CO.OH \end{array} \right.$
 Il se produit lorsqu'on chauffe pendant plusieurs heures l'atropine avec l'acide chlorhydrique fumant. Il peut perdre de l'eau et se transformer en acides atropique et isoatropique: $C^6 H^8 O^2$.

(*) Le nom d'acide mandélique, qui introduit dans la langue française le mot germanique *mandel* (amande), est créé en dehors des règles admises dans la terminologie chimique. L'acide phénylglycolique devrait s'appeler acide amygdalique. Quant à l'acide: $C^{20} H^{28} O^{15}$, nommé actuellement amygdalique, que l'on obtient en chauffant l'amygdaline avec la potasse ou la baryte, il devrait porter le nom d'acide amygdalinique.



La tyrosine se produit en même temps que la leucine, dans certaines maladies du foie, de la rate, du pancréas. Elle peut passer dans les urines. Elle existerait également dans la cochenille.

Préparation. — On obtient la tyrosine en compagnie de la leucine et des acides aspartique et glutaminique, lorsque l'on fait bouillir pendant 16 heures 6 p. de corne rapée avec 12 p. d'acide sulfurique et 60 p. d'eau. On neutralise le décocté par l'hydrate calcique, on le filtre, on l'évapore à demi-volume, puis on le sursature par l'acide acétique. La tyrosine se sépare peu à peu, tandis que la leucine reste en solution. On purifie le produit par des cristallisations successives de l'eau bouillante.

Erlenmeyer et Lipp ont préparé synthétiquement la tyrosine de la façon suivante: la phénylalanine a été transformée par un mélange d'acides sulfurique et nitrique en paranitrophénylalanine, et celle-ci, par l'étain et l'acide chlorhydrique, en paraamidophénylalanine. Sous l'influence de l'acide nitreux, celle-ci fournit un acide sirupeux, probablement l'acide parahydroxyphényllactique, soluble dans l'éther. Le résidu épuisé par l'éther est sursaturé par l'ammoniaque et évaporé. Il fournit une masse cristalline dont les propriétés et les réactions sont identiques avec celles de la tyrosine.

Propriétés. La tyrosine (voyez fig. 32 page 726) forme des cristaux aiguillés, minces, satinés, très peu solubles dans l'eau froide, solubles dans 150 p. d'eau bouillante, presque insolubles dans l'alcool et l'éther. D'après la façon dont elle se comporte en présence des réactifs, on doit la considérer comme une combinaison amidée de l'acide phlo-

rétique: $C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ C^2H^1-CO.OH \end{array} \right.$ ou de l'acide hydroparacou-
marique: $C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ CH^2-CH^2-CO.OH \end{array} \right.$. Lorsqu'on la fait bouillir

avec une solution de nitrate mercurique, la solution de tyrosine prend une coloration rouge; la sensibilité de la réaction est augmentée, lorsqu'on ajoute au mélange bouillant une petite quantité d'acide nitrique fumant, très dilué.

Lorsqu'on fait arriver dans une capsule contenant de la tyrosine, quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, et que l'on chauffe modérément, la tyrosine se dissout en donnant à la liqueur une coloration rose, fugace; on dilue le contenu de la capsule au moyen d'eau, on le sursature par le carbonate barytique, on filtre, puis on additionne le liquide filtré de quelques gouttes de solution neutre, très diluée de chlorure ferrique. La liqueur prend une belle coloration violette, sensible même dans les solutions très diluées (1 : 6000).

ACIDES TRIATOMIQUES MONOBASIQUES.

Acides dioxybenzoïques, $C^6H^5 \left\{ \begin{array}{l} (OH)^2 \\ CO.OH \end{array} \right.$

L'un des acides dioxybenzoïques est l'acide protocatéchique : $C^6H^5 \left\{ \begin{array}{l} (OH)^2 \\ CO.OH \end{array} \right.$ (1, 3, 4). Cet acide se produit lorsqu'on fond le kino, la résine de gayac, la myrrhe, l'*Asa fetida*, le benjoin, le sang-dragon, la vanilline, la catéchine, l'eugénol, l'acide quinique, etc., avec l'hydrate potassique.

L'acide méthylprotocatéchique est l'acide vanillique : $C^6H^5 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OCH^3 \\ CO.OH \end{array} \right.$; l'acide diméthylprotocatéchique est l'acide

vératrique : $C^6H^5 \left\{ \begin{array}{l} (OCH^3)^2 \\ CO.OH \end{array} \right.$. Ce dernier acide se rencontre dans le *Veratrum Sabadilla*, à l'état de sel de vératrine. Il prend naissance lorsqu'on oxyde par le permanganate potassique, le méthylcréosol ou le méthyleugénol : $C^6H^5 \left\{ \begin{array}{l} C^5H^5 \\ CO(CH^3)^2 \end{array} \right.$.

Acide orsellique : $C^6H^2(CH^3) \left\{ \begin{array}{l} (OH)^2 \\ CO.OH \end{array} \right.$. Combiné à l'érythrite, il constitue l'érythrine : $C^{20}H^{22}O^{10}$, que l'on rencontre dans certains *Lecanora* et dans les *Rocella*.

ACIDES TÉTRATOMIQUES MONOBASIQUES.

Acide gallique, $C^6H^2 \left\{ \begin{array}{l} (OH)^5 \\ CO.OH \end{array} \right. + H^2O$.

Acide trioxybenzoïque.

Acidum gallicum.

L'acide gallique a été préparé pour la première fois par Scheele (1785). Ce furent surtout Pelouse et Liebig qui l'étudièrent. L'acide gallique se rencontre dans le thé, l'écorce de la racine de grenadier, les fleurs d'*Arnica*, les racines de *Veratrum*, d'*Helleborus* et de colchique, dans la noix de galle, etc. Il se forme lorsqu'on fait bouillir l'acide tannique avec les acides dilués ou avec les bases, ou bien lorsque des solutions de cet acide moisissent ou fermentent.

Préparation. — On prépare l'acide gallique en faisant bouillir 1 p. de tamin ou 2 p. de galle de Chine pulvérisées, avec 1 p. d'acide sulfurique diluée de 5 p. d'eau. Après 15 minutes, on filtre la liqueur bouillante et on l'abandonne au repos pendant deux jours; on recueille alors les cristaux qui se sont formés, on les presse dans du papier à filtrer, puis on les redissout dans l'eau bouillante et on les fait cristalliser de nouveau, après avoir ajouté à la solution un peu de charbon animal.

On peut encore obtenir l'acide gallique en abandonnant au contact de l'air, à la température de 90° environ, une bouillie formée au moyen d'eau et de noix de galle pulvérisée; après quelques semaines, on s'assure, au moyen d'une solution diluée de gélatine, que tout le tannin est transformé en acide gallique, puis on ajoute 6 p. d'eau, on fait bouillir, on filtre et l'on abandonne à la cristallisation. L'acide gallique est ensuite purifié de la façon indiquée ci-dessus.

Propriétés. — L'acide gallique se présente sous forme d'aiguilles incolores, inodores, d'un éclat satiné, d'une saveur astringente, acidule. Il se dissout dans 100 p. d'eau froide, dans 3 p. d'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther. A 100°, il perd son eau de cristallisation; à 200°, il entre en fusion; à une température supérieure, il se décompose en pyrogallol et en anhydride carbonique. Lorsqu'on le chauffe à 140° avec 4 p. d'acide sulfurique concentré, il se transforme en acide rufigallique : $C^{14}H^8O^8 + 2H^2O$; ce dernier est un dérivé de l'anthracène : $C^{14}H^{10}$. L'acide nitrique chauffé transforme l'acide gallique en acide oxalique; le brome donne des acides mono- et dibromogallique.

La solution aqueuse d'acide gallique réduit les solutions des sels d'or et d'argent; elle précipite les solutions ferriques en bleu noir; elle ne précipite ni la gélatine, ni l'albumine, ni les alcaloïdes, et ne réduit pas la liqueur de Fehling — distinction de l'acide tannique —. Lorsqu'on ajoute une solution d'acide gallique à une solution ammoniacale d'acide picrique, il se produit d'abord une coloration rouge, qui passe rapidement au vert. La solution d'acide gallique, abandonnée au contact de l'air, brunit graduellement en se décomposant. Lorsqu'on traite une solution aqueuse d'acide gallique par une solution de cyanure potassique, il se produit une belle coloration rouge, qui disparaît lorsqu'on abandonne la liqueur au repos et se reproduit, par agitation, jusqu'à 15 et 20 fois de suite. Le tannin ne donne pas cette réaction (Sidney Young).

Usages. — L'acide gallique sert à la préparation du pyrogallol. On l'emploie aussi en photographie.

Acide tannique.

Tannin, acide gallotannique, acide digallique.

Acidum tannicum.

Historique. — L'écorce de chêne était, dès l'antiquité, employée à la tannerie; toutefois, ce n'est qu'à la fin du siècle dernier (1793) que Deyeux découvrit la matière tannique de cette écorce; deux ans après, Seguin étudia le tannin et le retira de la noix de galle.

Les travaux les plus importants concernant cet acide, sont dus à Berzélius, à Pelouze, à Liebig, à Robiquet, à Strecker, etc. Plus récemment, Schiff a démontré que l'acide tannique

n'était pas un glucoside, mais qu'on devait le considérer comme un acide digallique.

État naturel. — Le tannin existe dans les galles produites par les différents chênes (*Quercus lusitanica*, *Q. pedunculata*, *Q. sessiliflora*, etc.), ainsi que dans les galles de Chine (excroissances du *Rhus semialata*) et dans différents *Rhus*. Les excroissances des *Tamarix*, ainsi que certains fruits (algarobilles ou fruits du *Balsamocarpum brevifolium*) renferment de notables quantités d'acide gallotannique.

Préparation. — On peut préparer le tannin en épuisant la noix de galle pulvérisée par un mélange de 30 vol. d'éther avec 2 vol. d'alcool et 5 vol. d'eau. L'extraction s'accomplit dans un appareil à déplacement. Par le repos, le liquide obtenu se divise en deux couches dont l'inférieure, aqueuse, renferme le tannin; on sépare cette dernière, on l'évapore à siccité au bain-marie et l'on réduit le résidu en poudre fine.

Le procédé suivant, indiqué par Domine, fournit un tannin aussi exempt que possible de chlorophylle, d'huile et de résine :

8 p. de galle d'Alep, finement pulvérisées, sont introduites dans un vase à fermeture hermétique, avec un mélange de 12 p. d'éther et de 3 p. d'alcool à 90 %; on laisse en contact pendant 2 jours, en agitant souvent, puis on décante le liquide et l'on traite le résidu par 10 nouvelles p. du mélange d'alcool et d'éther; on décante une seconde fois, puis on réunit les liqueurs et on les filtre. Le liquide filtré est alors fortement agité avec $\frac{1}{3}$ de son volume d'eau et abandonné au repos dans un entonnoir à décantation. Le liquide se divise en 2 et parfois en 3 couches; on soutire la couche aqueuse inférieure, qui renferme la plus grande partie du tannin et l'on agite une seconde, et au besoin une troisième fois, le résidu éthéré avec $\frac{1}{3}$ de son volume d'eau. Les solutions aqueuses sont réunies et évaporées à siccité au bain-marie; le résidu de l'évaporation est ensuite réduit en poudre fine.

Lorsqu'on prépare le tannin au moyen de la noix de galle de Chine, plus riche en tannin et plus pauvre en matières extractives étrangères que la noix de galle du Levant, on peut agiter les liqueurs éthérées avec 2-3 fois leur volume d'eau, distiller au bain-marie le mélange d'alcool et d'éther, évaporer à siccité la solution aqueuse, reprendre le résidu par 2 p. d'eau, chauffer modérément, filtrer, puis évaporer de nouveau à siccité et pulvériser.

Pour obtenir le tannin sous forme de petits fragments poreux, friables, on évapore à consistance sirupeuse la solution aqueuse obtenue de la façon indiquée ci-dessus, puis on y introduit un peu d'éther alcoolique, on étend alors le liquide en couche mince, sur des vases à fond plat, puis l'on dessèche à la température de 60°.

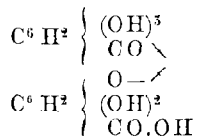
On prépare le soi-disant tannin cristallisé du commerce, en évaporant la solution de tannin, jusqu'à ce qu'elle devienne cassante à froid; on introduit alors la masse dans des vases de cuivre, à doubles parois, et dont le fond est percé de petites ouvertures. Ces vases sont placés à 5 mètres environ du sol; on les chauffe à la vapeur; le tannin se ramollit et s'écoule par les ouvertures, en s'étirant en filaments minces que l'on enroule sur un tambour. Lorsque l'opération est terminée, on enlève le produit et on le divise. Le tannin cristallin se présente sous forme de filaments ténus ou d'aiguilles brillantes, très cassantes.

Lorsqu'on traite la noix de galle par un mélange d'alcool et d'éther, l'acide tannique se dissout, ainsi que de petites quantités d'acide gallique, de chlorophylle, de matière colorante, d'huile, de résine, etc; mais les substances extractives solubles dans l'eau n'entrent pas en solution. Lorsqu'on agite ensuite les liquides filtrés avec l'eau, cette dernière ne leur enlève que l'acide tannique,

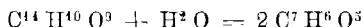
en laissant en solution dans le liquide étheré l'huile et les matières étrangères énumérées ci-dessus. Le mélange d'éther alcoolique et d'eau se divise parfois en trois couches; ceci se produit généralement lorsque la couche aqueuse chargée de tannin s'est rapidement séparée; il reste alors en solution dans l'éther, de petites quantités d'eau et de tannin qui ne se déposent qu'ultérieurement, en constituant la couche intermédiaire.

Les rapports de solubilité du tannin dans l'eau, l'alcool et l'éther, se modifient notablement, lorsque ces dissolvants sont mélangés entre eux. Ainsi, le tannin est insoluble dans l'éther absolu; il ne se dissout dans l'éther alcoolique que proportionnellement à la quantité d'alcool contenue dans le mélange; mais une solution aqueuse d'acide tannique, dissout beaucoup plus d'éther que l'eau pure, et la solution qui en résulte peut à son tour dissoudre de nouvelles quantités de tannin. Une solution aqueuse concentrée d'acide tannique, dissout environ 3 fois son volume d'éther, et la liqueur ainsi obtenue peut dissoudre 10 fois autant de tannin qu'elle en contenait déjà. Ainsi que nous le verrons plus loin, il se forme un éther de l'acide digallique, beaucoup plus soluble dans l'eau que l'éther éthylique, et qui lui-même dissout de grandes quantités de tannin.

L'acide tannique, retiré de la noix de galle, se compose essentiellement d'acide digallique: $C^{14}H^{10}O^9$, représentant une espèce d'anhydride de l'acide gallique: $C^7H^6O^5$. Il contient aussi des quantités variables d'une combinaison d'acide digallique et de sucre glucose, combinaison facilement décomposable, et qui existe peut-être seule dans la noix de galle. L'acide digallique serait alors mis en liberté dans les manipulations auxquelles donne lieu la préparation du tannin. La constitution de l'acide digallique du tannin, serait représentée par la formule suivante:



donnant un acide hexatomique et monobasique. Cette manière d'envisager la constitution de l'acide tannique expliquerait la facilité avec laquelle cet acide se transforme, par absorption d'eau, en acide gallique:



L'opinion de Strecker, suivant laquelle l'acide tannique serait un glucoside, ne paraît pas s'être vérifiée.

Propriétés. — L'acide tannique officinal constitue une masse ou une poudre amorphe, blanchâtre ou blanc jaunâtre, friable, d'une saveur astringente, non amère. Il se dissout dans un égal poids d'eau, dans 2 p. d'alcool, dans 6—8 p. de glycérine, en donnant une solution acide au papier réactif; il est insoluble dans l'éther pur, ainsi que dans le chloroforme, le sulfure de carbone, l'essence de pétrole, le benzol, les huiles et les essences (l'essence d'amandes amères exceptée). Au contact de l'air, la solution de tannin se fonce en couleur et se décompose en donnant lieu à formation de sucre, d'acide gallique et parfois aussi d'acide ellagique: $C^{14}H^8O^9$. Les acides minéraux, les sels alcalins, les oxydes métalliques, les alcaloïdes et beaucoup de glucosides précipitent le tannin de ses solutions pas trop diluées. Lorsqu'on chauffe le tannin à la température de 210—215°, il dégage de l'anhydride carbonique, en se transformant en pyrogallol; ce

dernier se sublime et l'on obtient un résidu d'acide mélanogallique (acide gallhumique) : $C^6H^4O^2$. L'acide sulfurique dilué et la potasse le transforment en acide gallique.

Les sels ferreux entièrement purs ne colorent pas la solution d'acide tannique; les sels ferriques y produisent immédiatement un précipité noir bleu de tannate ferrique. Lorsque les deux solutions sont très diluées, on obtient d'abord une solution limpide, bleue, qui, après quelque temps, se colore en vert en précipitant des flocons de sel ferreux. Le tannin précipite l'amidon, l'albumine et la gélatine; mais le précipité obtenu avec cette dernière substance n'est pas imputrescible; aussi le tannin de la noix de galle est-il impropre à la préparation du cuir. L'acide tannique réduit la liqueur de Fehling, ainsi que les sels d'or et d'argent.

Essai. — L'acide tannique doit être blanc jaunâtre et posséder les autres propriétés organoleptiques énumérées ci-dessus; il doit se dissoudre dans un égal poids d'eau et dans 2 p. d'alcool — absence de fécule et d'autres matières étrangères —, en donnant une solution limpide, d'une réaction acide, d'une saveur astringente. Il doit se dissoudre dans 8 p. de glycérine et ne rien céder à l'éther absolu, ni au chloroforme, ni au sulfure de carbone.

La solution aqueuse de tannin doit précipiter, lorsqu'on ajoute un acide minéral ou du chlorure sodique; elle doit donner un précipité bleu noir par le chlorure ferrique. La solution aqueuse (1 : 5) doit rester limpide, lorsqu'on l'additionne d'un égal volume d'alcool, puis d'un demi-volume d'éther. Chauffé sur la lame de platine, le tannin doit brûler en ne laissant qu'un résidu insignifiant (par l'incinération, il ne doit pas abandonner plus de 0,4 % de cendres).

Usages. — L'acide tannique est astringent, tonique, antiseptique et hémostatique; on le donne à l'intérieur, à la dose de 0,05—0,25—0,5 g., quelques fois par jour. A l'extérieur, on l'emploie sous forme de poudre à priser; en solution, pour baigner les plaies purulentes; en gargarisme, etc. On l'emploie en petite quantité pour rendre l'eau potable; enfin, il sert de contre-poison des alcaloïdes et des sels métalliques; on ne doit donc pas l'associer à ces substances, non plus qu'aux substances albuminoïdes ni aux mucilages.

Tannate zincique, *Zincum tannicum* : $(C^{14}H^9O^9)^2Zn$. Le tannate de zinc est une poudre jaunâtre ou jaune verdâtre, inodore, d'une saveur à peine styptique; il est complètement insoluble dans l'eau et dans l'alcool, mais il est soluble dans l'acide acétique. On le prépare en mélangeant une solution de 3 p. de sulfate zincique dans 50 p. d'eau avec une seconde solution de 7 p. de tannin dans 100 p. d'eau. On ajoute alors, en agitant fortement, de l'ammoniaque jusqu'à réaction neutre. On filtre le précipité, on le lave à l'eau, puis on le dessèche.

Le tannate zincique doit se dissoudre entièrement dans l'acide acétique dilué. La solution acétique, traitée par le sulfide hydrique, donne un précipité blanc, nullement coloré — absence de plomb, de cuivre, etc. — On a employé le tannate de zinc, à l'extérieur, en injection, sous le nom de sel de Barnit.

Tannate plombique.

Plumbum tannicum.

Le tannate plombique possède une composition variable, suivant les quantités relatives de tannin et d'acétate plombique employées à sa précipitation. Lorsque l'acétate plombique est ajouté en excès, il se forme un sel basique, dont la basicité augmente encore lorsqu'on fait bouillir le mélange.

On obtient le tannate de plomb en précipitant une solution aqueuse d'acétate plombique par une solution aqueuse de tannin. La pharmacopée germanique prépare le tannate de plomb, qui entre dans la composition de l'*Unguentum plumbi tannici*, au moyen de 1 p. de tannin et de 2 p. d'acétate plombique. La pharmacopée belge de 1854 employait parties égales de tannin et d'acétate de plomb. Le précipité qui se forme est rassemblé dans un filtre, lavé au moyen d'eau distillée froide, enfin étendu sur des surfaces de porcelaine, et desséché à la température de 25—30°.

Le tannate plombique est une poudre jaune grisâtre clair, inodore, insipide, presque insoluble dans l'eau et l'alcool, que l'on emploie sous forme pulvérulente ou en pommades. La pharmacopée belge de 1885 l'a remplacé par le produit suivant :

Tannate de plomb pultiforme.

Cataplasme contre le décubitus.

Plumbum tannicum pultiforme, cataplasma ad decubitus.

La pharmacopée belge de 1885 a adopté ce produit, qu'elle prépare de la façon suivante : on fait bouillir pendant $\frac{1}{2}$ heure avec de l'eau, 2 p. d'écorce de chêne pulvérisée, on passe et l'on ajoute à la liqueur du sous-acétate de plomb liquide, jusqu'à cessation de précipité. On fait égoutter le dépôt sur un filtre, puis on le recueille et on y ajoute 1 p. de glycérine.

La pharmacopée germanique de 1872 possédait un tannate de plomb pultiforme qu'elle préparait par le procédé suivant : 8 p. d'écorce de chêne concassée sont bouillies pendant $\frac{1}{2}$ heure avec de l'eau en quantité suffisante pour fournir 40 p. de colature. On passe, on ajoute 4 p. de solution d'acétate basique de plomb; on recueille dans un filtre le précipité qui s'est formé, on le fait égoutter jusqu'à ce qu'il ne comporte plus que 60 p. environ. Il forme alors un liniment épais que l'on introduit dans un flacon à large ouverture, après y avoir ajouté 5 p. d'alcool. Le produit peut se conserver 8 jours dans un flacon bien fermé. Il doit se préparer au fur et à mesure du besoin.

La pharmacopée germanique de 1882 a supprimé le tannate de plomb pultiforme.

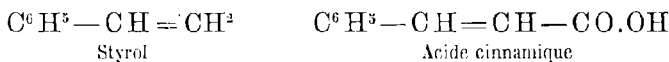
Acide ellagique : $C^{14}H^8O^9 + H^2O$ ou $C^{14}H^6O^8 + 2H^2O$. Il se trouve en petite quantité dans la noix galle, la racine de tormentille, l'écorce de la racine du grenadier et dans les concrétions connues sous le nom de bézoards orientaux (concrétions intestinales de l'antilope bézoard), d'où le nom d'acide bézoardique qu'on lui donne parfois. Il ne tarde pas à se former dans les solutions d'acides tannique et gallique, que l'on abandonne au contact de l'air. L'acide ellagique constitue une poudre jaune pâle, composée de cristaux microscopiques. Pes. spéc. 1,667.

Acide quinique : $C^6H^7 \left\{ \begin{array}{l} (OH)^4 \\ CO.OH \end{array} \right. + H^2O$. Il existe, uni au calcium et aux alcaloïdes, pour 5—8 % dans l'écorce de quinquina; il se trouve aussi dans la fève de café, dans le myrtillier, dans le *Galium molugo*, dans différents *Nex*, *Ligustrum*, dans le *Praxinus excelsior*, différents *Quercus*, etc. Pour le préparer, on fait macérer dans l'eau froide, pendant 2 ou 3 jours, l'écorce pulvérisée de quinquina, puis on ajoute une petite quantité de lait de chaux, on filtre et on évapore à consistance sirupeuse. A la longue, il se précipite du quinate calcique, que l'on purifie par des cristallisations successives, puis que l'on décompose par l'acide oxalique. L'acide quinique cristallise en grands prismes rhombiques, solubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau bouillante, insolubles dans l'alcool concentré et dans l'éther. Lorsqu'on le chauffe fortement, il se décompose en hydroquinone, en pyrocatéchine, en phénol, etc. Les quinates, par la distillation sèche, donnent de la quinone et de l'acide formique.

Dans l'organisme, l'acide quinique se transforme en acide hippurique.

COMBINAISONS DU STYROL.

On connaît sous ce nom, des combinaisons aromatiques contenant 2 atomes d'hydrogène de moins que les dérivés du benzol renfermant le même nombre d'atomes de carbone :



Dans ces combinaisons, deux atomes de carbone de la chaîne latérale sont unis par une double atomicité, de façon qu'il existe entre elles et les dérivés correspondants du benzol, la même relation qu'entre les combinaisons acryliques et les composés correspondants de la série grasse. Les dérivés du styrol se comportent aussi comme les combinaisons acryliques, en présence des corps halogènes et des acides halogénés, c'est-à-dire qu'ils peuvent s'unir, par addition directe, à 2 atomes d'hydrogène, de chlore, à une molécule d'acide chlorhydrique, etc.

Styrol, cinnamol : C^8H^8 , ou $C^6H^5.CH = CH^2$. Il se rencontre dans le styrax (1 à 2 %) et en petite quantité dans le goudron de houille. On peut le retirer du styrax, en ajoutant à celui-ci une petite quantité de carbonate sodique, puis en distillant le mélange à la vapeur d'eau; mais on l'obtient plus aisément en soumettant, pendant 2 ou 3 jours, l'acide cinnamique à l'action d'une solution d'acide bromhydrique saturée à 0°. Il se forme de l'acide bromcinnamique qui, sursaturé par le carbonate sodique, donne du styrol.

Le styrol se produit artificiellement en même temps que le benzol, lorsqu'on fait passer l'acétylène à travers un tube chauffé au rouge, ou bien encore lorsqu'on soumet à la distillation sèche un mélange d'acide cinnamique et d'hydrate potassique.

Le styrol est un liquide incolore, fortement réfringent, d'une odeur agréable, entrant en ébullition vers 145°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Par la conservation, il se transforme en métastyrol : $(C^8H^8)_n$; cette transformation est favorisée par la chaleur; elle se produit instantanément lorsqu'on chauffe le styrol à 200°. Le métastyrol est une masse vitreuse, transparente, qui, par la distillation, donne le styrol normal.

Alcool cinnamylique, alcool styrylique, alcool phénylallylique,

styrone: $C^9H^9.OH$ ou $C^6H^5.CH=CH-CH^2.OH$. On l'obtient en distillant la styracine avec l'hydrate potassique; il cristallise en aiguilles brillantes, d'une odeur de jacinthe.

Aldéhyde cinnamique: C^9H^8O ou $C^6H^5.CH=CH-COH$.

Phénylacroléine.

L'aldéhyde cinnamique est le constituant le plus important des essences de canelle de Ceylan et de Chine. On peut l'obtenir en oxydant l'alcool cinnamique, ou en soumettant à la distillation un mélange de cinnamate et de formiate calciques, etc.

On la prépare en agitant l'essence de canelle avec une solution concentrée de bisulfite sodique; on exprime les cristaux obtenus, on les lave à l'alcool froid, puis on les décompose, à l'abri de l'air, par l'acide sulfurique dilué.

L'aldéhyde cinnamique est un liquide oléagineux, incolore, d'une odeur de canelle, d'une saveur aromatique brûlante, qui entre en ébullition vers 120—130° en se décomposant en partie. Sa pes. spéc. est de 1,04 à 15°. Il se volatilise aisément avec la vapeur d'eau; à l'air, il jaunit, se résinifie en se transformant en acide cinnamique. Les oxydants le transforment en aldéhyde et en acide benzoïque; il se combine au gaz ammoniac sec pour former, avec expulsion d'eau, une base cristalline, l'hydrocinnamide: $(C^9H^8)^2N^2$.

Essences de Cannelle.

I. Essence de canelle de Ceylan.

Oleum cinnamomi Zeylanici, Oleum cinnamomi acuti.

On l'obtient en distillant à la vapeur les déchets d'écorce du *Cinnamomum zeylanicum* ou canellier de Ceylan. Cette essence est épaisse, jaune ou brunâtre, et possède une odeur agréable et fine de canelle, une saveur douceâtre, aromatique, brûlante; sa pes. spéc. est de 1,03—1,045 à 15°; sa réaction est faiblement acide; elle est très peu soluble dans l'eau, mais elle se dissout en toutes proportions dans l'alcool; la solution de chlorure ferrique ne la modifie pas. Lorsqu'on agite, à 0°, 500 p. d'eau de canelle récente avec 0,25 p. d'iode maintenu en solution dans un peu d'eau à la faveur de 8 p. d'iodure potassique, il se sépare des cristaux verts, d'un éclat métallique: $KI + 3I + 6(C^9H^8O)$, que l'on peut dessécher sur l'acide sulfurique et conserver en tube scellé. L'écorce de canelle de Ceylan renferme environ 1 % d'essence. L'essence de canelle renferme de petites quantités d'un hydrocarbure, probablement de la formule: $C^{10}H^{16}$; la plus grande partie de l'essence se compose d'aldéhyde cinnamique, qui, au contact de l'air, se transforme facilement en acide.

Essai. — La valeur d'une essence de canelle peut être déjà appréciée à l'odorat et au goût, surtout lorsque cette essence se trouve à l'état d'*oleosaccharum* ou d'eau distillée. L'essence doit posséder la pes. spéc. indiquée ci-dessus et ne doit dévier que très faiblement la lumière polarisée; sa solution alcoolique diluée ne doit pas se colorer lorsqu'on l'additionne d'une goutte de

chlorure ferrique — absence d'essence de girofles. — Lorsqu'on traite 4 gouttes d'essence par 4 gouttes d'acide sulfurique concentré, la masse forme des cristaux aiguillés ou foliacés, sans s'échauffer et sans dégager de gaz — absence d'alcool et d'essences étrangères—.

Usages. — On emploie l'essence de canelle comme stomachique, carminatif et comme correctif du goût.

II. Essence de canelle de Chine.

Oleum cinnamomi cassiæ, Oleum cassiæ.

On la retire de l'écorce du *Cinnamomum cassia* et d'autres espèces voisines qui en renferment environ 1 %. Cette essence est très analogue à la précédente; toutefois, son odeur et sa saveur sont moins fines et sa pes. spéc. est généralement un peu supérieure (ordinairement, 1,05—1,07). Sa composition est la même que celle de l'essence précédente; le chlorure ferrique la fonce en couleur, mais ne la bleuit pas — absence d'essence de girofles—.

Usages. — Ils sont les mêmes que ceux de l'essence de canelle de Ceylan.

La canelle de Chine et l'essence que l'on en retire sont officinales en Allemagne.

Acide cinnamique, $C^9H^8O^2$ ou $C^6H^5.CH=CH.CO.OH$.

Acide phénylacrylique.

Acidum cinnamylicum.

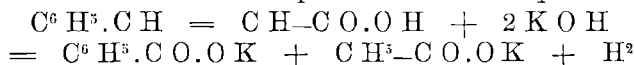
État naturel. — L'acide cinnamique se rencontre, soit libre, soit à l'état d'éther composé, dans le styrax, les baumes de tolu et de Pérou, ainsi que dans certaines variétés de benjoin. Il se produit par oxydation de l'alcool ou de l'aldéhyde cinnamique et lorsqu'on fait bouillir la styracine avec l'hydrate potassique. On l'obtient encore en faisant réagir le sodium et l'anhydride carbonique sur le bromostyrol : $C^6H^5.CH=CHBr$, et en chauffant l'aldéhyde benzylique avec le chlorure d'acétyle.

Préparation. — Pour préparer l'acide cinnamique, on chauffe pendant longtemps, dans un appareil distillatoire, du styrax avec un excès de solution de soude caustique; le styrol et l'alcool cinnamique distillent; le cinnamate sodique se trouve dans le résidu. On filtre celui-ci et l'on traite le liquide filtré par l'acide chlorhydrique, qui en sépare l'acide cinnamique que l'on recueille, qu'on lave au moyen d'un peu d'eau et que l'on dissout dans une solution de carbonate ammonique. On le précipite une seconde fois par l'acide chlorhydrique; enfin, on le purifie par cristallisation de l'eau bouillante ou de l'essence de pétrole.

Industriellement, on prépare l'acide cinnamique en chauffant l'aldéhyde benzoïque, préparée du toluol, avec l'acétate sodique anhydre et l'anhydride acétique.

Propriétés. — L'acide cinnamique cristallise de l'eau bouillante en fines aiguilles incolores; obtenu de l'alcool, il constitue des prismes rhombiques épais. Il est peu soluble dans l'eau froide, mais il se dissout facilement dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Il entre en fusion à 133° et en ébullition à 290°, en se décomposant partiellement; on peut le sublimer en le chauffant avec précaution.

Les acides sulfurique et nitrique concentrés donnent des acides sulfo- et nitrocinnamique; les oxydants, tels que : l'acide chromique, le permanganate potassique et l'acide nitrique dilué et chaud, transforment l'acide cinnamique en aldéhyde, puis en acide benzoïque. L'hydrogène naissant donne de l'acide hydrocinnamique; la potasse fondue dédouble l'acide cinnamique en acides benzoïque et acétique :



La chaux vive en excès transforme, à la température de 200°, l'acide cinnamique en styrol et en anhydride carbonique :



L'acide cinnamique sert à la préparation de l'indigo artificiel.

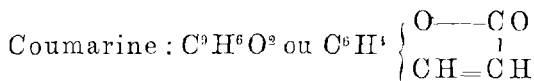
L'éther benzylique cinnamique (cinnamate benzylique, cinnaméine) : $\text{C}^9\text{H}^7\text{O}^2-\text{C}^7\text{H}^7$, se rencontre dans les baumes de Pérou, de tolu et dans le styrax.

Le cinnamate cinnamylique (styracine) : $\text{C}^9\text{H}^7\text{O}^2-\text{C}^9\text{H}^9$, se rencontre dans le styrax et dans le baume de Pérou. On l'obtient en faisant digérer le styrax à la température de 20—30°, avec une solution diluée de soude caustique; on répète les digestions avec la même liqueur, jusqu'à ce que celle-ci passe incolore et que le résidu soit lui-même devenu incolore. Ce résidu, qui est de la styracine impure, est lavé à l'eau, desséché, puis épuisé par l'alcool bouillant. Le résidu abandonné par l'évaporation de l'alcool, dissous à plusieurs reprises dans l'essence de pétrole, donne la styracine cristallisée.

La styracine cristallise en aiguilles fines, groupées en houppes; elle est peu soluble dans l'eau froide, mais elle se dissout dans 3 p. d'eau bouillante, dans 20—22 p. d'alcool froid et dans 3 p. d'éther; elle entre en fusion à 44°.

Acide atropique : $\text{C}^6\text{H}^5.\text{C} \begin{cases} \diagup \text{CH}^2 \\ \diagdown \text{CO.OH} \end{cases}$. Il est isomère avec l'acide cinnamique. Il se produit lorsqu'on chauffe pendant longtemps l'atropine ou l'acide tropique : $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{O}^5$, avec une solution d'hydrate barytique. Il se présente sous forme de cristaux tabulaires, solubles dans 700—800 p. d'eau, entrant en fusion à 106,5°. Il se dissout facilement dans le sulfure de carbone. L'acide chromique le transforme en acide benzoïque; lorsqu'on le fond avec de l'hydrate potassique, il se décompose en acides formique et phénylacétique. Lorsqu'on le chauffe, il se transforme en son isomère, l'acide isoatropique.

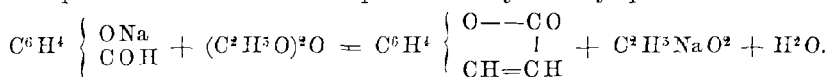
Acide coumarique : $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{OH} \\ | \\ \text{CH}=\text{CH}-\text{CO.OH} \end{cases}$ (1, 2). C'est l'acide ortho-oxy-cinnamique. On le trouve à côté de l'acide mélilotique, dans le *Melilotus officinalis* et dans les feuilles de Faham (*Angraecum fragrans*). Il se produit lorsqu'on fait bouillir son anhydride, la coumarine, avec une solution concentrée de potasse, ainsi que lorsqu'on fait réagir l'anhydride acétique sur l'aldéhyde salicylique et l'acétate sodique. Il cristallise en aiguilles incolores, d'une saveur amère, solubles dans l'alcool et dans l'eau bouillante, entrant en fusion à 207°. Sa solution dans les alcalis possède une belle fluorescence.



Anhydride coumarique, camphre de tonka.

La coumarine se rencontre dans la fève de tonka (*Dipterix odorata*), dans l'*Asperula odorata*, dans la flouve (*Anthoxanthum odoratum*), dans le *Melilotus officinalis*, dans les feuilles de Faham (*Angraecum fragrans*), etc.

Préparation. — On peut obtenir la coumarine en chauffant l'anhydride acétique avec la combinaison sodique de l'aldéhyde salicylique :



On la prépare aisément en faisant bouillir la fève de tonka pulvérisée, avec de l'alcool à 80 %; on filtre et l'on répète la décoction avec une nouvelle quantité d'alcool. On réunit les liqueurs filtrées, puis on les distille pour en retirer l'alcool; on interrompt la distillation lorsque le liquide commence à se troubler; on additionne alors celui-ci de 4 fois son vol. d'eau bouillante, on filtre et l'on fait cristalliser par le refroidissement. Rendement: 1,4 % du poids employé de la fève de tonka.

Propriétés. — La coumarine cristallisée de l'éther forme des prismes rhombiques incolores, brillants, possédant une odeur agréable, entrant en fusion à 67° et en ébullition à 291°. Elle est peu soluble dans l'eau froide, mais elle se dissout bien dans l'eau bouillante et surtout dans l'alcool et dans l'éther; lorsqu'on fait réagir l'amalgame de sodium sur la solution aqueuse de coumarine, l'on obtient des acides coumarique et mélilotique; dans la solution alcoolique, il se forme de l'acide hydro-coumarinique, dibasique: $C^{18}H^{18}O^6$.

Acide paracoumarique (acide paraoxycinnamique): $C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ CH \end{array} \right. - CH-CO.OH$ (1,4). On l'obtient en faisant bouillir l'aloès avec l'acide sulfurique dilué, et en agitant la liqueur avec de l'éther. Il cristallise en aiguilles incolores peu solubles dans l'eau.

Acides dioxycinnamiques: $C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} (OH)^2 \\ CH=CH-CO.OH \end{array} \right.$. On en connaît trois: l'acide caféique, l'acide ombelliféronique et l'acide oxycoumarique.

Acide caféique: $C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} (OH)^2 \\ CH=CH-CO.OH \end{array} \right.$ (1, 3, 4). On l'obtient en chauffant avec de l'hydrate potassique, l'acide cafétanique, ou l'extrait alcoolique de café. On fait bouillir pendant une heure 50 g. d'extrait alcoolique de café avec 100—120 c.c. d'eau et 50 g. d'hydrate potassique, et l'on dilue au moyen de 200 c.c. d'eau, on acidule par l'acide sulfurique, puis on agite plusieurs fois avec de l'éther. Par évaporation, la solution étherée abandonne l'acide caféique, que l'on purifie en le dissolvant dans de l'eau tenant en suspension une petite quantité de charbon animal. Il forme des paillettes jaunâtres, peu solubles dans l'eau froide. Le chlorure ferrique colore sa solution en vert; et lorsqu'on ajoute du carbonate sodique, la solution devient d'abord bleue, puis violette.

L'acide férulique (acide méthylcaféique): $C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} OH \text{ (4)} \\ OCH^5 \text{ (3)} \\ CH=CH-CO.OH \text{ (1)} \end{array} \right.$

se rencontre dans l'*Asa fœtida*. On l'en retire en précipitant la solution alcoolique de résine par l'acétate de plomb; on lave le précipité au moyen d'alcool, et on le décompose par l'acide sulfurique dilué. — Aiguilles cristallines, incolores, entrant en fusion à 168,5°, solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool.

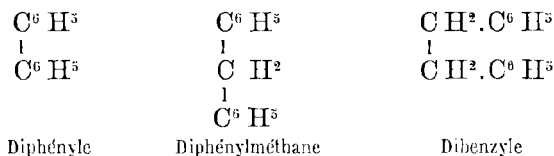
L'acide ombelliféronique: $C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} (OH)^2 \\ CH=CH-CO.OH \text{ (1, 2, 4),} \end{array} \right.$
se produit lorsqu'on chauffe à 70° son anhydride, l'ombelliférone, avec de l'hydrate potassique, puis que l'on sursature la liqueur par un acide.

Ombelliférone (oxycoumarine): $C^6H^3 \left\{ \begin{array}{l} O \text{-----} \backslash \text{ (1)} \\ CH=CH-CO \text{ /} \text{ (2). Elle se} \\ OH \text{ (5)} \end{array} \right.$
produit lorsqu'on soumet à la distillation sèche le galbanum, différentes résines d'ombellifères, l'extrait alcoolique de Garou. On l'obtient en soumettant à la distillation sèche, l'extrait alcoolique de galbanum; on reprend le produit distillé, solide, par l'eau bouillante et l'on fait cristalliser. L'ombelliférone forme des prismes incolores, solubles dans l'eau bouillante, l'éther et l'alcool; sa solution aqueuse possède une belle fluorescence bleue. Lorsqu'on la fond avec la potasse, elle donne la résorcine.

Dérivés du benzol renfermant deux ou plusieurs noyaux benzoliques.

GRUPE DU DIPHÉNYLE.

Les combinaisons de ce groupe renferment deux ou plusieurs noyaux benzoliques, réunis directement ou par l'intermédiaire d'autres atomes de carbone:

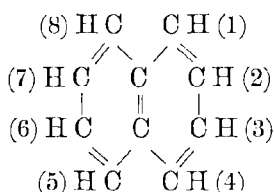


Diphényle, phénylbenzol: $C^6H^5.C^6H^5$. Il se rencontre dans les portions du goudron de houille, qui distillent entre 240° et 260°. Il se produit lorsqu'on fait réagir le sodium sur une solution, dans le benzol, de monobromobenzol, ou bien lorsqu'on fait passer le benzol à travers un tube chauffé au rouge. Il forme de grandes paillettes incolores, d'une odeur agréable, entrant en fusion à 70,5°, qui sont insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Le diphényle donne naissance à de nombreux produits de substitution halogénés, nitrés, amidés, sulfonés, etc.

GRUPE DE LA NAPHTALINE.

Les combinaisons appartenant à ce groupe dérivent de la naphthaline: $C^{10}H^8$, de la même façon que les composés appartenant au groupe du benzol, dérivent de ce dernier hydrocarbure.

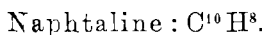
La constitution de la naphtaline peut être représentée par la formule suivante :



dans laquelle 2 noyaux benzoliques sont réunis par 2 de leurs atomes de carbone devenus communs.

Les atomes d'hydrogène de la naphtaline peuvent être remplacés par différents éléments ou par différents radicaux monoatomiques; la substitution se fait par les mêmes procédés que ceux qui servent à préparer les dérivés du benzol.

Le nombre d'atomes de carbone de la naphtaline étant plus considérable que celui des atomes du même élément dans le benzol, le nombre théorique des isomères formés par les dérivés de la naphtaline est plus considérable que celui des isomères fournis par les dérivés du benzol. Ainsi, lorsque nous numérotions les atomes de carbone de la naphtaline par les chiffres 1 à 8, de la façon indiquée ci-dessus, nous remarquons que 4 de ces atomes de carbone se trouvent dans une position analogue par rapport à la ligne de réunion des 2 noyaux; ce sont : d'un côté, les atomes 1, 4, 5 et 8 et d'un autre côté, les atomes 2, 3, 6 et 7. Il en résulte que lorsqu'on remplace par un élément ou un groupe monoatomique l'un des atomes d'hydrogène de la première catégorie, on obtient un composé différent de celui qui se produit lorsqu'on remplace, par le même élément ou le même groupe, un atome d'hydrogène de la seconde catégorie. Les combinaisons obtenues par remplacement des atomes d'hydrogène 1, 4, 5 et 8, se nomment α -dérivés; les composés formés par remplacement des atomes 2, 3, 6 et 7, ont reçu le nom de β -dérivés.



La naphtaline se produit dans la distillation sèche de beaucoup de substances organiques, notamment lorsqu'on fait passer à travers un tube chauffé au rouge ces substances réduites en vapeur. Elle existe dans le charbon de terre, les lignites et le goudron de bois. On peut l'obtenir synthétiquement en faisant passer des vapeurs de phénylbutylène : $\text{C}^6\text{H}^5.\text{C}^1\text{H}^1$, à travers un tube rempli de chaux vive et chauffé au rouge naissant.

Préparation. — On obtient la naphtaline en refroidissant fortement les portions du goudron de houille, qui distillent entre 180° et 220°; on exprime

la naphthaline brute qui s'est séparée, puis on la purifie en la fondant et en y ajoutant 5 % de son poids de peroxyde de manganèse et 5 à 10 % d'acide sulfurique concentré; on chauffe au bain-marie, jusqu'à ce que toute réaction ait cessé de se produire. On laisse refroidir, on fond plusieurs fois le gâteau de naphthaline dans l'eau bouillante, puis on le soumet à la distillation. On recueille les portions qui distillent entre 217° et 219°.

Lorsqu'on ne prépare que de petites quantités de naphthaline, on peut purifier le premier produit par cristallisation de l'alcool bouillant ou par sublimation.

Propriétés. — La naphthaline se présente sous forme de grands cristaux incolores, d'une odeur particulière, d'une saveur brûlante. Elle entre en fusion à 79,2° et en ébullition à 218°; elle est insoluble dans l'eau, elle est peu soluble dans l'alcool froid, mais elle se dissout facilement dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Elle se sublime à une température assez basse et se volatilise aisément avec la vapeur d'eau; elle brûle avec une flamme fuligineuse.

L'acide sulfurique transforme la naphthaline en produits mono- et disulfoniques; l'acide nitrique donne de la nitronaphtaline : $C^{10}H^7(NO^2)$, de la dinitronaphtaline : $C^{10}H^6(NO^2)_2$, et enfin de l'acide phtalique; le chlore et le brome donnent des produits de substitution; l'acide chromique, de la naphtoquinone : $C^{10}H^6O^2$; l'acide sulfurique et le peroxyde de manganèse donnent le dinaphtyle : $C^{10}H^7.C^{10}H^7$.

Usages. — La naphthaline sert parfois à carboner le gaz d'éclairage; elle sert à la préparation de l'acide phtalique et de différentes matières colorantes. On l'a donnée à l'intérieur, sous forme de pilules, de sirop, contre la goutte; à l'extérieur, en pommade.

α -Nitronaphtaline : $C^{10}H^7.NO^2$. On l'obtient en faisant réagir sur la naphthaline un mélange d'acides nitrique et sulfurique.

α -Amidonaphtaline (naphtylamine) : $C^{10}H^7NH^2$. Elle se prépare au moyen de l' α -nitronaphtaline, par réduction au moyen du fer et de l'acide chlorhydrique; la naphtylamine est ensuite précipitée par la chaux vive. Prismes incolores, d'une odeur désagréable, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau.

Lorsqu'on remplace un des atomes d'hydrogène de la naphthaline par un hydroxyle, on obtient les naphtols. Ces derniers existent sous deux formes isomériques.

α -Naphtol : $C^{10}H^7.OH$. Il forme des aiguilles cristallines, incolores, d'une odeur de phénol, entrant en fusion à 94° et en ébullition vers 280°. Les nitronaphtols qu'il forme, s'unissent aux bases, en donnant des sels qui constituent des matières colorantes jaunes.

β -Naphtol. Isonaphtol : $C^{10}H^7.OH$.

Naphtholum.

L'isonaphtol se présente sous forme de paillettes rhombiques, satinées, incolores, presque inodores, d'une saveur amère, brûlante,

entrant en fusion à 122° et en ébullition à 290°. Il est très peu soluble dans l'eau, mais il se dissout bien dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et les alcalis. Le chlorure de chaux liquide et le chlorure ferrique ne le colorent pas — différence de l' α -naphtol, qui est coloré en violet —. Sa solution alcoolique réduit le nitrate d'argent.

Préparation. — Le naphtol se prépare par fusion avec la soude caustique, de la combinaison sodique de l'acide monosulfonique correspondant (acide β -sulfo-naphtalique). On dissout le culot dans l'eau et l'on traite la solution par l'acide chlorhydrique. Le β -naphtol se précipite; on le purifie par cristallisation et sublimation.

Essai. — La solution du naphtol dans l'ammoniaque doit être complète et incolore ou très peu colorée. Par addition d'acide chlorhydrique, elle doit donner un précipité de naphtol entièrement blanc.

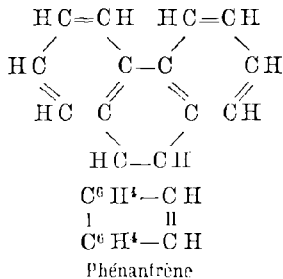
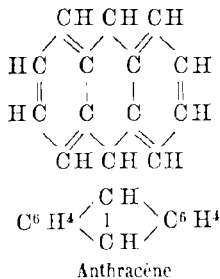
Usages. — On emploie le naphtol à l'extérieur, en liniment ou en pommade, contre la gale et différentes maladies de la peau. Il sert à la préparation de nombreuses matières colorantes.

Naphtoquinone : $C^{10}H^6.O^2$. Elle se produit lorsqu'on oxyde la naphtaline par l'acide chromique.

Dioxynaphtoquinone (naphthalizarine) : $C^{10}H^4(OH)^2.O^2$. Elle ressemble jusqu'à un certain point à l'alizarine de l'anthracène. Obtenue par sublimation, elle constitue des aiguilles rouges, à reflet métallique vert; avec l'alcool, elle donne une solution rouge, avec l'ammoniaque une solution bleue. Ses solutions précipitent en bleu violet par l'hydrate barytique, en bleu par l'acétate de plomb, en noir par les sels de fer, en cramoisi par l'alun.

GROUPE DE L'ANTHRACÈNE ET DU PHÉNANTRÈNE.

Les composés de ce groupe dérivent des deux hydrocarbures isomères : $C^{14}H^{10}$, l'anthracène et le phénantrène. La constitution de ces hydrocarbures est exprimée par les formules suivantes :



Anthracène : $C^{14}H^{10}$.

L'anthracène se rencontre dans les parties du goudron de houille,

qui distillent entre 310° et 360°. On le prépare artificiellement en chauffant à 190° le chlorure de benzyle, mélangé d'eau, etc.

Pour obtenir l'anthracène, on refroidit fortement les portions du goudron qui distillent entre 310° et 360°, on presse l'anthracène impur qui s'est solidifié et on le lave plusieurs fois avec de l'essence de pétrole, afin de le débarrasser, aussi bien que possible, du phénantrène et de l'acénaphthène qu'il a entraînés avec lui. Enfin, on le sublime en faisant arriver un courant de vapeur à travers le produit en fusion; les vapeurs sont dirigées vers des chambres, dans lesquelles l'anthracène se dépose en paillettes fines.

L'anthracène forme des tables incolores montrant une fluorescence bleue, entrant en fusion à 213°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et l'éther, solubles dans le benzol chauffé. Il entre en ébullition à 360°. L'acide sulfurique le transforme en acides mono- et disulfoniques; l'acide nitrique le transforme en anthraquinone; il en est de même de différents oxydants. L'anthracène forme avec l'acide picrique une combinaison cristallisée en fines aiguilles rouges.

Anthraquinone: $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} C^6H^4$ ou $C^{14}H^8O^2$. Elle peut être consi-

dérée comme une espèce de diacétone de l'anthracène. Sa formule répond à celle de l'anthracène, dans laquelle les 2 atomes de carbone de la chaîne médiane, au lieu d'être unis entre eux par une atomicité, et avec 1 atome d'hydrogène par une autre atomicité, seraient unis par 2 atomicités avec 1 atome d'oxygène. L'anthraquinone se produit lorsqu'on chauffe l'anthracène avec les acides nitrique ou chromique, lorsqu'on fait passer les vapeurs d'anthracène sur de l'oxyde de plomb, etc.

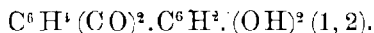
On la prépare en dissolvant 1 p. d'anthracène dans 10 p. d'acide acétique glacial: on chauffe la solution, puis on y ajoute peu à peu 2 p. de dichromate potassique pulvérisé; lorsque l'action se ralentit, on l'active en chauffant au bain-marie. L'oxydation étant terminée, on dilue au moyen de beaucoup d'eau la solution verte obtenue: l'anthraquinone se sépare; on la lave, on la dessèche et on la purifie par sublimation, ou par cristallisation du benzol.

L'anthraquinone purifiée par sublimation, se présente sous forme d'aiguilles brillantes, jaunes, entrant en fusion à 276°. Elle est insoluble dans l'eau, elle est peu soluble dans l'alcool et l'éther, facilement soluble dans le benzol bouillant. Elle résiste à l'action des oxydants; chauffée avec le zinc en poudre et l'acide iodhydrique, elle donne de l'anthracène; par fusion avec la potasse, elle se transforme en acide benzoïque.

L'anthraquinone sert à la préparation de l'alizarine artificielle.

Dioxyanthraquinone. - Théoriquement il peut en exister 10 isomères. Les suivants sont surtout importants:

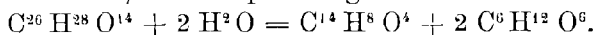
Alizarine. Orthodioxyanthraquinone:



Alizarinum.

L'alizarine a été découverte, en 1826, par Colin et Robiquet, dans la racine de la *Rubia tinctoria* (de *Alizari*, nom donné en Orient à la garance); elle existe à l'état isolé, dans la racine sèche, pour

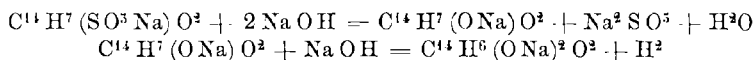
une petite quantité que l'on peut retirer par l'alcool. La plus grande partie de l'alizarine, surtout dans la racine fraîche, se trouve à l'état de combinaison, sous forme d'un glucoside, l'acide rubérythrique : $C^{26} H^{28} O^{11}$, qui, sous l'influence des ferments, des alcalis ou des acides dilués, se décompose en glucose et en alizarine :



Artificiellement, on obtient l'alizarine en fondant avec la potasse les produits de substitution mono- ou dibromés de l'antraquinone, ou ses acides mono- ou disulfoniques, etc.

Pour retirer l'alizarine, on mouille d'eau la racine de garance finement pulvérisée, puis on chauffe à 100° pendant une heure, après avoir ajouté $\frac{1}{2}$ p. d'acide sulfurique concentré et 1 p. d'eau. On lave la masse à l'eau, pour la débarrasser de l'acide, on la presse et on la dessèche. On obtient, de cette façon, le produit nommé garancine, dont on extrait l'alizarine par l'alcool bouillant ou l'éther. Le résidu abandonné par l'évaporation de l'alcool ou de l'éther, est dissous dans une solution diluée de potasse; cette dernière, traitée par un excès d'acide chlorhydrique, précipite l'alizarine, sous forme de flocons jaunes, qu'on lave, que l'on dessèche et que l'on purifie par sublimation.

Industriellement, on prépare l'alizarine en chauffant, pendant 1 heure, un mélange par parties égales d'antraquinone et d'acide sulfurique fumant (renfermant 45 % d'anhydride). On élève graduellement la température jusque 160°, puis on verse le produit dans de l'eau bouillante, on filtre, pour séparer l'antraquinone non attaquée, et l'on neutralise la solution par l'hydrate sodique; le sel sodique de l'acide monosulfonique de l'antraquinone se sépare; le sel de l'acide disulfonique reste en solution. Le premier sert à préparer l'alizarine bleuâtre; le second, l'alizarine jaunâtre, qui est un mélange d'alizarine, de purpurine, d'isopurpurine et de flavopurpurine. Pour retirer l'alizarine des acides sulfoniques, on les chauffe pendant plusieurs fois 24 heures, à 165—170°, avec 3 fois leur poids de soude. Le monosulfonate donne d'abord de l'oxyantraquinone, qui, sous l'influence d'un grand excès d'hydrate sodique, dégage de l'hydrogène et donne la combinaison sodique de la dioxyantraquinone :



On précipite l'alizarine au moyen d'acide chlorhydrique dilué, chauffé.

L'alizarine cristallise de l'alcool en longues aiguilles brillantes, jaune rouge, ou en écailles de même couleur. Elle renferme 3 mol. d'eau, qu'elle perd à 100° en se colorant en rouge; elle fond à 289—290°, et se sublime, à une température supérieure, en aiguilles orangées. L'alizarine est insoluble dans l'eau, mais elle se dissout bien, surtout à chaud, dans l'alcool et l'éther; elle possède des propriétés acides faibles et se dissout dans les bases alcalines en donnant des solutions pourprées. Les sels alcalino-terreux produisent, dans la solution alcaline, des précipités bleus; les solutions d'alun et des sels d'étain y forment des précipités rouges; les solutions ferriques des précipités violet noir. L'emploi de l'alizarine comme matière colorante est basé sur ces dernières propriétés.

Lorsqu'on la chauffe avec de la poudre de zinc, l'alizarine donne de l'antracène; l'acide nitrique la transforme en acides phtalique et

nant une solution rouge foncé. L'acide nitrique fumant le transforme en acide chrysamique; le zinc en poudre, avec le concours de la chaleur, donne du méthylantracène : $C^{14} H^9 . CH^5$.

Chrysarobine : $C^{50} H^{26} O^7$.

Araroba dépuré, poudre de Goa dépurée.

Chrysarobinum.

La chrysarobine constitue la plus grande partie de l'Araroba ou poudre de Goa; cette dernière se rencontre dans les fentes de la tige d'un arbre du Brésil, appartenant à la famille des Papilionacées (section des Dalbergiées), l'Andira araroba.

L'araroba, fraîchement recueilli, est une poudre jaune de soufre qui ne tarde pas à se foncer en couleur, au contact de l'air. La droguerie en fournit différentes variétés. La pharmacopée germanique a adopté comme officinale la chrysarobine que l'on prépare en épuisant la drogue du commerce par le benzol bouillant et en évaporant à siccité la solution obtenue.

Chrysarobine, araroba dépuré — Cette chrysarobine constitue une poudre cristalline légère, d'une pes. spéc. d'environ 0,921, peu soluble dans l'eau, soluble dans 33 p. de benzol bouillant, 32 p. d'alcool amylique bouillant, 230 p. de sulfure de carbone. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré en donnant une solution rouge foncé.

Lorsqu'on traite la poudre de Goa par le benzol bouillant, comme il est dit plus haut, qu'on filtre à chaud et que l'on abandonne le liquide filtré au refroidissement, on obtient la chrysarobine sous forme d'une poudre cristalline, qui, reprise par l'acide acétique glacial et cristallisée plusieurs fois de cet acide, peut donner des paillettes jaunes.

La pharmacopée germanique remplace l'acide chrysophanique par la chrysarobine.

Essai de la chrysarobine. — Lorsqu'on fait bouillir 1 p. de chrysarobine avec 2000 p. d'eau, on obtient une solution incomplète qui, après filtration, est rougeâtre, indifférente au papier de tournesol et qui n'est pas modifiée par quelques gouttes de solution de chlorure ferrique.

Agitée avec de l'ammoniaque, la chrysarobine fournit, après une journée de contact, une liqueur carminée.

Une très petite quantité de chrysarobine, traitée par de l'acide nitrique fumant, donne une liqueur rouge qui passe au violet par un excès d'ammoniaque.

On traite 0,05 gr. de chrysarobine par 2 à 3 c.c. d'acide sulfurique concentré et l'on agite; en quelques minutes, on obtient une solution limpide, jaune rouge foncé, sans que le mélange s'échauffe ou fasse effervescence. On ajoute alors 15—20 vol. d'eau, on agite et l'on abandonne au repos; la liqueur est devenue trouble et a pris une couleur jaune soufre; par le repos, la chrysarobine s'assemble partiellement à la surface, partiellement au fond de la liqueur, et, généralement aussi, au milieu de la colonne liquide.

0,1 gr. de chrysarobine traité par 17 c.c. (ou 150 fois son poids) d'alcool, donne à l'ébullition une solution presque complète. — La même quantité de chrysarobine donne une solution limpide, rouge, lorsqu'on la traite par 4,5 c.c. de benzol bouillant. Une goutte de cette dernière solution placée sur un porte-objet et examinée au microscope, montre des cristaux assez caractéristiques.

La chrysarobine, chauffée dans une capsule, entre en fusion, donne des vapeurs jaunes et un peu de charbon qui finit par brûler sans laisser de résidu.

Usages. — La chrysarobine est employée à l'extérieur comme antipsorique, antiherpétique, dans différentes maladies de la peau; on l'ordonne parfois sous forme de collodion chrysarobiné. — *Collodium chrysarobinatum* — (1:10—15). Son action paraît très irritante et son emploi, même externe, a produit l'albuminurie chez différents animaux soumis à l'expérience.

Émodine: $C^{14} H^4 (CH^3) (OH)^5 . O^2$. Trioxyméthylanthraquinone. — On la rencontre dans la racine de rhubarbe et dans l'écorce du *Rhamnus frangula*; elle se présente sous forme de cristaux aiguillés, d'éclat satiné, de couleur rouge orangé, entrant en fusion à 245—250°. Elle est plus soluble dans l'alcool et l'acide acétique que dans le benzol.

Phénanthrène: $C^{14} H^{10}$. — On le rencontre dans les parties du goudron de houille qui distillent entre 310 et 350°. Il constitue des lamelles incolores, brillantes, possédant une fluorescence bleue, entrant en fusion à 100° et en ébullition à 340°, et qui se dissolvent facilement dans l'alcool bouillant, l'éther et le benzol.

Les parties les moins volatiles du goudron de houille, qui distillent à des températures élevées, renferment encore différents hydrocarbures solides, dont les principaux sont les suivants :

Fluoranthène : $C^{15} H^{10}$	point d'ébull. :	250°.
Pyrène : $C^{16} H^{10}$	" "	au delà de 360°.
Chrysène : $C^{18} H^{12}$	" "	
Rétène : $C^{18} H^{18}$	" "	390°.
Picène : $C^{22} H^{14}$	" "	520°.

MATIÈRES COLORANTES DU GOUDRON.

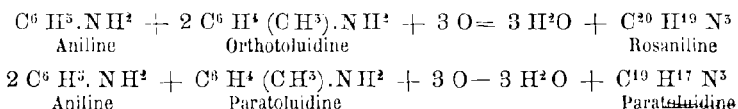
On désigne sous ce nom des matières colorantes préparées au moyen des hydrocarbures et des phénols retirés du goudron. On peut les subdiviser en : couleurs de rosaniline (couleurs d'aniline), couleurs azoïques, couleurs phénoliques, phtaléines, couleurs de naphthaline, couleurs d'anthracène.

Couleurs de rosaniline.

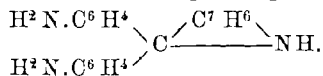
On les retire de l'huile d'aniline (mélange d'aniline et de toluidine) par l'action de différents agents, notamment des oxydants. On peut les considérer comme des dérivés de la pararosaniline : $C^{19} H^{17} N^3$, et de la rosaniline :

$C^{20} H^{19} N^3$. On obtient la pararosaniline en oxydant un mélange d'aniline et de paratoluidine, et la rosaniline en oxydant un mélange d'aniline et d'orthotoluidine. La rosaniline industrielle se compose d'un mélange des deux rosanilines.

Les oxydants employés pour transformer l'huile d'aniline en rosaniline, sont le chlorure stannique, le chlorure mercurique, le nitrate mercurique et surtout l'acide arsénique. On emploie aussi pour remplacer ce dernier oxydant vénéneux, le nitrobenzol :



Les rosanilines possèdent la propriété de s'unir à 1 mol. ou à 3 mol. d'acides monobasiques pour former des sels. Les sels tribasiques sont colorés en brun jaune, mais ils ne sont stables qu'en présence d'un excès d'acide; en l'absence de cet excès, ils se décomposent en sels monacides très stables, qui forment les rouges d'aniline (Fuchsine, etc.). Sous l'influence des réducteurs (poudre de zinc et acide chlorhydrique), les rosanilines fixent 2 atomes d'hydrogène et se transforment en paraleucaniline : $C^{19} H^{19} N^3$, et en leucaniline : $C^{20} H^{21} N^3$. La constitution de la rosaniline est exprimée par la formule suivante :



Chlorhydrate de rosaniline. Fuchsine : $C^{20} H^{19} N^3 . HCl$.

Acide sulforosanilique. A l'état de sel acide de sodium ou de calcium, il constitue la matière colorante rouge connue sous le nom de fuchsine acide.

Triéthylrosaniline. Son iodure : $C^{20} H^{16} N^3 (C^2 H^5)^3 H^2 I^2$, constitue le violet de Hofmann; il est peu soluble dans l'eau; le chlorure au contraire se dissout bien dans ce liquide.

Violet de méthyle. Chlorhydrate de pentaméthylpararosaniline : $C^{19} H^{12} (CH^3)^5 N^3 HCl$.

Triphénylrosaniline : $C^{20} H^{16} (C^6 H^5)^3 N^3$. Son chlorhydrate forme le bleu de Paris. Les sels alcalins de l'acide monosulfonique qu'elle forme, constituent une matière colorante bleue importante.

Vert d'aldéhyde. Émeraaldine. Vert d'usèbe : $C^{22} H^{27} N^3 S^2 O$. On l'obtient en chauffant le sulfate de rosaniline avec l'acétaldéhyde, en traitant ensuite par l'hyposulfite sodique et en précipitant par le chlorure sodique et le carbonate sodique.

Vert d'iode. Vert de Hofmann. Il se produit par la réaction de l'iode de méthyle sur la triméthylrosaniline.

Vert de méthyle. Vert de lumière. On l'obtient en traitant le violet de méthyle par le chlorure de méthyle et en ajoutant du chlorure de zinc qui forme un sel double : $[C^{19} H^{12} (CH^3)^5 N^3 . CH^3 Cl] HCl + ZnCl_2 + H^2 O$.

Vert malachite. Vert Victoria. On l'obtient en chauffant l'essence d'amandes amères avec le chlorure de zinc et la diméthylaniline : $C^6 H^5 . N (CH^3)^2$. On obtient une leucobase qui, oxydée par le peroxyde de manganèse, fournit la matière colorante.

Les matières colorantes jaunes se composent principalement de chlorhydrates de chrysaniline et de chrysotoluidine. La chrysaniline : $C^{20} H^{17} N^3$, et la chrysotoluidine : $C^{21} H^{21} N^3$, se rencontrent dans les résidus résinoïdes de la préparation de la fuchsine.

Couleurs azoïques.

Elles résultent de l'action des diazodérivés sur les amines aromatiques ou les phénols; un certain nombre d'entre elles sont produites par les amidozodérivés.

Chrysoïdines. Elles constituent les sels du diamidoazobenzol : $C^6H^3.N^2$, $C^6H^3(NH^2)^2$, notamment le chlorhydrate et le sulfate. Ce sont des matières colorantes d'un beau jaune.

Vésuvine, brun de Manchester. C'est le chlorhydrate de triamidoazobenzol : $C^6H^4(NH^2).N^2.C^6H^3(NH^2)^2HCl$.

Tropéolines. Couleurs jaune orange; certaines tropéolines sont constituées par le sel potassique de l'acide sulfonique du phénylamidoazobenzol (tropéoline OO). D'autres tropéolines s'obtiennent par l'action de l'acide diazobenzolsulfonique sur les phénols mono- et diatomiques et sur les naphthols.

Safranine : $C^{21}H^{24}N^4$. Son chlorhydrate forme une poudre orangée. On l'obtient en oxydant les produits de la réaction de l'acide nitreux sur l'orthotoluidine.

Bleu d'azodiphényle. C'est le chlorhydrate de la base : $C^{18}H^{15}N^3$. Poudre bleue, soluble dans l'alcool.

La nigrosine, qui sert à la préparation des encres, est analogue à la matière colorante précédente.

Couleurs phénoliques.

Elles dérivent du phénol et des crésols. Au nombre de ces couleurs, se trouvent l'acide picrique, l'isopurpurate potassique, enfin les acides rosoliques.

Acide pararosolique, aurine : $C^{19}H^{14}O^3$. Il se produit lorsqu'on fait réagir l'acide nitreux sur la pararosanine et que l'on fait bouillir avec de l'eau le diazodérivé ainsi obtenu; ou bien encore lorsqu'on chauffe le phénol avec l'acide oxalique et l'acide sulfurique. L'acide pararosolique est cristallin; il se dissout dans l'alcool en donnant une coloration jaune rougeâtre; les alcalis le colorent en rouge écarlate; lorsqu'on le chauffe avec l'ammoniaque, il se forme d'abord de la péonine (coralline rouge), puis la pararosanine est régénérée.

Acide rosolique : $C^{20}H^{16}O^3$. On l'obtient en faisant réagir l'acide nitreux sur la rosanine et en faisant bouillir avec de l'eau le diazodérivé obtenu; ou bien en chauffant un mélange de phénol et de crésol avec l'acide oxalique et l'acide sulfurique. L'acide rosolique ressemble beaucoup à l'acide pararosolique et se comporte comme ce dernier en présence des dissolvants et des réactifs.

La coralline, ou acide rosolique du commerce, se produit lorsqu'on chauffe, au bain-marie, pendant 10 heures, 1 p. de phénol, à laquelle on ajoute, par petites portions, $\frac{2}{5}$ p. d'acide sulfurique concentré. Après ce temps, on ajoute, en une fois, 0,7 p. d'acide oxalique anhydre, puis on chauffe à 125—130°, jusqu'à ce que le dégagement d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone ait cessé; on verse alors le mélange, encore chaud, dans de l'eau bouillante; on lave le produit qui se sépare et on le sèche. La coralline est une masse rouge brune à reflets verdâtres, métalliques; elle se dissout dans l'alcool, en donnant une solution rouge brunâtre, qui passe au rouge vif par les alcalis. La coralline du commerce renferme de l'acide pararosolique, parfois de l'acide rosolique et d'autres combinaisons, en quantités plus ou moins considérables.

La coralline, en solution alcoolique (1 : 100), sert comme réactif et comme indicateur des alcalis.

Phtaléines.

Elles se produisent lorsqu'on fait réagir l'anhydride phtalique sur les phénols, en présence de l'acide sulfurique concentré.

Phénolphtaléine : $C^{20}H^{14}O^4$. C'est une poudre cristalline jaunâtre, qui donne avec l'alcool une solution jaunâtre passant au rouge intense par les alcalis. On l'emploie comme indicateur en alcalimétrie, en l'absence de sels ammoniques.

On la prépare en chauffant pendant 10—12 heures, à 115—120°, 10 p. de phénol avec 5 p. d'anhydride phtalique et 4 p. d'acide sulfurique concentré. On fait ensuite bouillir la masse avec l'eau, on la dissout dans la soude et on en reprécipite la phénolphtaléine par l'acide acétique.

Fluorescéine, résorcine-phtaléine : $C^{20}H^{12}O^3$. On la prépare en chauffant à 195—200°, 5 p. d'anhydride phtalique avec 7 p. de résorcine. Lorsque la masse est devenue sèche, on la fait bouillir avec l'eau, on la dissout dans la soude, puis on précipite par un acide. La fluorescéine est une poudre cristalline d'un jaune rouge; elle se dissout dans l'alcool en donnant une solution jaune rougeâtre, qui montre une fluorescence verte. Elle se dissout en rouge dans les alcalis, et cette solution, même excessivement diluée, montre encore une fluorescence jaune vert, très intense et très particulière.

Éosine, tétrabromofluorescéine : $C^{20}H^8Br^4O^3$. C'est une poudre jaune rouge, plus ou moins cristalline, qui se comporte comme un acide bibasique assez énergique et forme des sels alcalins qui se dissolvent dans l'eau en la colorant en un beau rouge. Les sels de plomb, de zinc, d'étain, d'aluminium, en précipitent des laques colorées. L'éosine fournit une matière colorante rouge, légèrement jaunâtre, des plus brillantes.

La méthyléosine et l'éthyléosine fournissent également des matières colorantes.

Pyrogallolphtaléine : $C^{20}H^{14}O^8$. — On l'obtient en traitant le pyrogallol par l'anhydride phtalique. Elle se dissout en rouge dans l'alcool; l'acide chlorhydrique concentré la transforme en une matière colorante bleue, la céruléine: $C^{40}H^{20}O^{14}$.

Couleurs de naphthaline.

Au nombre de ces couleurs, se trouvent la naphthalisarine, le rouge de naphthaline et différentes matières colorantes rouges, connues sous le nom de rouges de Bordeaux.

Couleurs d'anthracène.

Ces couleurs sont l'alizarine, la purpurine et leurs dérivés, la nitroalizarine, le bleu d'alizarine, etc. Nous en avons parlé ci-dessus (p. 797).

ESSENCES.

On désigne sous le nom d'essences ou d'huiles essentielles, des combinaisons de nature chimique variable généralement liquides, parfois solides à la température ordinaire, que l'on rencontre presque exclusivement dans le règne végétal. Bien que la plupart des

essences appartiennent à la série aromatique ou s'y rattachent, il a été jusqu'à présent impossible de les classer d'une façon entièrement rationnelle, attendu qu'elles se présentent ordinairement comme un mélange de différents composés et non pas comme des combinaisons chimiques homogènes. Aussi, leur réunion en un groupe est-elle basée non point sur l'analogie de composition, mais plutôt sur des propriétés physiques communes, que nous apprendrons bientôt à connaître.

Historique. — Certaines essences, notamment celle de térébenthine, étaient connues des anciens; ils savaient même extraire quelques essences au moyen de l'huile d'olive. Avant l'époque de Paracelsus déjà, on obtenait, par la distillation, des huiles essentielles que l'on considérait comme les portions les plus actives des drogues végétales (quintessences). Ce n'est qu'à partir de notre siècle que la composition chimique des essences a été étudiée.

Etat naturel. -- Ainsi que nous l'avons dit déjà, les essences se retirent du règne végétal, à quelques exceptions près (essences de fourmi, de civette, etc.); ce sont elles qui donnent aux plantes leur odeur aromatique particulière. Un certain nombre d'entre elles ne préexistent pas dans les végétaux, mais se forment par dédoublement d'autres substances, entièrement inodores; d'ordinaire, le dédoublement ne se produit que lorsque les végétaux sont divisés et abandonnés pendant un certain temps au contact de l'eau froide (essences d'amandes amères, de moutarde).

Les cryptogames et les palmiers ne fournissent pour ainsi dire pas d'essences. Parmi les phanérogames, les familles qui en fournissent le plus sont celles des labiées, des ombellifères, des aurantiées, des conifères, des rosacées et des crucifères. Habituellement, les essences sont localisées dans certains organes de la plante; parfois même, les différentes parties d'un seul et même végétal fournissent des essences différentes: ainsi, les fleurs de l'oranger fournissent l'essence de naphé; l'écorce des fruits, l'essence d'écorces d'oranges et les feuilles, l'essence de petit grain; de même, la racine, la tige et le fruit du fenouil, fournissent des essences différentes.

Les glandes qui renferment les huiles essentielles sont d'origine diverse; parfois, elles sont constituées par une cellule épidermique transformée; d'autres fois, le dépôt d'essences se produit entre l'épiderme et la cuticule (poils du *Primula sinensis*); d'autres fois encore, on rencontre des réservoirs à essence dans différents tissus. En général, l'abondance des principes aromatiques est influencée par les conditions climatiques, par l'état du sol, par la culture et par l'âge de la plante.

Préparation. — Lorsque les plantes ou les parties de plantes renferment beaucoup d'huile essentielle (écorces des aurantiées), on peut retirer cette dernière par expression; on obtient même une excellente essence, en déchirant les glandes épidermiques de l'écorce du citron, puis en frottant la partie déchirée au moyen d'une petite éponge attachée au doigt. Au contraire, lorsque l'essence n'existe dans la plante qu'en quantité très minime, ou bien lorsque son arôme, très fugace, est de nature à être altéré par la distillation, on recourt au procédé connu sous le nom d'enfleurage. Ce procédé consiste à faire digérer les substances aromatiques avec une huile grasse, ou bien à les disposer en lits, séparés par des fragments d'étoffe imbibés d'huile grasse, et à comprimer le tout. Par la compression, l'huile entraîne l'essence en la dissolvant.

Le mode le plus usité de préparation des essences est la distillation à la vapeur; on fait arriver de la vapeur d'eau comprimée, à la partie inférieure d'un vase cylindrique, séparé par un diaphragme en deux portions inégales; sur ce diaphragme reposent les substances végétales, parfaitement divisées; la vapeur d'eau les traverse en se chargeant des principes volatils qu'elles contiennent et se dirige, par un conduit placé à la partie supérieure du cylindre, dans un serpentín refroidi, où elle se condense. Bien que le point d'ébullition des essences soit notablement supérieur à celui de l'eau, elles se volatilisent aisément avec cette dernière. Le liquide condensé se sépare en deux couches; l'une de ces couches est constituée par l'essence; l'autre est une couche aqueuse saturée d'essence. Les produits de la distillation sont reçus dans des flacons particuliers — flacons florentins — qui opèrent la séparation des deux liquides. Les flacons florentins sont de deux espèces, suivant qu'ils sont destinés à recueillir des essences plus lourdes que l'eau ou moins lourdes que ce véhicule.

Dans les premiers, les produits de la distillation sont amenés par un tube plongeant jusqu'au fond du vase; l'essence lourde se dépose et l'eau distillée s'écoule continuellement par une tubulure placée à la partie supérieure du flacon.

Dans les flacons florentins destinés aux essences plus légères que l'eau, les produits de la distillation sont amenés à la partie supérieure du flacon; l'essence surnage et l'eau gagne le fond de l'appareil; elle en sort par une tubulure inférieure, munie d'un bec recourbé qui s'élève en un tube jusqu'au col du vase.

L'eau distillée aromatique, recueillie comme produit accessoire de la préparation des essences, est employée comme telle, ou bien elle est reversée sur une nouvelle quantité de substances aromatiques et soumise à une deuxième distillation — cohobation —. On peut enfin en séparer l'essence par addition de sel marin. Cette eau distillée renferme parfois, outre l'huile essentielle, de petites quantités d'acides gras libres (acides formique, acétique, propionique, butyrique, valérianique), ainsi que des traces d'alcools méthylique et éthylique.

Propriétés. — Les essences sont liquides à la température ordinaire; elles possèdent l'odeur et la saveur des plantes dont elles proviennent. Lorsqu'on les refroidit, certaines d'entre elles, celles qui renferment de l'oxygène, se séparent en deux portions: l'une solide, cristalline — stéaroptène ou camphre —, l'autre liquide — éléoptène —. La plupart des essences distillent avec la vapeur d'eau sans se décomposer; par la distillation immédiate, quelques-unes d'entre elles, privées d'oxygène, se polymérisent. Certaines essences constituent des liquides mobiles (essences de térébenthine, de citron, etc.); d'autres sont plus ou moins épaisses, sirupeuses (essences de copahu, de cubèbe, etc.).

Beaucoup d'essences possèdent la formule: $C^{10}H^{16}$ ou $(C^{10}H^{16})^n$;

leur pes. spéc. est inférieure à celle de l'eau (0,85—0,95). La pes. spéc. des essences oxygénées se rapproche de celle de l'eau; parfois même, elle est plus élevée (essences de canelle, de girofles, de sassafras, d'amandes amères, de moutarde).

La plupart des essences sont incolores, mais à la longue elles prennent une coloration jaune plus ou moins foncée; les essences vertes sont redevables de leur couleur à de petites quantités de chlorophylle. Quelques essences possèdent une fluorescence bleue (essences de camomille romaine, de néroli, etc.). A peu d'exceptions près, les essences fraîchement préparées sont neutres au papier réactif; à la longue, elles acquièrent une réaction acide. Les essences sont peu solubles dans l'eau, bien qu'elles lui communiquent leur odeur et leur saveur; elles se dissolvent généralement bien dans l'alcool, et d'autant mieux que ce dernier est plus concentré; elles se dissolvent aussi dans l'éther, le benzol, le chloroforme, l'acide acétique, les huiles grasses, dans d'autres essences et souvent dans le sulfure de carbone. Elles font sur le papier une tache transparente, qui disparaît par la chaleur. Au contact de l'air et de la lumière, les essences s'oxydent en se fonçant en couleur et en s'épaississant; elles se résinifient; en même temps, leur odeur se modifie, leur pesanteur spécifique augmente, leur point d'ébullition s'élève et leur solubilité diminue.

Essai. — Les essences sont souvent falsifiées, et certaines falsifications se décèlent difficilement; aussi est-il indispensable, lorsque l'on soumet un produit à l'examen, de posséder, comme point de comparaison, une essence de même nature, reconnue bonne; les meilleures indications sont fournies par l'odeur, la saveur, la pesanteur spécifique, la solubilité dans l'alcool. La détermination du point d'ébullition et celle du pouvoir rotatoire sont beaucoup moins importantes.

On falsifie parfois les essences par des huiles grasses, de l'alcool, du chloroforme ou de l'eau, mais généralement on n'emploie à la falsification que des essences moins chères, telles que celles de térébenthine, de sassafras, d'*Eucalyptus*, l'essence du *Pinus pumilio*, etc.

Huiles grasses. On fait tomber sur du papier 1 goutte de l'essence suspecte, puis on abandonne à l'évaporation, à l'air libre d'abord, à l'étuve ensuite; l'huile grasse laisse une tache transparente; toutefois, les essences résinifiées donnent une tache qui ne disparaît pas toujours par la chaleur, mais cette tache est moins transparente que celle de l'huile grasse, et, tenue contre le jour, elle montre des parties mates, entremêlées de parties translucides; de plus, la tache résineuse est enlevée par l'alcool à 90 %, ce qui n'a pas lieu pour la tache d'huile grasse.

On peut aussi placer 10 gouttes d'essence dans un verre de montre et chauffer, modérément d'abord, puis à une température de 100° environ; un résidu devenant solide par le refroidissement, serait composé de résine; un résidu liquide épais, pourrait être de l'huile grasse et dans ce cas, lorsqu'on le soumet à l'action d'une température plus élevée, il dégage l'odeur d'acroléine.

Enfin, on peut traiter l'essence par l'alcool (1/8 p. d'alcool, suivant la solubilité de l'essence), qui abandonne l'huile grasse comme résidu; toutefois, cet essai ne peut servir à déceler l'huile de ricin, qui est soluble dans l'alcool.

Eau. La plupart des essences préparées par distillation renferment de petites quantités d'eau (0,05—0,3 %), dont il n'y a guère lieu de tenir compte

dans l'examen des essences; on peut déceler ces traces d'eau, en ajoutant à l'essence de la benzine de pétrole ou un très petit fragment de chlorure calcique desséché; dans le premier cas, le mélange devient trouble et, par le repos, donne lieu à séparation de gouttelettes d'eau; dans le second cas, le chlorure calcique ne tarde pas à devenir déliquescant.

Alcool. Lorsque la falsification dépasse 5 %, il suffit de laisser tomber 1 ou 2 gouttes d'essence dans de l'eau; la goutte s'entoure immédiatement d'une zone laiteuse, ou bien elle devient entièrement laiteuse après quelques instants. L'essai suivant est préférable.

On place dans un tube à réaction 5—10 gouttes de l'essence suspecte, puis un fragment d'acide tannique de la grosseur d'un pois; on agite lentement, de façon à entourer complètement le fragment, puis on abandonne le tube au repos dans un endroit possédant la température moyenne. L'acide tannique est très généralement insoluble dans les essences et surnage pendant des jours entiers à la surface de celles qui sont pures; au contraire, lorsque l'essence renferme de l'alcool, celui-ci est attiré par le tannin avec lequel il forme une masse molle, visqueuse, qui s'attache aux parois du tube et n'en est pas détachée par l'agitation. Ce phénomène se produit dans l'espace de 3—48 heures, suivant les quantités plus ou moins grandes d'alcool contenues dans l'essence. L'essai pour le tannin n'est pas applicable aux essences d'amandes amères, de canelle, de girofles et généralement aux essences qui renferment un acide, parce que ces essences (notamment les 2 premières) dissolvent le tannin; on peut toutefois rendre ces essences propres à l'essai par le tannin, en les mélangeant au préalable avec 2 vol. de benzol ou d'essence de pétrole. Dans l'essence de moutarde, le tannin prend une apparence hyaline, mais il ne devient pas visqueux, collant, et lorsqu'on le comprime avec un agitateur, il se divise en petites particules.

Lorsqu'on ajoute à l'essence deux fragments de tannin de la grosseur d'un pois, et que l'on abandonne au repos pendant 1 heure, l'absence de réaction indique que le produit ne contient pas plus de $\frac{1}{2}$ % d'alcool.

Dans certains cas, on peut aussi s'aider du procédé indiqué par Dragendorff: on ajoute à l'essence une rognure de sodium; en l'absence d'alcool, les huiles non-oxygénées ne donnent pas de réaction; les huiles oxygénées n'en donnent guère dans les 5 ou 10 minutes qui suivent l'institution de l'expérience; mais si les huiles renferment de l'alcool, il s'y produit immédiatement un dégagement violent d'hydrogène, et l'essence devient en un moment brune et épaisse, sinon coagulée. À cause de l'action plus incertaine avec les huiles oxygénées, la réaction au tannin est préférable.

Pour les essences énumérées ci-dessous, la réaction de Dragendorff donne de très bons résultats :

Essence de copahu.	Essence de petit grain.
» » bergamotte.	» » poivre.
» » cire.	» » romarin.
» » citron.	» » sauge.
» » menthe crépue.	» » lavande.
» » menthe poivrée.	» » succin.
» » noix muscade.	» » térébenthine.

On peut doser approximativement la quantité d'alcool contenue dans une essence, en plaçant, dans une éprouvette graduée, volumes égaux d'essence et d'eau distillée renfermant $\frac{1}{3}$ de son poids de glycérine ($\frac{2}{3}$ de glycérine, s'il s'agit d'une essence plus lourde que l'eau). On agite fortement et on laisse reposer le mélange pendant 3—6 heures; la diminution de volume de l'essence indique approximativement la quantité d'alcool qu'elle contenait. Au lieu du mélange de glycérine et d'eau, on peut employer à cet essai une solution de 1 p. de nitrate sodique dans 3 p. d'eau.

Enfin, on peut déceler l'alcool en distillant au bain-marie l'essence suspecte;

le liquide distillé se compose de l'alcool renfermant en solution des traces de l'huile essentielle.

Chloroforme.—Pour reconnaître une altération par le chloroforme, on place dans un tube à réaction 15 gouttes d'essence, 75 gouttes d'alcool, 30 à 40 gouttes d'acide sulfurique dilué et quelques rognures de zinc. On chauffe modérément le mélange jusqu'à ce que le dégagement d'hydrogène commence à se produire; on abandonne au repos pendant 20—25 minutes, en chauffant de nouveau le mélange, si le dégagement s'arrêtait, puis on ajoute 1 vol. d'eau froide et on filtre à travers un filtre mouillé; le liquide filtré, acidulé par l'acide nitrique, précipite par la solution de nitrate d'argent, si l'essence renferme du chloroforme.

On peut aussi avec avantage soumettre l'essence à la distillation au bain-marie et expérimenter sur le liquide distillé, qui renferme tout le chloroforme, soit par le procédé indiqué ci-dessus, soit par l'un des procédés indiqués à l'article: chloroforme (transformation du chloroforme en isonitryle ou en cyanure ammonique).

Falsification par des huiles essentielles.— On peut instituer d'abord l'épreuve de la solubilité dans l'alcool à 90 % (0,834 pes. spéc.), les essences ayant dans ce véhicule une solubilité très différente, qui varie de $\frac{1}{2}$ (essence de bergamotte) à 90 (essence de rose).

Tableau indiquant la solubilité des essences dans l'alcool à 90 %.

Essence d'absinthe,	1 vol. d'alcool.	Essence de lavande,	1 vol. d'alcool.
» d'amand ^{es} amèr ^{es} ,	1 » »	» macis,	6 » »
» animale,	1 » »	» marjolaine,	1 » »
» d'anis,	3,5 » »	» menthe crispée,	1 » »
» d'oranges douces,	7 » »	» menthe poivrée,	1 » »
» baume de copahu,	50 » »	» petit grain,	1 » »
» bergamotte,	$\frac{1}{2}$ » »	» persil,	3,5 » »
» cajeput,	1 » »	» pin,	9 » »
» calamus,	1 » »	» roses,	90 » »
» carvi,	1 » »	» romarin,	2 » »
» girofles,	1 » »	» rue,	1 » »
» camomille,	7 » »	» sabine,	2 » »
» canelle,	1 » »	» sauge,	1 » »
» écorces d'oranges,	15 » »	» moutarde,	$\frac{2}{3}$ » »
» citron,	10—15 » »	» succin rectifiée,	12 » »
» cubèbe,	25 » »	» tanaïsie,	1 » »
» fleurs d'oranger,	1—2 » »	» térébenthine,	10 » »
» fenouil,	1—2 » »	» thym,	1 » »
» hysope,	3 » »	» valériane,	1 » »
» génévrier,	10 » »		

L'essai de la solubilité dans l'alcool est loin d'être rigoureux, car une essence peu soluble dans l'alcool, mélangée d'une essence très soluble, devient elle-même beaucoup plus soluble dans ce liquide; ensuite, les essences résinifiées se dissolvent dans l'alcool en quantité plus considérable que les essences fraîches.

Essai par l'iode.— Il est basé sur la propriété que possèdent certaines essences, et notamment celles des conifères, de fulminer au contact de l'iode. Dans les mêmes conditions, d'autres essences ne donnent que de légères vapeurs; d'autres enfin se montrent complètement indifférentes. On place dans un verre de montre 0,1 g. d'iode, puis 4—6 gouttes d'essence :

Il se produit une réaction violente, une élévation considérable de température, avec fulmination et projection de vapeurs pour les essences suivantes :

Essence d'absinthe.	Essence de bergamotte.
» d'écorce d'oranger.	» » citron.
» de fleurs d'oranger.	» » lavande.
» de macis.	» » sabbine.
» d'origan.	» » d'aspic.
» de pin.	» » térébenthine.

Les essences suivantes ne donnent pas de réaction :

Essence d'amandes amères.	Essence de calamus.
» animale Dippel.	» » girofles.
» d'asphalte.	» » cascarille.
» de baume copahu.	» » semen contra.
» » cajeput.	» » canelle.
» » mélisse ind.	» » rue.
» » menthe poivrée.	» » moutarde.
» minérale.	» » succin rectifiée.
» de persil.	» » tanaïsie.
» roses.	» » valériane.

Les essences suivantes s'échauffent modérément et dégagent de faibles vapeurs :

Essence d'aneth.	Essence de cardamome.
» d'anis.	» » camomille.
» d'anis étoilé.	» » cubèbe.
» d'arnica.	» » fenouil.
» d'hysope.	» » romarin.
» de marjolaine.	» » sauge.
» » mélisse.	» » sassafras.
» » menthe crépue.	» » serpolet.
» » thym.	

Lorsqu'une essence de la seconde catégorie détonne par l'iode, elle est probablement falsifiée par une essence de peu de valeur de la première catégorie; il en est de même lorsqu'une essence du 3^me groupe s'échauffe et détonne fortement. L'essence de génévrier ne donne pas de résultat concluant.

Lorsque les essences sont falsifiées par l'essence de copahu, ce qui est assez souvent le cas, l'essai par l'iode ne donne pas de résultat.

Essai par l'acide sulfurique — (Hager). — On place dans un tube à réaction 5—6 gouttes d'essence et 25—30 gouttes d'acide sulfurique concentré; on agite, afin d'opérer le mélange. Il ne se produit pas d'élévation de température, ou bien l'élévation de température est à peine sensible, ou bien encore, le mélange s'échauffe fortement, au point de dégager des vapeurs. Le mélange peut être trouble ou limpide. Après qu'il est entièrement refroidi, on ajoute 8—10 c.c. d'alcool à 90 % et l'on agite très fortement; le mélange est trouble ou limpide, il peut être diversement coloré. Après un jour, il peut avoir formé un dépôt coloré, soluble ou insoluble dans l'alcool bouillant :

a) Le mélange d'essence, d'acide sulfurique et d'alcool est entièrement transparent pour les essences suivantes :

Ess. d'amandes amères.	Ess. de fenouil.	Ess. de succin rectifiée.
» d'aneth.	» » roses.	Pétrole d'Italie.
» animale Dippel.	» » sarriette.	Nitrobenzol.
» de girofles.	» » moutarde.	

b) Le mélange est légèrement trouble ou presque transparent pour les essences suivantes :

Ess. de menthe poivrée.	Ess. de valériane.	Ess. de semen contra.
» » serpolet.		

c) Seule, la couche alcoolique qui surmonte le mélange d'essence et d'acide est limpide dans les essences suivantes :

Essence d'anis. Essence d'anis étoilé.

d) Le mélange est plus ou moins trouble ou tout à fait laiteux dans la plupart des autres essences du commerce.

e) Le mélange ne s'échauffe pas — essences retirées du pétrole — ou l'échauffement qu'il subit est insignifiant — essences de menthe poivrée, de moutarde et de succin —.

L'essence de sassafras, traitée comme il est dit ci-dessus, donne un mélange rouge foncé; elle donne parfois la même coloration lorsqu'elle est mélangée à d'autres essences; toutefois, elle se comporte différemment lorsqu'elle est mélangée aux essences de menthe crépue et poivrée.

L'essence de copahu développe de la chaleur et des vapeurs et donne un mélange sulfurique jaune rouge foncé, trouble, qui, après addition d'alcool, devient lilas rouge foncé, trouble et qui, lorsqu'on le chauffe, prend une couleur rouge framboise.

L'essence d'*Eucalyptus* se comporte plus ou moins comme l'essence de copahu, mais le mélange alcoolique est blanchâtre, gris rosé ou de couleur fleur de pêcher, et il reste tel après l'ébullition.

On peut diviser les essences en trois grandes catégories :

1° Essences non-oxygénées ou terpènes ou camphènes.

2° Essences oxygénées.

3° Essences sulfurées.

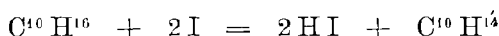
Quelques essences contiennent de l'azote; telles sont les essences de *Tropaeolum majus* et de *Lepidium sativum*, qui renferment du cyanure benzylique : $C^6H^5 \cdot CH^2 - CN$, et celle de cresson (*Nasturtium officinale*) qui renferme le phénylpropionitryle : $C^6H^5 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot CN$; mais ces essences sont très peu nombreuses et nous pouvons en faire abstraction ici.

I. Essences non-oxygénées.

Terpènes ou camphènes.

On désigne sous le nom de terpènes ou camphènes des essences dont la composition répond à la formule : $C^{10}H^{16}$ ou $(C^{10}H^{16})^n$. Malgré cette analogie de constitution et bien qu'ils possèdent la même composition centésimale, les terpènes sont très différents sous le rapport de leurs propriétés physiques. Les différences portent notamment sur l'odeur, la saveur, le point d'ébullition, la pes. spéc. et le pouvoir rotatoire. Elles sont dues, dans certains cas, à une isomérie physique; dans d'autres, à une grandeur différente de la molécule; dans d'autres encore, elles sont restées jusqu'à présent inexplicées (terpènes dont la grandeur moléculaire répond à la formule $C^{10}H^{16}$). La pes. spéc. des terpènes varie entre 0,84 et 0,89; leur point d'ébullition, entre 150° et 250°. Tous les terpènes naturels dévient la lumière polarisée, soit à gauche, soit à droite; lorsqu'on les distille un certain

nombre de fois ou qu'on les traite par un peu d'acide sulfurique concentré, ils se transforment en un hydrocarbure optiquement indifférent, le térébène : $C^{10}H^{16}$. Lorsqu'on enlève deux atomes d'hydrogène aux terpènes, ils donnent du paracymol : $C^{10}H^{14}$. Cette transformation se produit avec une grande vivacité et avec une espèce de détonation (fulmination), lorsque l'on traite un terpène par l'iode :



Lorsqu'on les oxyde par l'acide nitrique dilué, les terpènes donnent, entre autres produits, des acides toluïque : $C^6H^5(CI{H^3})-CO.OH$, et téréphtalique : $C^6H^4(CO.OH)^2$. Ces diverses réactions doivent faire considérer les terpènes comme des dérivés du paracymol, et peut-être comme des dihydrures de ce composé :



Du moins, cette formule doit être attribuée au mieux connu de tous les terpènes, à l'essence de térébenthine. Les autres terpènes sont vraisemblablement des isomères ou des polymères de cet hydrocarbure.

Suivant Wallach, un assez grand nombre de terpènes, considérés jusqu'à présent comme différents les uns des autres, seraient identiques; tels sont, par exemple, les terpènes bouillant à 175—176° des essences d'écorces d'oranges (hespéridène), de citron (citrène), de bergamotte, de carvi (carvène), d'aneth, d'érigeron et l'huile de feuilles de pin, qui donnent avec le brome un tétrabromure identique : $C^{10}H^{16}Br^4$. Suivant le même auteur, seraient aussi identiques les terpènes bouillant à 180—182° : cinène, cajéputène, caoutchine, diisoprène; les hydrocarbures bouillant à la même température de l'huile de camphre et du produit que l'on obtient en chauffant à 250—270° tous les terpènes expérimentés jusqu'à ce jour (essences de térébenthine américaine, d'aiguilles de pin, de genévrier, d'eucalyptus, de macis, de sauge). Ces terpènes donnent tous un tétrabromure de cinène.

Wallach propose, pour les terpènes, la classification suivante :

A. Hémiterpènes ou pentènes : C^5H^8 (isoprène, valérylène), transformables en hydrocarbures : $C^{10}H^{16}$.

B. Terpènes proprement dits : $C^{10}H^{16}$. Ils se divisent en : 1° pinènes, point d'ébull. environ 160°; 2° camphènes, point de fusion 50°, point d'ébull. au-dessous de 160°; 3° limonènes, point d'ébull. 175—177°; 4° dipentènes, point d'ébull. 180—182°. Aux premiers appartient le térébenthène et l'australène; aux 2^{mes}, l'hespéridène, le citrène, etc.; aux 3^{mes}, le diisoprène, le cinène, le cajéputène, etc.

C. Polyterpènes : $(C^5H^8)^n$. Ils se divisent en : 1° sesquiterpènes (tripentènes) : $C^{15}H^{24}$, entrant en ébullition à 250—260° (cédrene, cubébène, etc.); 2° diterpènes (tétrapentènes), entrant en ébullition au delà de 300° (colophène); 3° polyterpènes $(C^{10}H^{16})^x$ (caoutchouc).

Essence de térébenthine : C¹⁰ H¹⁶.*Oleum terebinthinae.*

L'essence de térébenthine se retire de la térébenthine naturelle. Cette dernière est un mélange d'essence et de résine qui existe dans la tige de beaucoup de conifères; elle est déposée dans des canaux ou des réservoirs particuliers. Elle s'en écoule aisément, lorsqu'on incise les troncs jusque dans le bois, ou lorsqu'on les racle fortement, ou qu'on les blesse.

La plus grande partie de l'essence de térébenthine du commerce provient de l'Amérique du Nord; elle est obtenue par distillation immédiate de la térébenthine retirée de différents *Pinus* (*P. palustris*, *P. taeda*, *P. australis*, etc.); le résidu de la distillation constitue la colophane. Dans le sud-ouest de la France, on prépare d'assez grandes quantités d'essence de térébenthine en distillant, au moyen d'un courant de vapeur, la térébenthine du pin maritime (*P. maritima* ou *P. pinaster*). D'autres contrées de l'Europe (Russie, Autriche) fournissent de petites quantités d'essence de térébenthine retirées de la térébenthine du pin sylvestre, du sapin, du mélèze, du laricio, etc.

L'essence de térébenthine se compose essentiellement d'un hydrocarbure de la formule : C¹⁰ H¹⁶, auquel sont mélangées de petites quantités de composés oxygénés. Les essences de térébenthine des conifères possèdent sensiblement la même pes. spéc. et le même point d'ébullition, mais leur odeur et leur pouvoir rotatoire est souvent très différent; ainsi, tandis que les essences européennes dévient généralement la lumière polarisée vers la gauche, les essences américaines sont au contraire dextrogyres.

Pour débarrasser l'essence de térébenthine des substances résineuses et des traces d'acides formique, acétique, etc., qu'elle renferme, on la rectifie après l'avoir additionnée de plusieurs parties d'eau et d'une petite quantité de lait de chaux. L'essence ainsi rectifiée prend aussi le nom térébenthène lorsqu'elle est lévogyre, et celui d'australène lorsqu'elle est dextrogyre.

Propriétés. — L'essence de térébenthine fraîchement rectifiée est un liquide neutre, mobile, incolore, d'une odeur particulière; elle entre en ébullition vers 160°. Sa pes. spéc. est de 0,860—0,870 à 15°. Elle est à peine soluble dans l'eau; elle ne se dissout que dans 8—10 p. d'alcool à 90 %, mais elle est soluble en toute proportion dans l'alcool absolu, l'éther, le chloroforme, la benzine de pétrole, le sulfure de carbone, les graisses et les essences. Elle dissout de grandes quantités de soufre, de phosphore, de caoutchouc et surtout de résine. Au contact de l'air et de la lumière, l'essence de térébenthine s'oxyde en se colorant graduellement en jaune et en prenant une réaction acide, elle se résinifie; elle possède alors des propriétés physiques différentes et renferme de petites quantités d'acides formique, acétique, de cymol et de matières résinoïdes. L'essence de térébenthine oxydée possède les propriétés de l'ozone — essence ozonisée.

L'acide sulfurique, suivant sa concentration et les autres conditions dans lesquelles il réagit, forme des terpènes polymères : (C¹⁰ H¹⁶)ⁿ, de consistance épaisse, du térébène optiquement indifférent, du terpilène : C¹⁰ H¹⁶, du cymol : C¹⁰ H¹⁴, et des substances paraffinoïdes.

Le térébène forme une masse cristalline, blanche, optiquement indifférente, qui entre en fusion à 50° et en ébullition à 160°; il s'unit à l'acide chlorhydrique sec, pour former une combinaison cristalline: $C^{10} H^{16} + HCl$, qui, lorsqu'on la sublime dans une atmosphère de gaz acide chlorhydrique sec, se condense sous forme de cristaux en barbes de plume. Cette combinaison est très instable; elle est décomposée par l'eau et l'alcool.

Le terpilène: $C^{10} H^{16}$, est un liquide incolore, optiquement indifférent, d'une pes. spéc. de 0,852 à 15°, qui entre en ébullition à 176° - 178°.

Le térébène a été parfois employé dans le pansement des plaies et pour ozoniser l'air. On l'obtient en agitant fortement 1 litre d'essence de térébenthine avec 10 c.c. d'acide sulfurique concentré; le mélange s'échauffe fortement; on continue à l'agiter, et lorsque sa température est descendue à 70°, on répète encore 4 fois l'addition de 10 c.c. d'acide sulfurique, en opérant chaque fois de la même façon. On laisse reposer pendant 24 heures, puis on décante la couche qui surnage l'acide, on la lave avec un peu de solution de soude caustique, puis on la soumet à la distillation en la chauffant dans une cornue et en y faisant passer un courant violent de vapeur. Si le térébène ainsi obtenu n'était pas encore optiquement indifférent, on devrait l'agiter de nouveau avec de l'acide sulfurique concentré (20 c.c. par litre) et le rectifier de nouveau. On soumet alors le térébène brut ainsi obtenu à des distillations fractionnées, répétées, en recueillant les produits qui passent vers 160°. Les parties qui distillent au-dessus de cette température constituent un mélange de térébène, de terpilène, de cymol et d'hydrocarbures: $C^{10} H^{20}$, analogues à la paraffine.

L'acide sulfurique, dilué de son volume d'eau, ne réagit sur l'essence de térébenthine qu'à la température de 80°. L'acide nitrique concentré et l'acide fumant enflamment l'essence de térébenthine; l'acide nitrique dilué et une longue ébullition la transforment en acides cyanhydrique, formique, acétique, butyrique, oxalique, terpénique, térébique, toluïque, téréphtalique, etc.

Lorsqu'on sature de gaz acide chlorhydrique, l'essence de térébenthine refroidie, il se forme un chlorhydrate — camphre artificiel — de la formule: $C^{10} H^{16} + HCl$, qui se solidifie en cristaux lorsqu'on refroidit le mélange au-dessous de 0°. Les cristaux ainsi obtenus peuvent être purifiés par cristallisation de l'alcool bouillant ou par sublimation; ils possèdent une odeur camphrée; leur point de fusion varie entre 115 et 125°, suivant la nature de l'essence de térébenthine employée à leur préparation; ils se dissolvent dans 3 p. d'alcool, mais ils sont insolubles dans l'eau.

On peut obtenir un dichlorure de la formule: $C^{10} H^{16} + 2 HCl$, en chauffant une solution alcoolique d'essence de térébenthine et en la saturant de gaz acide chlorhydrique. Les deux chlorures, bouillis avec une solution alcoolique d'hydrate potassique ou distillés sur de la chaux vive, donnent un camphène: $C^{10} H^{16}$, qui paraît identique à celui que l'on obtient en traitant de la même façon les chlorures de différentes autres essences.

Le chlore attaque l'essence de térébenthine en donnant des produits de substitution chlorés. L'iode, ainsi que nous l'avons dit plus haut, donne lieu à de petites explosions en formant du cymol et deux hydrocarbures : $C^{10}H^{20}$, analogues aux paraffines et qui entrent en ébullition, respectivement à 160° et à 170° .

Lorsqu'on abandonne pendant longtemps l'essence de térébenthine au contact de l'eau, ou, mieux encore, lorsqu'on expose à l'air un mélange de 8 p. d'essence, de 2 p. d'acide nitrique à 1,18 pes. spéc. et de 2 p. d'alcool, on obtient un hydrate : $C^{10}H^{16} + 3 H^2O$, qui se présente sous forme de cristaux rhombiques, brillants, incolores, d'une saveur faiblement aromatique, que l'on peut purifier par cristallisation de l'alcool ou de l'éther.

Lorsqu'on l'expose à la température de 100° , cet hydrate perd une molécule d'eau et se transforme en terpène : $C^{10}H^{16} + 2 H^2O$, ou

$$C^6 H^8 (OH)^2 \left\{ \begin{array}{l} C^4 H^5 \\ C^3 H^7 \end{array} \right.$$

Lorsqu'on chauffe l'essence de térébenthine, dans un tube fermé, à la température de $250-300^{\circ}$, elle se transforme en combinaisons isomères et polymères, telles que l'isotérébenthène, le tétratérébenthène, etc.; lorsqu'on la fait passer à travers un tube chauffé au rouge, elle donne un charbon volumineux, dégage de l'hydrogène et différents hydrocarbures (benzol, toluol, méta-xylol, naphthaline, anthracène, phénanthrène, méthylantracène).

Le commerce fournit différentes essences de térébenthine, entre autres l'essence russe ou suédoise — *Oleum pini* —, que l'on obtient par distillation de la térébenthine fraîche du *Pinus sylvestris* et du *P. Ledebourii*; l'essence, retirée par distillation à la vapeur, des aiguilles et des jeunes bourgeons du *Pinus pumilio* — *Oleum templinum* —, qui possède une odeur agréable, balsamique; l'essence de cônes de sapin, etc.

Essai. — A cause de son peu de valeur, l'essence de térébenthine n'est guère falsifiée. Elle doit posséder une odeur particulière, non désagréable; chauffée au bain-marie, dans une capsule de verre à fond plat, en couche de 1 millimètre d'épaisseur, elle doit se volatiliser sans laisser de résidu (lorsqu'elle a été rectifiée). Agitée avec un égal volume d'ammoniaque liquide et abandonnée au repos, elle doit donner lieu à séparation de deux couches également limpides; elle ne doit pas rougir la solution de tournesol, ni décolorer la solution diluée d'indigo, ni colorer en bleu l'empois d'amidon ioduré. L'essence de térébenthine, falsifiée par la benzine de pétrole, possède une pes. spéc. moins considérable que l'essence pure et ne se dissout pas dans 10 p. d'alcool à 90 %.

Usages. — L'essence de térébenthine se donne à l'intérieur, à la dose de 5-15 gouttes et plus, comme vermifuge, dans différentes maladies de l'intestin, dans la blennorrhée chronique, etc. A l'extérieur, on l'emploie comme révulsif. Dans les arts, elle sert à la préparation des laques et des vernis.

Essence de sabine.*Oleum Sabinae aethereum.*

On l'obtient, par distillation à la vapeur, des sommités raméales du *Juniperus Sabina*. Elle constitue un liquide incolore ou jaunâtre, mobile, d'une odeur pénétrante, désagréable, d'une saveur camphrée, amère. Pes. spéc. 0,895—0,920 à 17,5°. Elle se dissout dans 1—2 p. d'alcool à 90 %. Dans l'essai par l'acide sulfurique, elle s'échauffe fortement sans donner de vapeurs et devient rouge foncé, légèrement trouble; elle se trouble plus fortement par addition d'alcool. L'essence de sabiné se compose presque exclusivement d'un terpène de la formule : $C^{10}H^{16}$, bouillant entre 155° et 160°.

On donne l'essence de sabiné à la dose de 1—4 gouttes, 2—4 fois par jour, comme emménagogue; 10 gouttes constituent une dose très forte et qui peut provoquer des symptômes d'intoxication.

Essence de bois de génévrier, *Oleum ligni Juniperi*. Elle est retirée, par distillation à la vapeur, du bois et des rameaux du *Juniperus communis*; elle ressemble à l'essence de térébenthine, mais elle possède une odeur particulière. Pes. spéc. 0,87 à 15°. L'essence du commerce se compose souvent d'essence de térébenthine rectifiée sur du génévrier.

L'essence retirée des baies du génévrier, *Oleum baccarum Juniperi*, est incolore, mobile et possède une odeur et une saveur particulières. Pes. spéc. 0,868 à 17°; elle se dissout dans 9 p. d'alcool à 90 % et se résinifie rapidement à l'air. L'essence des fruits non mûrs renferme surtout un terpène : $C^{10}H^{16}$, bouillant à 155°; l'essence des baies mûres, un terpène distillant à 205°. Par la conservation, elle dépose parfois un stéaroptène cristallin.

L'essence de baies du génévrier est peu employée en médecine; elle sert surtout à la préparation du gin ou du genièvre.

Essence de citron.*Oleum Citri aethereum, oleum limonis, oleum corticis Citri.*

Cette essence est retirée de la partie extérieure de l'écorce du fruit du citronnier, *Citrus limonum* (Risso), qui n'est probablement qu'une variété du *Citrus medica*. En Italie, on obtient l'essence de citron en déchirant mécaniquement les petites glandes qui recouvrent la surface de l'écorce. L'essence retirée par distillation possède une odeur beaucoup moins fine que la précédente.

L'essence de citron, obtenue par expression, est limpide, mobile, jaunâtre pâle; elle est neutre et possède une odeur agréable et une saveur brûlante. L'essence retirée par distillation est incolore, d'une odeur moins agréable. La pes. spéc. de l'essence de citron est de 0,85—0,86 à 15°. A la longue et surtout au contact de l'air, l'essence de citron se fonce en couleur, acquiert une réaction acide et s'épaissit

en augmentant de pes. spéc. Elle est très réfringente et fortement dextrogyre; elle est très peu soluble dans l'eau, mais elle se dissout dans 10 p. d'alcool à 90 %, et en toutes proportions dans l'alcool absolu, l'éther, le sulfure de carbone, l'essence de pétrole, les huiles et les essences. Ses solutions sont souvent rendues légèrement troubles par la présence d'un peu de mucilage.

L'essence de citron est un mélange de plusieurs terpènes; lorsqu'on la soumet à la distillation, elle passe en grande partie entre 160° et 180°, en abandonnant un léger résidu qui cristallise plus ou moins nettement par refroidissement. Le liquide distillé se compose essentiellement d'un terpène : $C^{10}H^{16}$, entrant en ébullition à 176°, le citrène, et d'un peu d'une combinaison oxygénée de la formule : $C^{10}H^{18}O$. Par une longue conservation, l'essence de citron dépose un stéaroptène amorphe ou cristallin, le camphre de citron, qui est peut-être identique avec le stéaroptène de l'essence de bergamotte, le bergaptène : $C^9H^6O^3$.

Les acides chlorhydrique, sulfurique, nitrique, chromique; le chlore, le brome, l'iode, forment avec l'essence de citron des composés analogues à ceux que donne l'essence de térébenthine avec les mêmes réactifs.

Essai. — On doit d'abord examiner l'odeur, la saveur et la pes. spéc. de l'essence et les comparer avec celles d'une essence notoirement bonne. Une addition d'essence de térébenthine élève un peu la pes. spéc. et modifie le pouvoir rotatoire.

Suivant Tilden, l'essence de citron distillée donne au polaristrobomètre, en couche de 10 centimètres, une déviation de + 58,34 à + 59,16°. Enfin, l'application d'une température d'environ 300° (en tube scellé) ne modifie pas notablement les propriétés optiques de l'essence de citron, tandis que le pouvoir rotatoire de l'essence de térébenthine diminue fortement dans les mêmes conditions.

Heppé constate l'essence de térébenthine de la façon suivante : dans un tube à réaction parfaitement desséché, on chauffe l'essence de citron, à 170° avec un fragment de butyrate cuivrique de la grosseur d'une tête d'épingle; la température ne doit en aucun cas dépasser 180°. Lorsque l'essence est pure, le butyrate se dissout en donnant une liqueur verte, limpide; en présence d'essence de térébenthine, l'essence de citron se trouble et précipite des flocons rougeâtres d'oxyde cuivreux; après refroidissement, l'essence pure est verte et limpide, l'essence falsifiée est jaune et surmonte un précipité de même couleur. Le butyrate doit être sec et pulvérisé.

L'essence obtenue par expression fulmine plus fortement avec l'iode que l'essence distillée. L'acide sulfurique concentré la colore aussi beaucoup plus fortement que cette dernière.

L'essence retirée du *Citrus Limetta* possède une pes. spéc. de 0,905 et une odeur différente de celle de l'essence de citron; elle est fortement lévogyre.

Usages. — On emploie l'essence de citron, en petite quantité, comme correctif du goût.

Essence de bergamotte.*Oleum Bergamotte æthereum.*

L'essence de bergamotte est retirée de l'écorce du fruit du *Citrus Bergamia* (Risso), variété du *Citrus vulgaris*. Les procédés de préparation sont les mêmes que ceux que nous avons décrits dans l'article précédent. L'essence de bergamotte est mobile, colorée en verdâtre ou en vert par un peu de chlorophylle; elle possède une odeur très agréable et une saveur aromatique amère. Sa pes. spéc. est de 0,87—0,88 à 15°; lorsqu'elle est fraîche, elle est neutre, mais par la conservation, elle prend une réaction acide, par suite de la formation d'un peu d'acide acétique; elle est dextrogyre et se dissout aisément dans $\frac{1}{2}$ p. d'alcool à 90 %; c'est l'essence la plus soluble dans ce véhicule; elle est peu soluble dans l'eau.

L'essence de bergamotte renferme des terpènes : $C^{10}H^{16}$, et de petites quantités de combinaisons oxygénées. Elle commence à distiller à 170°, mais le point d'ébullition s'élève graduellement jusque vers 200°. A la longue, elle dépose une masse visqueuse, qui, lavée à l'essence de pétrole et reprise par l'alcool à 90 %, donne des cristaux soyeux, inodores et incolores d'un stéaroptène particulier, le bergap-tène : $C^9H^6O^5$. L'essence de bergamotte peut s'unir à l'eau pour former un hydrate : $C^{10}H^{16}.2H^2O$, qui paraît identique avec celui que l'essence de térébenthine forme dans les mêmes conditions.

Essai. — L'essence de bergamotte doit être limpide, mobile, neutre, verdâtre ou verte. Elle est parfois falsifiée par des essences d'autres aurantiées, ou par de l'essence de térébenthine, qui rendent son odeur moins agréable et diminuent sa solubilité dans l'alcool. 10 gouttes d'essence, additionnées de 5 gouttes d'alcool à 90 %, donnent une solution limpide; un trouble serait un indice d'essence d'oranger doux ou de térébenthine; enfin, l'essence de bergamotte donne une liqueur claire avec la solution d'hydrate potassique, ce qui n'est pas le cas pour les essences des autres aurantiées.

Usages. — L'essence de bergamotte sert surtout à la parfumerie.

Essence d'oranges amères.*Oleum corticis Aurantii amari.*

Cette essence est obtenue, par expression, de l'écorce des oranges amères. L'oranger amer ou bigaradier est le *Citrus vulgaris*, Risso. (*Citrus Aurantium*, *æ. amara* L.; *Citrus Bigaradia*, Duhamel.) L'essence retirée par la distillation à la vapeur d'eau n'a que peu de valeur.

Cette essence est jaunâtre verdâtre et possède une odeur agréable; sa pes. spéc. est de 0,85—0,86 à 15°; elle se dissout dans environ 10 p. d'alcool à 90 %. Elle renferme un terpène : $C^{10}H^{16}$, bouillant à 178°.

Essence de Portugal, *Oleum Aurantium dulcium*. Essence d'écorces d'oranges douces. Elle est jaunâtre, d'odeur agréable. Pes. spéc. 0,86—0,87 à 15°; elle est soluble dans environ 10 p. d'alcool à 90 %.

Essence de fleurs d'oranger.

Essence de Néroli, essence de Naphé.

Oleum florum Aurantii, oleum Neroli, oleum florum Naphæ.

Cette essence est retirée, par distillation à la vapeur, des fleurs fraîches du *Citrus vulgaris*, qui n'en renferment guère que 0,01—0,015 %. Les fleurs du *Citrus Aurantium* fournissent une essence analogue, l'essence de Néroli bigarade.

L'essence de Néroli fraîchement préparée est incolore, mobile, d'une odeur agréable de fleurs d'orangers, d'une saveur épicée. Par la conservation, elle devient jaune, puis rougeâtre, puis brunâtre. Pes. spéc. 0,86—0,88 à 15°. Elle se dissout dans 1—2 p. d'alcool à 90 %; une plus grande quantité d'alcool trouble l'essence en en séparant un stéaroptène. Lorsqu'on fait arriver à la surface de l'essence, 1 vol. d'alcool et que l'on incline lentement le liquide en différents sens, il montre une belle fluorescence violette. L'essence de Néroli se compose surtout d'un terpène : $C^{10}H^{16}$, distillant entre 185° et 195°. Elle renferme, en outre, environ 1 % d'un stéaroptène incolore, difficilement soluble dans l'alcool, de la formule : C^nH^{2n} — camphre de Néroli —.

Préparation. — L'essence de Néroli se prépare surtout à Grasse, à Nice, à Cannes. La distillation s'opère dans de petits alambics de cuivre; le liquide distillé se sépare en deux couches : la couche supérieure est l'essence, la couche inférieure constitue l'eau de fleurs d'oranger du commerce — *Aqua florum Aurantii, aqua Naphæ*, eau de Naphé —. Cette eau doit être neutre ou très faiblement acide au papier réactif; elle ne doit pas filer et ne doit pas renfermer de métaux. L'eau de fleurs d'oranger véritable se colore en rouge par l'acide nitrique.

Lorsqu'on prépare cette eau dans les laboratoires, on doit, avant d'ajouter les fleurs, faire bouillir l'eau de la cucurbitte avec un peu d'eau de chaux. La chaux débarrasse l'eau de toute trace d'ammoniaque et d'anhydride carbonique et neutralise l'acidité que possèdent souvent les fleurs fraîches.

Essence de romarin.*Oleum Rosmarini æthereum.*

Elle existe pour environ 1 % dans les fleurs et les feuilles du *Rosmarinus officinalis*, labiée du midi de l'Europe. C'est un liquide jaune verdâtre, d'une odeur camphrée, d'une saveur amère, soluble dans 1—1,5 p. d'alcool à 90 %; cette propriété permet de reconnaître sa falsification par l'essence de térébenthine. Pes. spéc. 0,885—0,895 à 15°. Elle donne une solution limpide lorsqu'on l'additionne de 1 vol. de sulfure de carbone; une plus grande quantité de ce dissolvant donne une liqueur trouble. L'essence de romarin renferme environ 80 % d'un terpène lévogyre : $C^{10}H^{16}$. Elle contient de plus un stéaroptène, possédant la formule du camphre des laurinéés : $C^{10}H^{16}O$

— camphre de romarin —; enfin, elle renferme aussi 4—5 % de bornéol : $C^{10}H^{18}O$ (Bruylants).

Essai. — L'essence de romarin doit donner une solution limpide avec 1,5 p. d'alcool à 90 %, et avec 1 vol. de sulfure de carbone; elle ne doit pas fulminer par l'iode.

Usages. — L'essence de romarin constitue un excitant et un stimulant violent. A l'intérieur, à la dose de 2—3—4 gouttes, deux à trois fois par jour; dose maxima : 10 gouttes. En 1 jour, 40 gouttes. A la dose de 20 g., elle peut produire la mort. A l'extérieur, elle s'emploie en liniments.

Essence de lavande.

Oleum Lavandulae aetherium.

Elle est retirée, par distillation à la vapeur d'eau, de la *Lavandula vera* (*Lavandula officinalis*), labiée indigène des régions montagneuses du midi de l'Europe. C'est un liquide incolore, lévogyre, d'une odeur agréable, d'une saveur épicée, amère, qui possède généralement une faible réaction acide, par suite de la présence d'un peu d'acide acétique. Pes. spéc. 0,885—0,895. L'essence de lavande se dissout en toute proportion dans l'alcool et l'acide acétique à 90 %. Elle se compose d'un hydrocarbure : $C^{10}H^{16}$, et d'un stéaroptène : $C^{10}H^{16}O$ — camphre de lavande —, qui paraît identique avec le camphre des laurinéés, et qui s'y trouve en quantités variables suivant l'origine de la plante. Elle renferme aussi du bornéol : $C^{10}H^{18}O$ (Bruylants). L'essence de lavande détonne avec l'iode.

Essai. — L'essence d'aspic se reconnaît à l'odeur; l'alcool, par le tannin; les essences de conifères, par la solubilité incomplète dans l'alcool à 90 %.

Essence d'aspic, *Oleum Lavandulae Spicae*. Elle est retirée de la *Lavandula Spica*. Elle est incolore ou jaunâtre verdâtre et possède une pes. spéc. de 0,910 à 15°; son odeur est camphrée, térébenthineuse, beaucoup moins agréable que celle de l'essence précédente. Elle se mélange en toute proportion à l'alcool à 90 %; cette propriété permet de reconnaître sa falsification par l'essence de térébenthine. Sa constitution est analogue à celle de l'essence de lavande.

L'essence d'aspic est employée à l'extérieur en liniments; elle est aussi usitée en médecine vétérinaire et dans les arts.

Essence de marjolaine, *Oleum Majoranae aetherium*. Cette essence est retirée de l'*Origanum Majorana*. Elle est jaunâtre ou verdâtre, mobile, dextrogyre. Pes. spéc. 0,895—0,910 à 15°. Elle est soluble dans 1 p. d'alcool à 90 %, et se compose en grande partie d'un terpène : $C^{10}H^{16}$, qui ne fournit de composé cristallin, ni avec l'eau, ni avec l'acide chlorhydrique. Suivant Bruylants, elle contient, en outre, un mélange de camphre de Bornéo et de camphre des laurinéés.

Essence d'hysope, *Oleum Hyssopi aetherium*. Elle est retirée de l'*Hyssopus officinalis*. Elle est verdâtre, mobile. Pes. spéc. 0,880 à 18°. Elle se dissout dans 5 p. d'alcool à 90 %; elle renferme un terpène : $C^{10}H^{16}$, et un composé oxygéné : $C^{10}H^{16}O$.

Essence de sarriette. Elle est retirée de la *Satureia hortensis*. Pes. spéc. 0,867 à 15°. Elle réclame pour se dissoudre un peu plus de 10 p. d'alcool à 90°.

La *Satureia montana* contient une essence d'une pes. spéc. de 0,839 à 17°, qui renferme, outre des terpènes, 30—40 % de carvacrol.

Essence d'origan. Elle est retirée de l'*Origanum vulgare*. Elle est incolore ou jaunâtre, mobile, lévogyre. Pes. spéc. 0,892 à 16,5°; elle se dissout dans un égal volume d'alcool à 90°. Elle renferme des terpènes distillant à 161—162°; une combinaison oxygénée et des traces de composés de nature phénolique, que le chlorure ferrique colore partiellement en vert, partiellement en violet.

Essence d'origan de Crète, *Oleum Origani cretici athereum*. On la retire de différents origans du Midi (*O. hirtum*, *O. creticum*). Elle est jaune rougeâtre, lévogyre, peu mobile et possède une odeur épicée. Pes. spéc. 0,951 à 15°. Elle se dissout en toutes proportions dans l'alcool à 90°. Elle renferme des terpènes : $C^{10}H^{16}$, entrant en ébullition à 172—176°, des quantités très variables (10—80 %) de carvacrol : $C^{10}H^{14}O$, et un peu de phénol colorant le chlorure ferrique en violet.

Essence de serpolet.

Oleum Serpylli athereum.

Elle est retirée du *Thymus Serpyllum*. Liquide mobile, incolore ou jaunâtre, lévogyre, soluble en toutes proportions dans l'alcool à 90°. Pes. spéc. 0,869 à 13°. Elle renferme des terpènes, un phénol colorant le chlorure ferrique en violet, et 1 % de thymol et de carvacrol. Elle commence à distiller à 180°; son point d'ébullition s'élève lentement jusque 350°.

Essence de copahu.

Oleum balsami Copaivæ athereum.

On la retire, par distillation à la vapeur, du baume de copahu qui en renferme 40—60 %. Elle est incolore ou jaunâtre, mobile, fortement lévogyre, d'une odeur et d'une saveur aromatiques particulières. Pes. spéc. 0,88—0,91. Elle ne se dissout que dans 25 p. d'alcool à 90°, mais elle est soluble en toute proportion dans l'éther et le sulfure de carbone. Elle se compose presque entièrement d'un terpène : $C^{15}H^{24}$ (sesquiterpène), entrant en ébullition entre 250 et 260° et qui forme avec l'acide chlorhydrique un composé cristallisable : $C^{15}H^{14} + 3HCl$.

On retire du baume de gurjun une essence très semblable à l'essence de copahu, dont la pes. spéc. est de 0,91—0,92, à 15°, et qui renferme également un terpène : $C^{15}H^{24}$. Cette essence se colore en rouge sous l'influence des acides minéraux concentrés, notamment par un mélange d'acides sulfurique et nitrique.

Essence de cubèbe.

Oleum Cubebæ athereum.

Elle est fournie par les fruits du *Piper Cubeba*; elle est incolore ou verdâtre pâle, lévogyre, d'une pes. spéc. de 0,915—0,929 à 15°. Elle

possède une odeur aromatique, une saveur camphrée, non amère; elle est soluble dans 27 p. d'alcool à 90 %. Elle se compose d'hydrocarbures de la formule : $C^{15}H^{24}$ (E. Schmidt). On peut la fractionner en 2 parties, dont l'une distille vers 210°, et l'autre vers 280°. L'essence de cubèbe forme avec l'acide chlorhydrique un composé cristallin. Lorsqu'on refroidit fortement une essence de cubèbe ancienne, il se sépare des cristaux d'un camphre : $C^{15}H^{24} \cdot H^2O$.

Essence de macis, *Oleum Macidis athereum*. Elle est retirée par distillation du macis, c'est-à-dire de l'arille qui entoure le fruit du muscadier (*Myristica moschata*). Cette essence est incolore ou jaunâtre, un peu épaisse, dextrogyre, d'une saveur aromatique, agréable; elle se dissout dans 5—6 p. d'alcool à 90 % et dans 1 vol. de sulfure de carbone; une plus grande quantité de ce dernier liquide donne une solution trouble. Pes. spécif. 0,92—0,93. Elle est composée en grande partie d'un mélange de terpènes de la formule : $C^{16}H^{16}$; l'un d'eux, le macène, entre en ébullition à 160°. Elle renferme de plus un composé oxygéné : $C^{16}H^{16}O$, qui paraît identique avec le myristicol.

Essence de muscade, *Oleum Myristicæ athereum*, *Oleum nucistæ athereum*. — On la retire ordinairement du fruit, à l'état frais, du muscadier. Elle est incolore ou jaunâtre, mobile, dextrogyre, d'une odeur de muscade. Pes. spécif. 0,92—0,93. Elle renferme environ 70 % d'un terpène : $C^{10}H^{16}$, bouillant à 163—164°; 15 % environ d'un autre terpène de même formule, entrant en ébullition entre 173 et 179° et une petite quantité de cymol : $C^{10}H^{14}$. Outre les hydrocarbures, on y a rencontré les composés oxygénés suivants : myristicol : $C^{10}H^{16}O$, liquide oléagineux, bouillant à 212—218°; des combinaisons de la formule : $(C^{10}H^{13}O^2)^n$, bouillant entre 260° et 290°; enfin, une résine : $C^{10}H^{36}O^3$, qui ne se volatilise pas encore à 300°. Les déshydratants transforment le myristicol en cymol : $C^{10}H^{14}$. Le stéaroptène, qui se sépare à la longue de l'essence de muscade (myristine), se compose d'acide myristique : $C^{14}H^{28}O^2$.

Essence de calamus, *Oleum Calami athereum*. On l'obtient à la vapeur les rhizomes desséchés de l'*Acorus Calamus*. Elle est jaune ou brunâtre, assez épaisse, dextrogyre, d'une odeur aromatique, d'une saveur épicée. Pes. spéc. 0,93—0,94 à 15°. Elle se dissout en toute proportion dans l'alcool à 90 %; elle distille à partir de 140° jusque 280°. Elle renferme un terpène : $C^{10}H^{16}$, bouillant à 158° et d'autres hydrocarbures de même formule, bouillant à une température supérieure. Entre 250° et 255°, passe un liquide bleuâtre, peu soluble dans l'alcool : $(C^{10}H^{16})^n$. L'essence de calamus contient en outre des quantités variables de combinaisons oxygénées.

Essence de succin, *Oleum succini athereum*. — On l'obtient par distillation sèche du succin. C'est un liquide épais, brunâtre, d'une odeur désagréable. Elle renferme des terpènes, de la résine, de petites quantités d'acides acétique, butyrique, succinique et peut-être valérianique et capronique.

L'essence de succin rectifiée est obtenue de la même façon que l'essence de térébenthine rectifiée. Elle est jaunâtre pâle, mobile; sa pes. spéc. flotte entre 0,86 et 0,89; elle est soluble dans 10—12 p. d'alcool à 90 %. Elle commence à distiller à 120°, et la température s'élève graduellement jusque 300° sans rester jamais stationnaire pendant un certain temps. Cette essence renferme un mélange de terpènes : $(C^{10}H^{16})^n$. Lorsqu'on traite 1 p. d'essence de succin par 3 p. d'acide nitrique à 1,23 pes. spéc., il se forme une résine rouge, qui, à cause de son odeur musquée, a reçu le nom de musc artificiel.

Beaucoup d'autres essences renferment encore des terpènes de la formule $C^{10}H^{16}$ ou $(C^{10}H^{16})^n$; ce sont notamment les suivantes :

Essence d'ache, *Oleum Apii graveolentis*. Pes. spéc. 0,876 à 15°; soluble dans 6 p. d'alcool à 90 %.

Essence d'*Enanthe Phellandrium*. Pes. spéc. 0,893 à 17°; soluble dans 6 p. d'alcool à 90 %.

Essence d'*Imperatoria Ostruthium*. Pes. spéc. 0,91.

Essence de *Levisticum officinale*. Pes. spéc. 0,896 à 15°.

Essence d'*Imula Helenium*. Pes. spéc. 0,91 à 15°. Elle n'est pas entièrement soluble dans 10 p. d'alcool à 90 %.

II. Essences oxygénées.

Les essences oxygénées renferment, comme les précédentes, des terpènes : $C^{10}H^{16}$ ou $(C^{10}H^{16})^n$; mais leur constituant le plus important est une combinaison oxygénée qui, par refroidissement, se sépare souvent sous forme d'un stéaroptène ou camphre, ou qui, d'autres fois aussi, reste liquide dans les mêmes conditions. Ces combinaisons oxygénées sont des produits d'oxydation ou des hydrates des terpènes.

Les essences oxygénées possèdent une pes. spéc. plus considérable et un point d'ébullition plus élevé que les terpènes; leur pouvoir rotatoire est plus faible. En général, l'iode a peu d'action sur elles; elles se dissolvent mieux que les terpènes dans l'alcool à 90 %.

Essence d'anis.

Oleum Anisi æthereum.

On la retire, par distillation, des graines du *Pimpinella Anisum*. Elle est incolore ou jaune paille, un peu épaisse, faiblement lévogyre; elle possède l'odeur de l'anis et une saveur douce. Pes. spéc. 0,975—0,985 à 15°. Elle se dissout en toute proportion dans l'alcool à 90 %. Elle se solidifie généralement à la température de 9° et ne redevient liquide que vers 18—20°. Elle ne détonne pas avec l'iode.

L'essence d'anis renferme 80—90 % d'anéthol solide : $C^{10}H^{12}O$, et 10—20 % d'un mélange d'anéthol liquide, avec un terpène : $C^{10}H^{16}$. On peut obtenir l'anéthol solide, en pressant entre des feuilles de papier à filtrer la partie de l'essence qui cristallise à 0°, et en faisant recristalliser cette masse solide de l'alcool bouillant; on rectifie ensuite en recueillant les produits qui passent entre 230 et 234°. L'anéthol constitue des cristaux blancs, brillants, d'une odeur d'anis, qui entrent en fusion à 21° et en ébullition à 232°. Pes. spéc. 1,044 à 12°. Il est soluble dans l'alcool et l'éther, mais presque insoluble dans l'eau. A la longue, il se liquéfie et finit par ne plus se solidifier, même au-dessous de 0°. L'anéthol doit être considéré comme l'éther méthylique de l'allylphénol ou comme de l'anisol dans lequel un atome d'hydrogène serait remplacé par le groupe allylique : C^3H^5 :

du fenouil; elle se dissout dans 1—2 p. d'alcool à 90 %_o. Sa pes. spéc. est de 0,975.

Comme les précédentes, elle renferme de l'anéthol, mais en quantité moins considérable; c'est pour cette raison qu'elle se solidifie à une température plus basse; en revanche, elle renferme d'assez grandes quantités d'un terpène dextrogyre: $C^{10}H^{16}$, qui lui communique son pouvoir rotatoire.

Essence d'estragon. Elle est retirée des feuilles de l'*Artemisia Dracunculus*, et se compose d'un mélange d'anéthol et de terpène de la formule: $C^{10}H^{16}$. Pes. spéc. 0,936.

Essence de persil, *Oleum Petroselinii aethereum*. L'essence retirée, par distillation à la vapeur, des graines du *Petroselinum sativum* est incolore ou jaune verdâtre, assez épaisse; elle possède l'odeur et la saveur particulière du persil; sa pes. spéc. est très variable, suivant les quantités de stéaroptène qu'elle contient; elle est comprise entre 0,950 et 1,050. Elle renferme un terpène lévogyre bouillant entre 160° et 164° et le camphre de persil: $C^{12}H^{14}O^1$. Le camphre de persil cristallise en aiguilles satinées dont la longueur atteint souvent plusieurs pouces; il entre en fusion à 30° et en ébullition vers 300°. Pes. spéc. 1,015. Il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans l'alcool, l'éther et les essences. L'acide nitrique le transforme en acide oxalique.

Apiol.

Apiohum.

Préparation. — (Joret et Homolle.) On épuise par l'alcool, la graine du persil pulvérisée, puis on décolore le liquide par le charbon animal purifié et on le soumet à la distillation pour en retirer les $\frac{3}{4}$ de l'alcool. Le résidu, repris par l'éther ou le chloroforme, est soumis à une nouvelle distillation, qui élimine le dissolvant; le second résidu est mélangé avec le $\frac{1}{8}$ de son poids de litharge. Après 48 heures, on filtre à travers le charbon animal.

Propriétés. — Le produit ainsi obtenu est un liquide oléagineux, d'un jaune ambré; il laisse sur le papier une tache qui ne disparaît pas par la chaleur; son odeur est spéciale, tenace; elle rappelle un peu celle de la graine de persil pulvérisée, mais diffère de celle de l'huile essentielle de cette graine. Sa saveur est piquante et âcre. Sa densité est de 1,078 à 12°. À —12°, l'apiol se trouble légèrement sans se solidifier, reprend sa transparence à mesure que la température s'élève et se décompose vers 220°. Il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans l'alcool, dans l'acide acétique, et, en toute proportion, dans l'éther et le chloroforme. Il donne avec l'acide sulfurique concentré un mélange rouge qui se solidifie; l'acide nitrique le transforme en une masse résinoïde; il s'émulsionne dans les alcalis. L'apiol est un mélange de différentes substances; il participe en même temps des propriétés des essences et des huiles grasses.

Usages. — À la dose de 0,5—1 g., l'apiol produit une excitation cérébrale analogue à celle du café; à la dose de 2—4 g., il donne lieu aux effets accessoires de la quinine: ivresse, éblouissements, bourdonnements d'oreilles, douleurs de tête dans la région du front; exceptionnellement aussi, il provoque les vomissements, la colique, la diarrhée. Il a été préconisé comme succédané de la quinine. Il

paraît sans action sur les fièvres quartes; de plus, les récidives sont plus fréquentes qu'avec la quinine et se traitent beaucoup mieux par ce dernier alcaloïde. L'apiol a été également employé pour favoriser ou faire apparaître la menstruation.

La pharmacopée belge de 1885 a adopté l'apiol.

Essence de carvi, *Oleum Carvi æthereum*. On la retire des graines du *Carum Carvi*. Elle est incolore, mobile, dextrogyre. Pes. spéc. 0,91—0,93 à 15°. elle possède une odeur et une saveur particulières et se dissout en toute proportion dans l'alcool à 90 %. L'essence de carvi se compose d'environ 30 % d'un terpène, le carvène : $C^{10}H^{16}$, bouillant vers 175°, formant avec le brome un tétrabromure et de 65—70 % de carvol : $C^{10}H^{14}O$; c'est ce dernier surtout qui donne à l'essence son odeur particulière.

Essence d'aneth. On la retire des semences de l'*Anethum graveolens*; elle est jaunâtre, pâle, mobile et se dissout dans $\frac{1}{2}$ p. d'alcool à 90 %. L'essence d'aneth renferme environ 10 % d'un terpène : $C^{10}H^{16}$, bouillant à 155—160°; 60 % d'un terpène de même formule, bouillant à 170—175°, identique avec le carvène, le citrène l'hespéridène, etc. (Wallach) et formant comme ces derniers un tétrabromure. Il contient en outre 30 % de carvol : $C^{10}H^{14}O$.

Essence de menthe crépue.

Oleum Menthae crispæ æthereum.

Elle est retirée de la *Mentha aquatica* et de ses variétés. L'essence de menthe constitue un liquide jaunâtre pâle, mobile, fortement lévogyre, possédant une odeur particulière. Sa pes. spéc. est variable; elle est généralement de 0,92—0,94 à 15°. L'essence de menthe crépue est soluble en toute proportion dans l'alcool à 90 %. Elle renferme environ 30 % d'un carvol : $C^{10}H^{14}O$, qui ne diffère de celui du carvi qu'en ce qu'il est lévogyre. L'essence de menthe crépue renferme, en outre, des terpènes bouillant entre 168° et 171° (Beyer).

On cultive à Mitcham, près de Londres et dans l'état de New-York, la *Mentha viridis*, qui fournit une essence très semblable à la précédente, et qui, comme elle, renferme du carvol lévogyre.

Essence de thym.

Oleum Thymi æthereum.

Elle est retirée du *Thymus vulgaris*. C'est un liquide incolore, mobile, faiblement lévogyre, d'une odeur particulière, agréable, d'une saveur camphrée, pes. spéc. 0,87—0,89 à 15°. Elle se dissout dans 1—1 $\frac{1}{2}$ fois son vol. d'alcool à 90 %. Elle renferme parfois jusque la moitié de son poids de thymol : $C^{10}H^{14}O$, et un mélange de cymol : $C^{10}H^{14}$, avec un terpène $C^{10}H^{16}$ (thymène), entrant en ébullition à 165°. L'essence de thym sert à la préparation du thymol. Une essence pauvre en thymol, ou dont on a extrait ce composé, possède une pes. spéc. trop faible et ne cède presque rien à la solution de soude caustique.

On agite 1 c.c. d'essence avec 5—6 c.c. d'eau et l'on filtre à travers un filtre mouillé; le liquide filtré, traité par 1 goutte de solution de chlorure ferrique ne doit pas se colorer en bleu — absence de phénol—.

Essence de girofles.

Oleum Caryophyllorum aethereum.

Elle est retirée des boutons du giroflier (*Caryophyllus aromaticus*). C'est un liquide jaunâtre à l'état frais, mais qui ne tarde pas à se foncer en couleur, jusqu'à devenir brunâtre.

L'essence de girofles est épaisse, optiquement inactive, elle possède l'odeur et la saveur des girofles; sa pes. spéc. est de 1,045—1,065; elle entre en ébullition à 253° environ; elle est soluble en toute proportion dans l'alcool, elle donne une solution trouble avec le sulfure de carbone. L'essence de girofles se compose principalement d'eugénol : $C^{10}H^{12}O^2$, auquel sont mélangées des quantités variables d'un terpène de la formule $C^{15}H^{24}$; lorsqu'on distille l'essence à la vapeur d'eau, le terpène presque pur passe tout d'abord.

Pour retirer l'eugénol, on agite l'essence de girofles avec une solution concentrée de potasse, puis on dilue au moyen d'eau; la liqueur se sépare en deux couches; l'inférieure renferme l'eugénol combiné à la potasse; on la sépare, on la traite par l'acide chlorhydrique qui isole l'eugénol. Celui-ci est desséché sur le chlorure calcique, puis rectifié dans un courant d'hydrogène ou d'anhydride carbonique.

L'eugénol : $C^{10}H^{12}O^2$ (acide eugénique, acide caryophyllique) est un liquide incolore, réfringent, possédant l'odeur et la saveur de l'essence; sa pes. spéc. est de 1,041—1,060 à 18°, il entre en ébullition à 247,5°; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique et la potasse; on doit le considérer comme un phénol dérivé de l'anéthol :



L'eugénol, en raison de sa nature de phénol, joue le rôle d'un acide monobasique faible; il donne, avec les bases, des sels dont quelques-uns sont cristallins, et qui, en solution dans l'eau, sont colorés en violet bleu par le chlorure ferrique.

L'essence de girofles est colorée en bleu foncé par une petite quantité d'acide sulfurique concentré, et en rouge pourpre par une plus grande quantité du même acide. Les vapeurs de brome donnent une coloration bleue ou violette, lorsqu'on les fait arriver au contact d'un peu d'essence de girofles étendue, en couche mince, sur les parois d'un tube à réaction. L'acide nitrique bouillant transforme l'eugénol en acide oxalique et en une résine brune. Le permanganate

potassique, en réagissant sur l'eugénol en solution alcaline, donne de la vanilline; enfin, lorsqu'on fond l'eugénol avec de l'hydrate potassique, il donne de l'acide protocatéchique.

Essai. — L'essence de girofles doit posséder les propriétés que nous avons énumérées ci-dessus; elle doit se dissoudre facilement dans l'alcool à 90 %; une addition d'essence de térébenthine diminuerait sa pes. spéc. ainsi que sa solubilité dans l'alcool. Elle se dissout également dans 2—3 vol. d'alcool à 60 %. L'eau bouillante avec laquelle on a agité l'essence de girofles ne doit pas avoir pris de réaction acide et ne doit pas se colorer en violet ou en vert par une goutte de chlorure ferrique dilué. Au contraire, la solution alcoolique de l'essence de girofles donne une coloration bleue avec le chlorure ferrique très dilué.

Usages. — On donne rarement l'essence de girofles à l'intérieur à la dose de 1—3 —5 gouttes comme excitant et stomachique. On ne l'emploie guère qu'à l'extérieur comme aromate et contre les douleurs produites par la carie des dents.

L'essence de piment retirée des fruits de l'*Eugenia pimenta*, possède une composition analogue à celle de l'essence de girofles; elle contient aussi beaucoup d'eugénol.

L'essence retirée des feuilles et des boutons du canellier de Chine, contient également une forte proportion d'eugénol.

Essence de coriandre, *Oleum Coriandri æthereum*. Elle est retirée des fruits du *Coriandrum sativum*. Elle est incolore ou jaunâtre, liquide, lévogyre, d'une pes. spéc. de 0,857—0,871. Elle se dissout en toute proportion dans l'alcool à 90 %. Elle possède la composition exprimée par la formule: $C^{10}H^{18}O$. Lorsqu'on la soumet à la distillation, il passe à 165—170° un liquide $C^{20}H^{34}O$, dont la composition représente deux molécules de $C^{10}H^{18}O$, ayant perdu une molécule d'eau; à 190—196°, passe le composé $C^{10}H^{18}O$. Lorsqu'on oxyde l'essence de coriandre par le permanganate potassique, elle fournit d'abord une acétone $C^{10}H^{16}O$, puis elle se décompose en anhydride carbonique, acide acétique, etc.

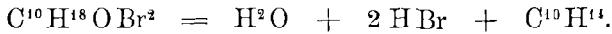
Essence de cajeput.

Oleum Cajeputi æthereum.

Elle est retirée de *Melaleuca Leucadendron*. Cette essence est incolore ou jaunâtre, lorsqu'elle est pure; mais dans le commerce, elle est généralement verdâtre; cette coloration est produite par un peu de cuivre qu'elle a enlevé aux appareils distillatoires au moyen desquels on l'a rectifiée; il suffit d'une goutte d'acide chlorhydrique pour rendre l'essence incolore. Par la distillation avec l'eau, on obtient l'essence incolore et entièrement privée de cuivre. L'essence de cajeput possède une odeur particulière, rappelant le camphre, le romarin et la menthe. Sa pes. spéc. est de 0,915—0,930 à 15°. Elle se dissout en toute proportion dans l'alcool à 90 %, mais elle donne une solution trouble avec le sulfure de carbone.

L'essence de cajeput se compose en grande partie de cajeputol: $C^{10}H^{18}O$, liquide entrant en ébullition à 174°, et qui donne

facilement un dibromure : $C^{10}H^{18}OBr^2$; celui-ci, lorsqu'on le chauffe avec de l'eau, donne du cymol :



Par des distillations répétées avec l'anhydride phosphorique, le cajeputol se transforme en cajeputéne : $C^{10}H^{16}$, terpène d'une odeur de jacinthe. Indépendamment du cajeputol, l'essence de cajeput renferme encore un terpène : $C^{10}H^{16}$, qui donne facilement des cristaux d'un hydrate : $C^{10}H^{16} + 3H^2O$.

Le brome épaisit l'essence de cajeput, en la colorant en un vert magnifique.

Essai. — On peut déceler le cuivre en ajoutant à l'essence 1 goutte d'acide chlorhydrique, un peu d'alcool et de solution de ferrocyanure potassique; il se dépose après un certain temps du ferrocyanure cuivrique, rouge brun.

L'essence de cajeput ne doit pas fulminer avec l'iode — absence d'essences de romarin et de térébenthine —; mélangée à un égal volume d'alcool à 90 %, elle donne une liqueur limpide. Lorsqu'on en fait tomber quelques gouttes dans un tube à réaction à demi rempli d'eau, il ne doit pas se former de zone laiteuse au contact des deux liquides — absence d'alcool —.

Usages. — A l'intérieur, à la dose de 1—10 gouttes, contre les crampes d'estomac, la colique, la goutte, le rhumatisme; enfin, contre le mal de dents.

Essence d'Eucalyptus.

Oleum Eucalypti aethericum.

Elle est retirée de l'*Eucalyptus globulus*; elle est jaunâtre, pâle ou presque incolore, mobile; elle possède une odeur aromatique camphrée; elle est dextrogyre. Sa pes. spéc. est de 0,900—0,925 à 15°; elle se dissout dans 1 p. d'alcool à 90 % (Merck). L'essence d'*Eucalyptus* se compose en grande partie d'eucalyptol : $C^{10}H^{18}O$, entrant en ébullition à 170—173° et probablement identique avec le cajeputol.

Elle renferme en outre des quantités variables d'un terpène facilement oxydable et de composition encore indéterminée.

On ne doit pas confondre l'essence véritable d'*Eucalyptus globulus*, avec une autre essence employée dans les arts sous le nom d'essence australienne d'*Eucalyptus*, et dont la valeur est beaucoup moindre. L'essence australienne possède une odeur térébenthineuse, l'essence véritable, une odeur agréable de rose; l'essence australienne est fortement lévogyre, l'essence véritable est inactive ou faiblement dextrogyre; l'essence australienne est peu soluble dans l'alcool à 90 %; elle détonne avec l'iode; l'essence d'*Eucalyptus globulus* se dissout dans son poids d'alcool à 90 %, elle ne donne pas de réaction avec l'iode; l'essence australienne est colorée en rouge par le sodium, l'essence véritable en jaunâtre. La pes. spéc. de l'essence australienne ne dépasse jamais 0,860—0,870 (Merck).

Essence de menthe poivrée.*Oleum Menthae piperite atherum.*

Cette essence est retirée par distillation des feuilles et des tiges de différentes variétés de menthes, connues sous le nom de *Mentha piperita*. Elle est incolore, ou jaunâtre, ou verdâtre et possède une odeur particulière de menthe, une saveur camphrée, brûlante, qui ne tarde pas à laisser sur la langue une sensation de froid. Sa pes. spéc. est de 0,90—0,92 à 15°; elle se dissout dans 1 p. d'alcool à 90 %. Elle dévie plus ou moins vers la gauche la lumière polarisée.

L'essence de menthe se compose d'une partie liquide renfermant un mélange de terpènes et d'un camphre cristallisable ou menthol : $C^{10}H^{19}.OH$, qui possède probablement seul l'odeur caractéristique de l'essence. Le menthol cristallise souvent spontanément dans les essences de menthe du Japon et de Chine (Essences de Poho); on l'obtient aisément en refroidissant les parties les moins volatiles de l'essence européenne.

Le menthol : $C^{10}H^{19}.OH$, forme des prismes brillants, du système hexagonal, d'une odeur et d'une saveur de menthe. Il entre en fusion à 42° et en ébullition à 212°; il est insoluble dans l'eau, mais il est soluble dans l'alcool et l'éther. Par oxydation au moyen du permanganate, il donnerait 2 acides dont l'un est représenté par la formule : $C^{10}H^{18}O^3$ (Arth). Distillé avec l'anhydride phosphorique, il donne le menthène : $C^{10}H^{18}$, liquide lévogyre, qui entre en ébullition à 165°. Le menthène forme avec le brome un di- et un tétrabromure, qui, lorsqu'on les chauffe, dégagent de l'acide bromhydrique et donnent, respectivement, un terpène : $C^{10}H^{16}$ et le cymol : $C^{10}H^{14}$.

Lorsqu'on traite l'essence de menthe par une petite quantité d'acide sulfurique ou d'hydrate de chloral, renfermant un peu d'acide chlorhydrique, elle se colore en rouge violet. Par très peu d'acide nitrique (1 goutte d'acide à 1,2 pes. spéc. pour 50-70 gouttes d'essence), elle prend une coloration verte ou bleu verdâtre. Lorsqu'on traite 1 goutte d'essence par 1 c.c. d'acide acétique glacial et que l'on chauffe modérément, on obtient une solution d'un bleu intense, qui paraît rouge de sang à la lumière réfléchie.

Essai. — On fait d'abord un *oleosaccharum*, afin d'apprécier l'odeur et la saveur de l'essence, puis on examine sa pes. spéc. et sa solubilité dans l'alcool à 90 %. Ce dernier essai peut renseigner une falsification par les essences de térébenthine ou d'*Eucalyptus*. L'essence de menthe ne doit pas fulminer avec l'iode — absence d'essences de térébenthine, de pin, etc. —. Dans l'expérience par l'acide sulfurique et l'alcool, l'essence de menthe donne une coloration rouge jaune pâle, qui, par l'ébullition, passe au rouge framboise clair. Une coloration rouge foncée pourrait être un indice d'essence de sassafras. Au moyen d'un tube recourbé, on insuffle un léger courant d'air, à la surface de 10 g. d'essence que l'on a introduits dans un tube à réaction assez large. L'essence pure ne paraît subir aucune modification, ou bien elle montre à sa surface un léger trouble qui disparaît rapidement; au contraire, l'essence falsifiée se recouvre souvent d'un nuage blanchâtre, qui s'enfonce dans le liquide en y

formant des stries. Cet essai, indiqué par Roze, décèle l'essence de térébenthine et quelques autres encore.

L'alcool sera décelé par l'essai au tannin.

Usages. — L'essence de menthe est carminative, stomachique et antispasmodique; elle sert comme aromate, en pastilles, en *oleosacchara*, etc.

Essence de menthe pouliot, *Oleum Menthæ Pulegii*. On la retire de la *Mentha Pulegium*; elle possède une pes. spéc. de 0,898 à 15°, et se dissout en toutes proportions dans l'alcool à 90 %; elle paraît renfermer des terpènes de la formule : $C^{10}H^{16}$ et un stéaroptène : $C^{10}H^{16}O$.

Essence de mélisse, *Oleum Melissæ*. Elle est retirée de la *Melissa officinalis*; c'est un liquide mobile, jaunâtre pâle, d'une odeur agréable, analogue à celle du citron. Pes. spéc. 0,879 environ à 15°; elle se dissout en toute proportion dans l'alcool à 90 %; elle renferme des terpènes et une combinaison oxygénée.

Essence de sauge, *Oleum Salviæ*. Elle est retirée de la *Salvia officinalis*; elle est d'un vert jaunâtre et possède une pes. spéc. de 0,89—0,92 à 15°; elle se dissout en toute proportion dans l'alcool à 90 %. Elle renferme des terpènes : $C^{10}H^{16}$, bouillant à 157° et à 167°; un terpène : $C^{15}H^{24}$, bouillant à 260°; enfin, le salviol : $C^{10}H^{16}O$, et un stéaroptène de même formule : $C^{10}H^{16}O$, dont les cristaux monocliniques entrent en fusion à 185°.

Essence de tanaïsie, *Oleum Tanacetii*. Elle est jaunâtre, mobile, possède une odeur repoussante et une saveur amère brûlante; elle renferme environ 1 % d'un terpène : $C^{10}H^{16}$; 70 % d'un composé oxygéné : $C^{10}H^{16}O$, bouillant à 196°, et enfin une combinaison $C^{10}H^{18}O$ qui, par oxydation, donne du camphre des laurinéés.

Essence de semen contra, *Oleum Cinæ*. Elle est retirée des capitules de l'*Artemisia Cina*; elle possède une odeur désagréable et une pes. spéc. de 0,915; elle se compose presque exclusivement d'un liquide : $C^{10}H^{16}O$, bouillant vers 173°, que l'anhydride phosphorique transforme en cymol.

Essence de houblon. On la retire des cônes du *Humulus Lupulus*; elle est jaunâtre, possède une odeur de houblon et une saveur amère. Pes. spéc. 0,91. Elle renferme un terpène : $C^{10}H^{16}$, un liquide oxygéné : $C^{10}H^{18}O$, et un éther valérianique de ce dernier composé.

Essence de sassafras, *Oleum Sassafras*. On la retire du bois de la racine du *Sassafras officinalis*; elle est incolore, mais ne tarde pas à devenir jaunâtre ou rougeâtre; elle est dextrogyre, possède une odeur et une saveur analogue à celle du fenouil et une pes. spéc. de 1,07. Elle se dissout dans 4—5 p. d'alcool. Elle renferme environ 10 % d'un terpène : $C^{10}H^{16}$, bouillant à 156° (safrène), et 90 % d'un stéaroptène cristallin : $C^{10}H^{16}O^2$, bouillant vers 232°.

Essence de roses.

Oleum Rosarum æthereum.

On l'obtient, en Turquie, par distillation des pétales de la *Rosa damascena*. C'est un liquide jaunâtre pâle, épais, faiblement dextrogyre, d'une pes. spéc. de 0,87—0,89 (lorsque la quantité de stéaroptène augmente, la pes. spéc. de l'essence diminue), d'une odeur très agréable. A la température de 11—16° déjà, l'essence de roses

dépose des cristaux aiguillés brillants, irisés; certaines essences indiennes et persanes se solidifient même à la température de 20°. L'essence de roses ne se dissout que dans 100 p. d'alcool à 90 %; elle renferme un stéaroptène non oxygéné: $C^{15}H^{54}$, qui, par oxydation au moyen de l'acide nitrique fumant, donne des acides gras, de l'acide oxalique, de l'acide succinique. Ce stéaroptène paraît ainsi appartenir par exception à la classe des paraffines; il ne possède pas d'odeur; c'est donc à tort que l'on considérerait comme essence de roses de qualité supérieure, celle qui se solidifie à une température élevée. Les quantités de ce stéaroptène varient dans la proportion de 4,25 à 68,1 % (Hanbury). Les essences provenant de Cannes, de Grasset, d'Allemagne, en renferment de 29 à 41 %.

La partie odorante de l'essence de roses est un liquide oxygéné dont la composition n'est pas encore connue.

Essai. — L'essence de roses n'arrive probablement jamais pure dans le commerce; le produit qui sert le plus généralement à la falsification est l'essence retirée, dans l'Inde, de l'*Andropogon Schenanthus*. Cette essence, dont nous parlons ci-dessous, possède une odeur agréable; on augmente encore sa finesse, en l'agitant avec de l'eau renfermant un peu de suc de citron, puis en exposant, pendant 3—4 semaines, le mélange aux rayons du soleil. Comme l'addition d'essence d'*Andropogon* abaisse fortement le point de solidification de l'essence de roses, on admet généralement que celle-ci, pour être de bonne qualité, doit se solidifier à 12,5°; toutefois, l'essence des roses cultivées dans les montagnes des Balkans, se solidifiant à une température plus élevée que l'essence obtenue des roses cultivées dans la plaine, les producteurs mélangent parfois l'essence des montagnes à l'essence d'*Andropogon*, de façon à obtenir un mélange solide à 12,5°. Il est alors impossible de reconnaître la falsification. On ajoute aussi parfois à l'essence de roses du blanc de baleine ou de la paraffine; mais, tandis que le stéaroptène de l'essence se solidifie en aiguilles qui restent en suspension dans toute la masse, les substances que nous avons citées, forment, au fond du liquide, des cristaux plus ou moins opaques. — Pour constater la présence du stéaroptène, la pharmacopée germanique emploie le procédé suivant indiqué par Flückiger; elle dilue 1 p. d'essence au moyen de 5 p. de chloroforme, puis ajoute 20 p. d'alcool, il se forme des cristaux dans le mélange; le liquide alcoolique ne doit pas rougir un papier de tournesol mouillé d'eau — absence d'acide pélargonique (voyez ci-dessous) —. Helm a soumis à cet essai 4 essences de roses, dont 2 provenaient directement d'une grande maison de Constantinople; aucune d'entre elles ne donnait de cristaux; suivant Flückiger, cette absence de cristaux provenait de ce que les essences étaient déjà falsifiées, à Constantinople même, car toutes les essences pures par lui examinées précipitent du stéaroptène, dans les conditions indiquées ci-dessus.

L'essence de géranium fournie surtout par le *Pelargonium roseum* sert aussi à falsifier l'essence de roses; on peut reconnaître cette essence à ce qu'elle renferme toujours de l'acide pélargonique en solution, de sorte qu'un papier de tournesol, mouillé d'alcool, rougit lorsqu'on le plonge dans une essence de roses falsifiée par celle de *Pelargonium*.

Suivant Guibourt, lorsqu'on traite quelques gouttes d'essence par un nombre égal de gouttes d'acide sulfurique concentré, l'essence de roses conserve son odeur; au contraire, les autres essences exhalent une odeur désagréable.

Dans l'essai par l'acide sulfurique et l'alcool, la solution d'essence de roses est brun jaunâtre, limpide, lorsqu'on l'a portée à l'ébullition; au contraire, le mélange d'essences de roses et de *Pelargonium* donne une liqueur trouble, qui,

par l'ébullition, se prend en une masse résinoïde; la solution surnageante est limpide, mais elle se trouble par refroidissement.

Essence de géranium, Essence de pélargonium. Elle est retirée, dans le midi de la France et en Algérie, des fleurs et des feuilles du *Pelargonium roseum* et de quelques autres plantes du même genre (*P. odoratissimum*, *P. capitatum*). Elle est assez semblable à l'essence de roses, dont elle possède l'odeur; elle renferme souvent de l'acide pélargonique libre : $C^9H^{18}O^2$.

Essence d'Andropogon. Elle est aussi connue sous le nom d'essence de géranium de l'Inde. Elle possède l'odeur de l'essence de roses et renferme un liquide $C^{10}H^{18}O$, le géraniol.

L'*Andropogon citratus* fournit l'essence connue sous le nom d'essence de mélisse de l'Inde : *Oleum Melissa indicæ*.

Essence de camomille vulgaire.

Oleum Chamomillæ athereum.

L'essence de camomille vulgaire est retirée, par la distillation, des fleurs de la *Matricaria Chamomilla*. C'est un liquide oléagineux, de couleur bleue, d'une forte odeur de camomille, d'une saveur amère épicée. Sa pes. spéc. est de 0,924 à 15°. Elle se dissout dans 8 p. d'alcool à 90 %; à 0°, elle s'épaissit sans cependant se solidifier entièrement. Exposée à l'action de la lumière et de l'air, elle se colore en vert, puis en brun et enfin se résinifie. D'après les recherches de Kahler, l'essence de camomille renferme une combinaison oxygénée : $C^{10}H^{16}O$, entrant en ébullition entre 150 et 165°, un terpène : $C^{10}H^{16}$, passant à 250°; un liquide épais, coloré en bleu, distillant entre 270 et 300°; enfin, des produits goudronneux qui ne se volatilisent qu'au delà de 300°. La portion colorée en bleu est transformée, par le potassium métallique, en un hydrocarbure : $C^{50}H^{18}$; par l'anhydride phosphorique, elle donne un liquide de la formule : $(C^{10}H^{14})^n$. Le liquide bleu de la camomille (céruleïne, azulène) est identique avec un liquide qui se forme pendant la distillation sèche du Galbanum. Les différentes fractions distillées de l'essence de camomille vulgaire renferment un peu d'acide caprinique : $C^{10}H^{20}O^2$; l'eau distillée qui accompagne l'essence, contient un peu d'acide propionique : $C^5H^6O^2$.

Essence de camomille romaine, *Oleum Chamomilla romana athereum*. Elle est retirée des fleurs de la camomille romaine (*Anthemis nobilis*). C'est une essence brun rougeâtre, d'une pes. spéc. de 0,860 à 22°. Lorsqu'on la soumet à la distillation, elle se fractionne de la façon suivante : Entre 147 et 148°, passent des hydrocarbures et de l'acide isobutyrique. A 177°, de l'angélate isobutylique; à 200°, de l'angélate isoamylique; entre 204 et 215°, l'éther isoamylique de l'acide méthylcrotonique (tiglinique) : $C^8H^7O.O C^8H^{11}$, isomère avec l'angélate isoamylique. Le résidu renferme de l'alcool hexylique : C^6H^5OH , et un alcool (anthémol) de la formule : $C^{10}H^{12}OH$ (Köbig, Kopp).

Essence d'absinthe, *Oleum Absynthii*. Elle est retirée de l'*Artemisia*

Absynthium; cette essence est verdâtre, soluble en toute proportion dans l'alcool à 90 %. Sa pes. spéc. est de 0,904 à 19°; elle renferme un terpène: $C^{10}H^{16}$, bouillant au-dessous de 160°, puis l'absinthol: $C^{10}H^{16}O$, bouillant à 195°; enfin une huile bleue, passant vers 300° et qui est sans doute un polymère de l'absinthol; cette huile, traitée par le chlorure de zinc, donnerait du cymol (Wright).

Essence d'*Heracleum*. Les fruits de l'*Heracleum Sphondylium* fournissent une essence, d'une réaction acide, distillant au-dessous de 175°, qui renferme du butyrate et de l'acétate éthyliques et hexyliques. Entre 190 et 195°, passe de l'alcool octylique; entre 203 et 208°, de l'acétate octylique; entre 210 et 240°, de l'acétate et du capronate octyliques; entre 240 et 270°, du capronate octylique; au delà de cette température, des éthers octyliques, des acides caprinique, laurique et d'autres acides gras.

Essence de valériane.

Oleum Valerianæ æthereum.

L'essence retirée de la racine de la *Valeriana officinalis* fraîchement desséchée est neutre ou faiblement acide; celle qui fournit la racine ancienne, possède une réaction acide. La coloration et l'odeur de l'essence varient également d'après l'âge de la racine employée à la préparation; l'essence préparée de la racine fraîche est presque inodore; ce n'est qu'après avoir subi le contact de l'air, qu'elle acquiert l'odeur désagréable de valériane, en même temps qu'elle s'acidifie. L'essence fraîchement distillée est un peu épaisse; elle est lévogyre et se dissout dans 1 p. d'alcool à 90 %. Sa pes. spéc. est de 0,900—0,960 à 15°.

Suivant Bruylants, l'essence de valériane renferme 1° un terpène: $C^{10}H^{16}$, bouillant vers 157°, qui forme avec l'acide chlorhydrique une combinaison cristalline; 2° un composé liquide: $C^{10}H^{16}O$, bouillant vers 210°, qui, par oxydation, fournit du camphre des Laurinées, des acides formique, acétique et valérianique; 3° des éthers (formique, acétique et valérianique), du camphre de Bornéo: $C^{10}H^{17}.OCHO$, $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$, $C^{10}H^{17}.OC^3H^3O$ passant entre 225°—260°; 4° de l'éther de bornéol: $C^{10}H^{17}.O.C^{10}H^{17}$; 5° un liquide verdâtre, syrupeux, passant à 285—290°; enfin, les portions qui distillent au delà de 300° constituent un liquide oléagineux bleu foncé.

Lorsqu'on dissout 1 p. d'essence de valériane dans 20 p. de sulfure de carbone et que l'on ajoute 1 p. d'acide sulfurique concentré, le mélange se colore en rouge, et, par addition de 1 p. d'acide nitrique à 1,20 pes. spéc., la coloration passe au bleu ou au violet.

Essence d'iris. Elle est retirée de la racine de l'*Iris florentina*. Elle constitue une masse butyreuse, jaune, d'une odeur de violettes, qui entre en fusion à 38—40°; la partie solide de cette masse, le camphre d'iris, se compose d'acide myristique: $C^{14}H^{26}O^2$ (Flückiger). On ne connaît pas encore la composition de la portion liquide, qui seule est odorante.

Essence d'arnica. On retire de la racine de l'*Arnica montana*, une essence d'une pes. spéc. de 0,997 à 15°, qui se compose pour $\frac{1}{5}$ d'un éther isobutyrique du phlorol : $C^8H^9O.C^4H^7O$, et pour $\frac{4}{5}$ de l'éther méthylique de la thymo-hydroquinone.

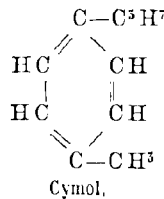
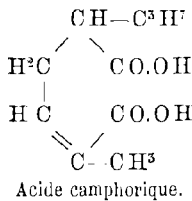
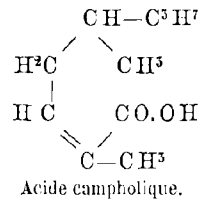
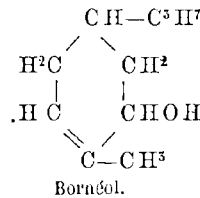
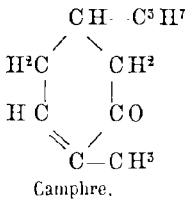
Essences sulfurées.

Ces essences se rencontrent surtout dans la famille des crucifères. Elles se rattachent aux combinaisons allyliques avec lesquelles nous les avons traitées.

CAMPIRES.

On donne ce nom à des substances cristallines, oxygénées, que l'on rencontre mélangées à des essences dont elles sont les produits d'oxydation. Les camphres renferment 10 atomes de carbone et se distinguent par leur odeur caractéristique; ils sont en général plus légers que l'eau dans laquelle ils sont insolubles, mais ils se dissolvent dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique et les essences. Les deux principaux représentants du groupe sont le camphre des Laurinées : $C^{10}H^{16}O$, et le bornéol : $C^{10}H^{18}O$, dont les rapports entre eux sont les mêmes que ceux qui existent entre une acétone et un alcool secondaire. En tout cas, les camphres semblent en étroite relation avec le cymol, qui se produit lorsqu'on fait réagir les déshydratants sur le camphre des Laurinées.

La constitution des camphres n'est pas connue d'une façon certaine. Différentes formules vraisemblables ont été proposées; nous ferons connaître celles de Kékulé, qui expriment les relations des camphres avec le cymol, la formation de l'acide campholique par les alcalis et celle de l'acide camphorique par les oxydants :



I. — Camphre des Laurinées.

Le camphre était connu des Orientaux dès le ^{vi} siècle; c'était une substance rare et précieuse au même degré que le musc, l'ambre et le bois de santal. Marco Polo (^{xiii} et ^{xiv} siècles) mentionne le camphre comme une matière de grande valeur, et se vendant à poids d'or fin; il est probable qu'à l'époque du voyageur vénitien le camphre était connu en Europe, car il est mentionné dans les écrits de S^{te}-Hildegarde. Il semble toutefois que le camphre dont parlent les écrits et les voyageurs du moyen âge fût le camphre de Bornéo.

État naturel. — Le camphre est produit par un arbre indigène de la Chine et du Japon, le *Cinnamomum Camphora* ou *Laurus Camphora*. On le rencontre à l'état cristallin, surtout dans le vieux bois. Dans les jeunes arbres, ainsi que dans les branches et les feuilles, il n'existe qu'à l'état liquide, mélangé d'un terpène : C¹⁰H¹⁶, bouillant à 180°. Le liquide constitué par ce mélange est connu sous le nom d'huile de camphre. Il est probable que la formation du camphre est due à une oxydation graduelle du terpène dont nous venons de parler. Nous avons vu plus haut que les essences de romarin, de lavande et d'autres encore, renferment un stéaroptène de même formule que le camphre des Laurinées et peut-être identique avec lui.

Le camphre des Laurinées se produit lorsqu'on oxyde l'huile de camphre ou le bornéol par l'acide nitrique, par l'oxydation de l'essence de térébenthine dextrogyre au moyen du permanganate potassique, par l'oxydation du cymol, etc. On obtient aussi des composés analogues au camphre des Laurinées en faisant réagir les oxydants sur différentes essences.

Préparation. — Les procédés de préparation du camphre sont très variés et généralement très primitifs. Dans certaines contrées du Japon, on creuse des troncs de camphriers de façon à en former des auges, que l'on revêt extérieurement d'argile et que l'on remplit d'eau; ces auges sont destinées à tenir lieu de cucurbité. On les recouvre d'une planche percée de trous et plus ou moins grossièrement lutée au moyen d'argile; enfin, par dessus la planche dont nous venons de parler, on place des copeaux, des branches et des bûchettes de camphrier; on surmonte le tout de pots en terre. Lorsque l'auge est échauffée, l'eau qu'elle renferme se réduit en vapeur; celle-ci, se dégageant par les ouvertures du crible, traverse les copeaux de camphrier en se chargeant de camphre. Ce dernier se condense dans les pots, non sans qu'il s'en perde de grandes quantités. Lorsque les camphriers sont épuisés dans un certain rayon de la forêt, on transporte les auges à un autre endroit, où l'on recommence les mêmes opérations.

Ailleurs, on fait bouillir les fragments de bois avec de l'eau, dans des vases de fer recouverts de chapiteaux de terre, dont l'ouverture de dégagement est obstruée par de la paille; le camphre se condense dans ce chapiteau. Ailleurs, enfin, l'appareil, un peu plus rationnel, se compose d'un vase de fer, destiné à la production de la vapeur d'eau; ce vase est surmonté d'un tonneau conique dont le fond est percé de trous et qui renferme les copeaux de camphrier; un tube de bambou, placé vers la partie supérieure de l'appareil conduit le camphre dans une cuve de bois contenant de l'eau froide, où il se condense.

Le camphre brut, obtenu de l'une ou de l'autre façon, forme une poudre

grumelleuse, grisâtre, que l'on presse, afin d'en expulser l'eau et l'huile de camphre. Il arrive dans le commerce européen sous cette forme brute, c'est-à-dire renfermant encore plusieurs % de matières étrangères. On le purifie à Paris, à Hambourg, à Londres, en le sublimant avec un peu de charbon, de sable, de fil de fer ou de chaux. Au commencement de la sublimation, on chauffe rapidement à la température de 120°, afin de chasser toute trace d'humidité, puis on porte la température à 204°, et on l'y maintient pendant 24 heures. Le camphre se sublime et se dépose à la partie supérieure du matras, sous forme d'un gâteau concavo-convexe, translucide, du poids de 4—6 kilogrammes, dont la partie médiane est percée d'une ouverture qui répond au col du matras. En Amérique, on reçoit les vapeurs de camphre dans des chambres refroidies; on obtient ainsi une poudre cristalline que l'on agglomère, au moyen d'une presse hydraulique, en gâteaux arrondis de 40 centimètres de diamètre et de 3 centimètres d'épaisseur.

Propriétés. — Lorsqu'il a été obtenu par une sublimation spontanée et lente ou par cristallisation de l'alcool, le camphre des Laurinées forme des cristaux brillants, du système hexagonal, qui s'enfoncent très lentement dans l'eau glacée et possèdent à 12° une pes. spéc. de 0,995. Son odeur et sa saveur sont particulières; on ne peut le pulvériser qu'après l'avoir arrosé d'alcool ou d'éther. Le camphre entre en fusion à 175° et en ébullition à 204°; il est peu soluble dans l'eau (environ 1 : 1200); il lui communique cependant son odeur et sa saveur; il est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone et l'acide acétique, dans les hydrocarbures liquides, dans les huiles et dans les essences.

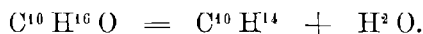
Sa solution alcoolique concentrée est fortement dextrogyre. Le camphre se volatilise rapidement, même à la température ordinaire; lorsqu'on le projette en petits fragments sur l'eau, il s'anime d'un mouvement giratoire qui est dû à cette volatilisation rapide et qui s'arrête lorsqu'on fait arriver une goutte d'huile à la surface du liquide. Lorsqu'on le triture avec de l'hydrate de chloral ou du phénol, on obtient un mélange liquide, sans que le camphre soit modifié.

L'acide sulfurique concentré et froid dissout le camphre; mais, par addition d'eau, celui-ci se précipite sans avoir subi de modification. A chaud, le même acide transforme le camphre en camphorone : $C^9H^{14}O$, et en cymol : $C^{10}H^{14}$, en dégageant de l'anhydride sulfureux. L'acide nitrique concentré ou fumant donne avec le camphre un composé liquide de la formule : $(C^{10}H^{16}O)^2.N^2O^5$, soluble dans l'alcool, mais que l'eau décompose en camphre et en acide nitrique. Lorsqu'on le fait bouillir longtemps avec de l'acide nitrique, le camphre se transforme en acide camphorique : $C^8H^{14}(CO.OH)^2$, et en acide camphoronique : $C^6H^{14}(CO.OH)^3$; par une oxydation ultérieure, au moyen de l'acide chromique, ces acides donnent de l'acide adipique : $C^8H^{10}O^4$.

On obtient l'acide camphorique en faisant bouillir, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, 150 g. de camphre avec 2 litres d'acide nitrique à 1,37 pes. spéc.; on prolonge l'ébullition jusqu'à ce qu'il ne se sépare plus de

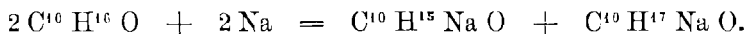
camphre par refroidissement. On évapore ensuite le liquide à siccité et l'on reprend le résidu par l'eau bouillante; par refroidissement, celle-ci laisse déposer des lamelles incolores, inodores, entrant en fusion vers 175°, solubles dans l'eau bouillante et l'alcool, beaucoup moins solubles dans l'eau froide.

Le camphre soumis à la distillation avec le chlorure de zinc fondu se décompose en cymol et en eau :

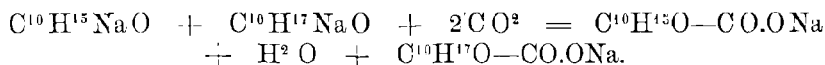


Dans cette réaction, il se forme aussi des produits accessoires : toluol, xylol, mésitylène, etc. Le chlore a peu d'action sur le camphre, le brome le transforme en dibromure : $C^{10}H^{16}Br^2O$, puis en monobromure : $C^{10}H^{15}BrO$. Lorsqu'on chauffe pendant longtemps, au réfrigérant ascendant, 5 p. de camphre avec 1 p. d'iode, puis que l'on distille jusqu'à ce que le thermomètre indique 170°, on obtient comme résidu du carvacrol : $C^{10}H^{14}O$, que l'on peut retirer en traitant ce résidu par la soude caustique, puis en reprécipitant par l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on traite par le sodium métallique une solution, saturée à 90°, de camphre dans le toluol, on obtient un mélange des composés sodiques du camphre des Laurinées et du bornéol :



Chauffés à 100° dans un courant d'anhydride carbonique, ces deux composés se transforment en camphocarbonate et bornéocarbonate de sodium :



Lorsqu'on agite le mélange des deux sels avec de l'eau, le bornéocarbonate se décompose graduellement en précipitant du bornéol : $C^{10}H^{18}O$.

On peut aussi obtenir de petites quantités de bornéol en faisant bouillir le camphre des Laurinées avec une solution alcoolique d'hydrate potassique; dans cette opération, une partie du camphre se résinifie, une autre partie se transforme en acide campholique : $C^{10}H^{18}O^2$.

Lorsqu'on chauffe le camphre avec du zinc en poudre, on obtient du benzol, du toluol, du paraxylol, du pseudocumol et du cymol.

Essai. — Le camphre doit être incolore, translucide, entièrement volatil; il entre en fusion à 175°. Il doit se dissoudre entièrement dans l'alcool — absence de chlorure ammoniac —. Il ne doit pas tomber au fond de l'eau dans laquelle on le projette.

Usages. — On donne le camphre à l'intérieur, à la dose de 0,03—0,06—0,1 g. Il entre dans beaucoup de médicaments externes : liniments, baume opodeldoch, etc.

Monobromure de camphre : $C^{10}H^{15}Br.O$.*Camphora monobromata.*

Préparation. — On obtient le monobromure de camphre en plaçant dans un ballon d'assez grande dimension 30 p. de camphre pulvérisé et en ajoutant peu à peu 32 p. de brome sec; aussitôt que la masse s'est liquéfiée, on la chauffe au bain-marie, jusqu'à ce que tout dégagement d'acide bromhydrique ait cessé; on ajoute alors au contenu du ballon 3 ou 4 p. d'eau, on agite fortement et, après refroidissement, on recueille le produit blanc qui s'est séparé, puis on le sèche et on le fait cristalliser de l'alcool bouillant. Il se forme d'abord du dibromure de camphre : $C^{10}H^{16}OBr^2$, qui, lorsqu'on le chauffe au bain-marie, dégage de l'acide bromhydrique, en se transformant en monobromure :



Le monobromure de camphre forme des cristaux aiguillés, incolores, d'une odeur camphrée, qui entrent en fusion à 76° . Il bout à 274° sans se décomposer; ses dissolvants sont les mêmes que ceux du camphre des Laurinées; toutefois, il est beaucoup moins soluble dans l'alcool froid; il n'est pas décomposé par la solution alcoolique d'hydrate potassique, mais par une longue ébullition avec l'eau, il donne du camphre, de l'acide bromhydrique et du brome. L'oxyde d'argent, en présence du chloroforme, le décompose également. Le nitrate d'argent, ajouté à une solution alcoolique de bromure de camphre, en précipite le camphre.

Ainsi que nous l'avons dit déjà, différentes plantes renferment des combinaisons, soit liquides, soit solides, qui possèdent la même formule que le camphre, et, en grande partie, les mêmes propriétés; elles s'en distinguent d'ordinaire, et parfois uniquement, par leur pouvoir rotatoire : tels sont les camphres de romarin, de lavande, de matricaire, etc.

II. Camphre de Bornéo : $C^{10}H^{18}O$, ou $C^{10}H^{17}.OH$.

Bornéol, camphre de Sunatra.

On le retire du tronc d'une diptérocarpée de Sumatra, le *Dryobalanops aromatica*. Les jeunes tiges de cet arbre renferment un liquide qui est un mélange de bornéol et de bornéène : $C^{10}H^{16}$.

On obtient artificiellement le camphre de Bornéo, en chauffant avec de la potasse alcoolique le camphre des laurinées ou le bornéène. (Voir ci-dessus.)

Suivant Jackson et Menke, on peut obtenir du bornéol en dissolvant 10 p. de camphre des laurinées dans 100 p. d'alcool, et en ajoutant, par portions de 1 p., 4 p. de sodium métallique. Lorsque le sodium a disparu, ce qui demande environ 1 heure, on distille une partie de l'alcool, puis on ajoute de l'eau, qui précipite le bornéol impur. On le lave à l'eau pour le débarrasser de l'hydrate sodique, puis on le fait cristalliser d'une solution alcoolique; cette seule cristallisation suffit pour élever le point de fusion à 197° . On obtiendrait par ce procédé un rendement de 9,5 p. de bornéol.

Inmendorff, au lieu de 4 p. de sodium pour 10 p. de camphre, ajoute parties égales de ces deux substances, et après avoir précipité le bornéol, comme il est

dit ci-dessus, le purifie par cristallisation de l'essence de pétrole, ou par sublimation; le point de fusion a toujours été compris entre 199° et 200°.

Propriétés. — Le camphre de Bornéo ressemble au précédent; il est toutefois un peu moins mou et un peu plus lourd, de sorte que ses cristaux, bien conformés, s'enfoncent dans l'eau à la température de 17°. Il possède aussi une odeur différente qui rappelle celle de l'ambre; il entre en fusion à 198° et en ébullition à 212°; il est aussi moins volatil que le camphre ordinaire. L'acide nitrique à 1,2 pes. spéc. le transforme, à l'ébullition, d'abord en camphre ordinaire, puis en différents produits d'oxydation de celui-ci. L'anhydride phosphorique le transforme en bornéène: $C^{10}H^{16}$. Il paraît être au camphre des laurinéés, ce que serait un alcool secondaire à une acétone; le camphre des laurinéés renfermerait donc le groupe: CO , et le bornéol, le groupe: $CH.OH$.

Camphre de Blumea. On le retire à Canton et dans l'île de Haï-Nan, d'une composée, le *Blumea balsamifera*; il possède la même formule que le bornéol, et une odeur analogue, mais plus forte. Point de fusion: 204°; point d'ébullition, 210°. Ses solutions dévient à gauche la lumière polarisée.

RÉSINES.

Resinæ.

On désigne sous le nom de résines des composés ternaires, peu caractérisés, que l'on rencontre surtout dans le règne végétal, et, généralement, en compagnie d'essences. Les résines sont le résultat de métamorphoses régressives de différentes substances faisant partie de l'organisme végétal; toutefois, on n'est pas d'accord sur la nature des substances que l'on doit considérer comme donnant naissance aux résines. Les uns, notamment les botanistes, admettent que celles-ci peuvent se former aux dépens de la cellulose et de l'amidon, soit directement, soit en passant par l'état intermédiaire de matière tannique, et, dans le fait, certaines résines paraissent dériver du tannin ou de différents glucosides; les autres, les chimistes, considèrent les résines comme étant directement produites par les essences. Les faits qui plaident en faveur de cette opinion sont nombreux: les résines sont presque toujours mélangées de quantités plus ou moins grandes d'essence; par oxydation des essences, on obtient des produits résinoïdes; les hydrocarbures des essences donnent des substances analogues à la colophane lorsqu'on les chauffe avec de la potasse alcoolique; ainsi que l'a montré Hlasiwetz, lorsqu'on traite par l'acide phosphorique anhydre les combinaisons semblables aux aldéhydes de certaines essences (essences d'amandes amères, de rue, d'anis, de giroffes), on obtient des produits que l'on ne peut distinguer des résines naturelles. Enfin, la composition de

beaucoup de résines naturelles semble indiquer une simple oxydation des camphènes; telles sont les résines de la térébenthine, de la résine mastic, de la sandaraque, de l'élémi, du bdellium, etc., dont la formule : $C^{20}H^{30}O^2$, répond à $2C^{10}H^{16} + 3O - H^2O$; les résines de l'oliban, de l'euphorbe, du ladanum, etc., dont la formule : $C^{20}H^{30}O^3$, peut s'exprimer par la suivante : $2C^{10}H^{16} + 4O - H^2O$.

En pharmacie, on donne le nom de résines à des produits naturels complexes renfermant souvent beaucoup d'huile essentielle, plusieurs résines différentes, parfois aussi des acides de la série aromatique : acides benzoïque, cinnamique, abiétique, etc. Lorsque les résines sont accompagnées de beaucoup d'essence, on les nomme souvent térébenthines (térébenthine de Venise, de copahu, etc.); lorsqu'elles renferment des acides benzoïque ou cinnamique, on les appelle baumes (baume de Pérou, de Tolu, etc.).

État naturel. — Les résines se rencontrent sous différentes formes dans le règne végétal; généralement elles se trouvent déposées dans des réservoirs particuliers — canaux résineux —, dont la structure varie avec les différentes plantes; les résines peuvent être aussi déposées dans le bois; parfois, elles existent en si grande quantité qu'elles viennent s'écouler à la surface de l'écorce.

Le règne animal ne fournit que peu de résines : (musc, castoreum); le règne minéral donne des résines fossiles, dont l'origine est toutefois végétale (succin). On a pu produire des résines artificiellement, en faisant réagir la potasse sur les aldéhydes et en soumettant à la distillation sèche des combinaisons organiques riches en carbone.

Extraction. — Certaines résines exsudent spontanément à la surface des tiges; d'ordinaire, cependant, on ne les obtient qu'en pratiquant des incisions dans l'écorce ou le bois des arbres qui les renferment; d'autres fois, lorsque la résine n'existe qu'en petite quantité, on divise les parties des plantes, et on en extrait la résine par l'alcool; on volatilise ensuite ce dissolvant (résines de scammonée, de jalap, etc.).

Propriétés. — Les résines naturelles constituent des masses amorphes, cassantes, d'une cassure conchoïdale, nullement cristalline; elles sont généralement transparentes ou translucides, au moins sur les bords; elles s'électrisent négativement par le frottement. A l'état de pureté absolue, les résines sont incolores, inodores et insipides, mais, par suite de la présence d'essences et d'autres substances étrangères, la plupart des résines naturelles possèdent une odeur, une saveur et une couleur particulières. Leur pes. spéc. est comprise entre 0,9 et 1,2. Lorsqu'on chauffe les résines, elles entrent en fusion ou du moins elles se ramollissent; elles brûlent à l'air avec une flamme éclairante, fuligineuse; elles ne sont pas volatiles. Lorsqu'on les soumet à la distillation sèche, elles se décomposent en donnant des produits gazeux, brûlant avec une flamme éclairante, et des produits

liquides plus ou moins épais ou de nature goudronneuse. Certaines résines, notamment celles des ombellifères, donnent en outre de l'ombelliféronne. Les résines sont insolubles dans l'eau, mais elles se ramollissent dans l'eau bouillante; la plupart d'entre elles se dissolvent dans l'alcool froid; d'autres ne se dissolvent que dans l'alcool bouillant; quelques-unes, enfin, sont totalement insolubles dans ce réactif. L'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, le benzol, l'essence de térébenthine, d'autres essences et quelques huiles grasses sont aussi des dissolvants des résines.

En général, les résines sont riches en carbone et pauvres en oxygène; la plupart d'entre elles se comportent comme des acides faibles ou des anhydrides, et leurs solutions alcooliques rougissent le tournesol; les résines forment avec les bases des résinates, qui sont solubles dans l'eau, si la base est alcaline; les résinates alcalins moussent avec l'eau; pour cette raison, on leur a donné le nom de savons résineux. Les acides minéraux en séparent les résines, mais le chlorure sodique ne les précipite pas (d'où l'emploi des savons résineux dans les bains de mer).

Les produits résineux naturels sont généralement des mélanges de plusieurs résines, qu'il est parfois difficile de séparer les unes des autres. On désigne ces différents composants sous les noms de α —, β —, γ — résine. L'acide sulfurique concentré et froid dissout beaucoup de résines sans les décomposer; l'acide chauffé les charbonne en dégagant de l'anhydride sulfureux. L'acide nitrique concentré attaque vivement les résines, en formant des combinaisons, variables avec la nature de la résine. Lorsqu'on fond les résines avec 3 p. d'hydrate potassique, un certain nombre d'entre elles sont à peine attaquées; d'autres sont complètement décomposées avec formation d'acides gras volatils et de composés aromatiques, tels que l'acide protocatéchique, l'acide paraoxybenzoïque, la phloroglucine, la résorcine, etc. Lorsqu'on les distille avec du zinc en poudre ou de la chaux vive, la plupart des résines donnent un mélange de différents hydrocarbures aromatiques : toluol, xylol, naphthaline, méthyl-naphthaline, méthylantracène, etc.

Térébenthine commune.

Terebinthina communis, terebinthina vulgaris.

On désigne sous ce nom le suc résineux qui s'écoule du tronc de différentes abiétinées, lorsqu'on blesse leur écorce ou que l'on perfore leur bois. En France, la térébenthine est fournie surtout par le Pin des Landes, *Pinus Pinaster* (*P. maritima*); en Autriche, on retire d'énormes quantités de térébenthine du *Pinus Laricio*; en Finlande et en Russie, c'est le *Pinus sylvestris* qui en fournit le plus. Toutefois,

la production européenne n'est rien en comparaison de la masse énorme de térébenthine que fournit l'Amérique du Nord, où l'on exploite surtout le *Pinus australis* (*Pinus palustris*) et le *Pinus Taeda*.

Quant à ce qui concerne la formation de la térébenthine à l'intérieur de la plante, on ignore si elle a lieu dans les cellules qui délimitent les canaux résineux, ou bien s'il y a en même temps transformation des membranes cellulaires en résine. Pour retirer la térébenthine, on perfore les troncs jusque dans l'aubier et l'on recueille le produit qui s'écoule.

Propriétés. — La térébenthine commune est un liquide épais, visqueux, grumeleux, d'une odeur particulière, d'une saveur amère; elle est généralement blanchâtre ou jaunâtre; par un long repos, elle se sépare en deux couches, l'une inférieure, grumeleuse, opaque; l'autre supérieure, transparente, brunâtre. Le dépôt cristallin grumeleux de la couche inférieure, du moins celui qui forment les térébenthines américaines, se compose probablement d'acide abiétique : $C^{14}H^{64}O^3$, tandis que le dépôt de la térébenthine française serait de l'acide pimarique : $C^{20}H^{30}O^2$. Par suite de ce contenu en acide, la solution alcoolique de térébenthine rougit le tournesol; la térébenthine elle-même peut se comporter comme un acide et s'unir à la chaux, à la baryte et à la magnésie, en se durcissant. Lorsqu'on agite la térébenthine avec de l'eau, cette dernière dissout une matière très amère ainsi que des traces d'acides formique et succinique. La térébenthine commune renferme 15—30 % d'essence de térébenthine, quelques % d'eau et 60—80 % de résine.

La térébenthine doit donner une solution limpide avec 5 p. d'alcool. Elle sert à la préparation de différents onguents; elle est aussi parfois ordonnée, à l'intérieur, en pilules.

Térébenthine cuite, *Terebinthina cocta*. On obtient ce produit, d'après la pharmacopée belge de 1885, en faisant bouillir la térébenthine avec de l'eau, jusqu'à ce qu'elle prenne une consistance ferme, lorsqu'on la verse dans l'eau froide.

Térébenthine de Venise.

Térébenthine de mélèze, térébenthine de Briançon.

Terebinthina Veneta, terebinthina laricina.

Elle est retirée, dans la Suisse et le sud du Tyrol, du mélèze, *Larix Europæa*; ce sont les environs de Méran, de Botzen et de Trente, qui en fournissent le plus. Pour provoquer l'afflux de la résine, on perce le tronc du mélèze jusqu'en plein bois.

La térébenthine de Venise est jaunâtre à brunâtre, elle est presque limpide, mais n'acquiert une transparence complète que par un long repos; elle est épaisse, visqueuse, et possède une odeur balsamique

et une saveur amère. Elle ne donne pas de dépôt grumeleux cristallin, même par un long repos. Elle forme des mélanges limpides avec l'alcool absolu, l'alcool à 90 %, l'alcool amylique, l'acide acétique, l'acétone. La térébenthine de Venise renferme de 30—15 % d'une essence : $C^{10}H^{16}$, très analogue à l'essence de térébenthine, bouillant à 157°, mais qui dévie la lumière polarisée vers la gauche; elle contient en outre 70—80 % d'une résine amorphe et une petite quantité d'acide de la formule : $C^{14}H^{62}O^4$.

Essai. — Le commerce fournit souvent, au lieu de térébenthine de Venise, une solution de résines d'autres conifères dans l'essence de térébenthine; le meilleur procédé pour déceler cette falsification, consiste à chasser l'essence par la chaleur, à pulvériser grossièrement la résine obtenue comme résidu et à la faire digérer, pendant quelques heures, à la température de 50—60°, avec 2 p. d'alcool à 65 % (en poids). La formation de cristaux microscopiques d'acide de résines, serait un indice de la présence de résines d'autres conifères; de petits cristaux d'acide pimarique indiqueraient la térébenthine de Bordeaux. En France, on fait déposer cette dernière térébenthine et l'on en décante la partie transparente, qui est introduite dans le commerce sous le nom de térébenthine de Venise. La térébenthine de Venise, abandonnée à la dessiccation en une couche mince, donne un enduit entièrement transparent; les autres térébenthines fournissent un résidu plus ou moins trouble, cristallin.

Usages. — La térébenthine de Venise sert à la préparation des onguents, et parfois aussi se donne à l'intérieur, comme la précédente.

Térébenthine de Canada.

Baume de Canada.

Terebinthina Canadensis, balsamum Canadense.

Elle est fournie par l'*Abies balsamea* du Canada et des États-Unis du Nord, ainsi que par l'*Abies Fraseri* et l'*Abies Canadensis* (*Tsuga*).

La térébenthine de Canada est contenue dans des vésicules de l'écorce; on perce ou l'on coupe ces vésicules; il en découle une petite quantité de produit résineux limpide, jaune pâle, souvent nuancé de verdâtre. Le baume de Canada possède une odeur agréable, aromatique, et une saveur amère; il ne donne de solution limpide ni avec l'alcool absolu, ni avec l'acétone. Il renferme environ 25 % d'une essence analogue à l'essence de térébenthine, qui distille à 160—167°, et 75 % environ d'une résine amorphe, qui ne cristallise ni ne se trouble par la dessiccation. L'emploi du baume de Canada, pour conserver les préparations microscopiques, est basé sur cette dernière propriété.

Térébenthine de Strasbourg.

Terebinthina Argentoratensis.

Elle est retirée de l'*Abies pectinata*. De même que la térébenthine de Canada, elle est déposée dans des vésicules de l'écorce et elle s'en écoule par la plus petite piqûre. La récolte de ce produit réclame beaucoup de temps; aussi ne rencontre-t-on plus guère dans le commerce de véritable térébenthine de Strasbourg. La térébenthine de Strasbourg est pour ainsi dire identique avec le

baume de Canada ; elle possède même une odeur plus fine que ce dernier ; elle était connue autrefois en France sous le nom de térébenthine au citron.

Résine de Pin.

Resina Pini.

La résine de Pin est fournie surtout par le sud-ouest de la France. On la retire, comme la térébenthine de Bordeaux, du pin maritime. En Finlande et dans le nord de la Russie, on en obtient une certaine quantité du *Picea excelsa* (*P. vulgaris*, *Abies excelsa*).

En France, on recueille la résine, pauvre en essence, qui s'est concrétée sur les bords des incisions que l'on a faites aux pins, pour provoquer l'écoulement de la térébenthine ; cette résine est connue sous le nom de galipot ; lorsqu'elle est trop fortement solidifiée, on la ramollit par addition de térébenthine ; le produit que l'on obtient en raclant l'écorce, mélangé à la résine solidifiée sur le sol aux environs des arbres, se nomme barras ; il est de qualité inférieure.

Le galipot est de couleur brun clair ou jaunâtre ; il possède une texture cristalline et une odeur balsamique qui manque aux autres résines de pin ; il renferme beaucoup d'acide pimarique cristallisé : $C^{20}H^{50}O^2$, un peu de résine amorphe (acide pinique), d'essence de térébenthine et d'eau.

La résine fournie dans le Nord, par le *Picea excelsa*, constitue des fragments amorphes, qui, à la longue, deviennent cassants, friables ; elle est généralement très impure ; sa couleur varie du blanc jaunâtre au rouge brunâtre. On la chauffe avec de l'eau, puis on l'introduit dans des sacs de chanvre que l'on comprime fortement. La résine, ainsi filtrée, contient une certaine quantité d'eau et d'essence ; elle constitue une masse blanche, entièrement opaque ; c'est la poix blanche du commerce — *Pix alba*, *Resina alba* —. Généralement, on la soumet à une nouvelle fusion qui lui fait perdre une partie de son eau ; la résine acquiert alors une coloration plus brunâtre. Cette résine renferme des quantités variables d'acide abiétique : $C^{14}H^{64}O^5$ et d'essence de térébenthine.

La Poix de Bourgogne, *Resina Pini burgundica*, est du galipot que l'on a fondu dans l'eau et filtré à l'étoffe.

On peut obtenir l'acide pimarique en traitant le galipot à froid, par un mélange de 6 p. d'alcool et de 1 p. d'éther ; le résidu est repris par l'alcool bouillant et abandonné pendant plusieurs jours à la cristallisation ; l'acide pimarique se sépare sous forme de croûtes cristallines blanches ; il est insoluble dans l'eau, soluble dans 10 p. d'alcool froid ; par la distillation dans le vide, il se transforme en son isomère, l'acide sylvique. Par la conservation, l'acide pimarique perd la propriété de cristalliser, en se transformant en un autre isomère, l'acide pinique.

Les résines de pin servent à la préparation des onguents.

Colophane.

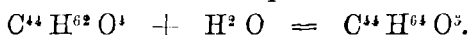
Colophonium.

On désigne sous le nom de colophane, la résine de différentes abiétinées, que l'on a débarrassée, par la chaleur, de l'eau et de l'essence qu'elle contenait. La France en prépare de petites quantités, mais c'est surtout des États-Unis que l'on retire la plus grande partie de la colophane du commerce. La térébenthine est soumise à la distillation, sans addition d'eau, dans des alambics de cuivre ; l'essence distille ; quant au résidu de la distillation, on le filtre encore chaud et on l'introduit dans des tonneaux, où il se solidifie.

Propriétés. — La colophane constitue une masse transparente, cassante, d'une cassure écailleuse, d'un éclat vitreux, presque inodore,

insipide. Les meilleures sortes sont jaunâtres; les sortes de qualité inférieure sont brun foncé. La colophane possède une pes. spéc. de 1,07; à 80°, elle se ramollit; elle entre en fusion à la température de 90—100°. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme; elle est incomplètement soluble dans l'essence de pétrole, le sulfure de carbone; elle se mélange par fusion à la cire et aux graisses, elle forme avec les bases des savons résineux.

La colophane se compose presque entièrement d'un anhydride de l'acide abiétique : $C^{14}H^{62}O^4$; lorsqu'on la met en digestion avec de l'alcool à 70 %, elle absorbe de l'eau et se transforme en une poudre grumeleuse-cristalline d'acide abiétique :



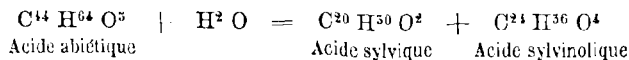
Il est probable que l'anhydride existe seul dans les arbres vivants (Flückiger); dans certaines térébenthines, les gouttes qui s'écoulent, d'abord transparentes, ne tardent pas à se troubler en séparant des cristaux d'acide abiétique.

Lorsqu'on fait bouillir la colophane avec de l'acide nitrique dilué, elle donne des acides trimellitique : $C^8H^5(CO.OH)^3$, isophtalique : $C^6H^4(CO.OH)^2$, et térébique : $C^7H^{10}O^4$; le permanganate potassique la transforme en anhydride carbonique, en acide acétique et en acide formique.

Par la distillation sèche, la colophane donne différents produits. Les plus volatils, qui constituent l'essence de résine, sont des hydrocarbures de la série des paraffines (par ex. C^7H^{16}), de la série des oléfines (par ex. C^7H^{14}), des combinaisons aromatiques (toluol, isoxylol, etc.), et des terpènes : $C^{10}H^{16}$; enfin, des composés oxygénés, mal connus, auxquels on a donné les noms de colophonine, rétinol, résinéine, etc. Les produits de la distillation les moins volatils — huile de résine —, se composent surtout de terpènes solides (métanaphtaline, etc.). Dans la distillation de la colophane, il se produit aussi des acides acétique, isobutyrique, valériannique, de l'alcool méthylique, etc.

Usages. — La colophane sert à la préparation des onguents, des vernis, etc.

Acide abiétique : $C^{14}H^{64}O^5$. On le prépare en faisant digérer avec de l'alcool à 70 %, pendant 2 jours, la colophane pulvérisée. On décante, on lave le résidu avec de l'alcool faible, puis on le dissout dans la plus petite quantité possible d'acide acétique glacial; au bout de quelque temps, il s'est formé une croûte cristalline, que l'on purifie par solution dans l'alcool bouillant. L'acide abiétique est une masse cristalline blanche; lorsqu'on le traite en solution alcoolique par l'acide chlorhydrique sec, il absorbe de l'eau et donne lieu à séparation de cristaux d'acide sylvique : $C^{20}H^{50}O^2$; il reste en solution de l'acide sylvinotique : $C^{24}H^{56}O^4$:



Sandaraque, *Resina Sandaraca, Sandaraca*. La sandaraque découle d'incisions pratiquées à la tige d'une cupressinée de l'Algérie, le *Callitris quadrivalvis*. Elle constitue des larmes arrondies, allongées, jaunâtre pâle, translucides, d'une cassure vitreuse, recouvertes d'une poussière blanche. Pes. spéc. environ 1,066. La sandaraque est cassante et ne se ramollit point par la mastication; elle se dissout entièrement dans l'alcool absolu bouillant, l'éther, l'alcool amylique et l'acétone; elle se dissout beaucoup moins bien dans l'alcool froid, le chloroforme et les essences; elle ne se dissout pas dans les essences de pétrole à point d'ébullition peu élevé. La sandaraque renferme différentes résines encore mal connues, qui, suivant Hlasiwetz, sont des résines de terpène de la formule: $(C^{20}H^{30}O^2)OH^2$. Elle contient en outre un peu de matière amère. La sandaraque est employée en fumigation et pour préparer des vernis.

Résine mastic.

Resina mastiche, mastiche, mastix.

On la retire du *Pistacia Lentiscus* par des incisions pratiquées à l'écorce. Cette résine se présente sous forme de larmes du volume d'un pois, entremêlées de morceaux oblongs; sa couleur est jaune pâle; la surface des larmes est pulvérulente, leur cassure est unie, brillante, transparente. Le mastic possède une odeur balsamique, une saveur résineuse épicée; il est cassant, mais il se ramollit par la mastication; il n'est pas entièrement soluble dans l'alcool. Le mastic renferme des traces d'essence, 80—90 % d'une résine acide, soluble dans l'alcool froid: $(C^{20}H^{30}O^2)OH^2$; enfin, une résine indifférente, soluble dans l'alcool bouillant, la masticine.

Le mastic s'emploie en pommade et en teinture.

Le *Pistacia Terebinthus* fournit la térébenthine de Chio. Cette dernière est une résine de consistance épaisse et même généralement solide, qui se ramollit entre les doigts et dont la couleur varie du verdâtre au jaune assez foncé. Elle est translucide en masse, transparente en couche mince; possède une odeur balsamique agréable, rappelant celle de la cire en fusion, et une saveur résineuse, non amère. Elle est soluble dans l'alcool à 90 % bouillant, dans l'éther, le benzol, le chloroforme et l'essence de térébenthine chauffée; sa pes. spéc. est de 1,055—1,067. La térébenthine de Chio renferme 5—10 % d'une essence, différente de l'essence de térébenthine, 80—85 % d'une résine particulière, 3—5 % de résine molle et des traces d'un acide organique (probablement l'acide benzoïque).

La térébenthine de Chio a été ordonnée à l'intérieur et à l'extérieur contre le cancer; son usage paraît actuellement abandonné.

Résine Dammar, *Resina Dammaræ*. Elle est fournie par le *Dammara orientalis* des Moluques; elle forme de gros fragments presque incolores, transparents, qui ne se dissolvent que partiellement dans l'alcool et l'éther froid. La résine Dammar renferme 20 % d'une résine indifférente et 80 % d'une résine acide, peu connue (acide dammarylique).

Copal. On désigne sous ce nom une résine dont on ne connaît encore qu'en partie l'origine; dans l'Afrique et dans l'Amérique méridionale, on en retire de différents *Hymenæa, Trachylobium, Vouapa et Guibourtia* de la famille des *Casalpinées*. Le *Dammara australis* (Kowri) de la Nouvelle-Zélande et une diptérocarpée des Indes Orientales, le *Valeria Indica*, fournissent aussi des résines connues dans le commerce sous le nom de copal. Le copal est une résine

transparente, de couleur jaune clair, d'une pes. spéc. de 1,05—1,15, dont les propriétés varient considérablement avec l'origine; elle se fait remarquer par sa dureté, son point de fusion élevé et sa résistance aux dissolvants ordinaires des résines. La plupart des copals ne se dissolvent ni dans l'alcool, ni dans l'éther, ni dans le chloroforme, ni dans la plupart des essences; leurs meilleurs dissolvants sont : l'acétone et les essences de cajepout et de romarin. Lorsqu'on maintient le copal en fusion pendant longtemps ou qu'on expose sa poudre à l'action de l'air, il devient soluble dans l'essence de térébenthine, l'alcool, la benzine de pétrole, etc. Dans cet état, il sert à la fabrication des vernis.

Il se distingue du succin en ce qu'il ne donne pas d'acide succinique par la distillation sèche. Le copal renferme différentes résines imparfaitement connues.

Résine Anime. Elle est produite par l'*Hymenaea Courbaril*; elle constitue des fragments irréguliers, jaunâtre pâle, friables, d'une cassure vitreuse; elle renferme 54 % d'une résine soluble dans l'alcool, 42 % d'une résine difficilement soluble dans l'alcool froid, et 2,4 % d'une essence dont l'odeur est désagréable.

Résine laque, Resina Lacca. Elle est produite par l'*Aleurites laccifera*, par le *Butea frondosa*, ainsi que par différents *Ficus* et différentes Mimosées des Indes Orientales. A la suite de la piqûre de la femelle d'un insecte, le *Coccus Lacca*, il s'écoule une résine d'un brun rouge, qui se dépose en croûte sur les branches. Cette laque arrive dans le commerce sous différentes formes; elle est d'un beau rouge vif.

Lacca in tabulis. On désigne sous ce nom le produit précédent, débarrassé de sa matière colorante par la soude, fondu et coulé en plaques minces. Ces plaques sont transparentes, d'une couleur variant du jaune au brun, cassantes; elles dégagent une odeur agréable lorsqu'on les chauffe; elles se dissolvent entièrement dans l'alcool bouillant, les alcalis, les carbonates alcalins et le borax. Ce produit sert à la préparation de vernis, à celle de la politure, de la cire à cacheter.

Le commerce fournit des laques blanches entièrement décolorées par des procédés chimiques.

L'éther n'enlève à la laque que 5 % de son poids; cette propriété permet de découvrir les altérations par la colophane et d'autres substances solubles dans l'éther.

Térébenthine de copahu.

Baume ou oléo-résine de copahu.

Balsamum Copaïve.

On désigne sous le nom de baume ou de térébenthine de copahu, le suc résineux de différents arbres du genre *Copaïfera* (*C. officinalis*, *C. Guyanensis*, *C. coriacea*, *C. Langsdorffii*), qui habitent le Brésil, le Vénézuéla et la Colombie.

Les différents baumes de copahu du commerce sont des solutions de résine dans une essence. Le baume de Para est presque incolore, très liquide; les autres sortes (de Maracaïbo, des Indes Occidentales) sont plus ou moins jaunes ou brunes, épaisses. Leur pes. spéc. est comprise entre 0,935 et 0,998. Généralement, le baume est limpide; parfois, il est légèrement trouble et faiblement fluorescent. Son odeur est particulière, aromatique, pas précisément désagréable; sa saveur est âcre et amère; il se dissout en toute proportion dans

l'alcool absolu, l'essence de pétrole, l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, mais il n'est soluble que dans 10—20 p. d'alcool à 90 %.

La térébenthine de copahu renferme 40—60 % d'essence, parfois même davantage (87 %); cette essence se compose, comme nous l'avons dit plus haut, d'un sesquiterpène : $C^{15}H^{24}$. La résine qui accompagne l'essence possède une composition variant avec la provenance des baumes. En général, elle se compose, pour la plus grande partie, d'une résine amorphe, acide, et de quantités plus ou moins grandes d'un acide cristallin, l'acide copaïvique : $C^{20}H^{30}O^2$. 10 p. de baume et 1 p. d'oxyde magnésique donnent une masse qui ne tarde pas à se solidifier.

L'acide copaïvique : $C^{20}H^{30}O^2$, forme des cristaux rhombiques, incolores, brillants; on peut l'obtenir en traitant la résine de copahu par l'alcool, puis en abandonnant ce dernier à l'évaporation spontanée. Il se forme parfois, dans le baume de Para, un dépôt cristallin qui est de l'acide oxycopaïvique : $C^{20}H^{28}O^5$. Enfin, le baume de Maracaïbo renferme de l'acide métacopaïvique : $C^{22}H^{34}O^4$. Celui-ci se présente sous forme de paillettes cristallines, entrant en fusion à 205°.

Essai. — Le baume de copahu peut être falsifié par de la térébenthine, par de l'huile grasse (huile de ricin), par du baume de gurjun. Pour reconnaître la térébenthine, on soumet le baume à la distillation avec de l'eau et l'on sépare l'essence qui a distillé avec la vapeur. Cette essence, soumise à la rectification, ne doit passer qu'à une température supérieure à 200° (pour la plus grande partie entre 250 et 260°); l'essence de térébenthine commencerait à distiller à 160°.

Pour reconnaître les huiles grasses, on chauffe au bain de sable, à la température de 110—120°, dans un verre de montre, 5—10 gouttes du baume suspect; après 15—20 minutes, on enlève le verre de montre et on l'abandonne au refroidissement; le baume pur a laissé un enduit résineux, dur, cassant; le baume falsifié par une huile grasse laisse un résidu visqueux, collant, qui ne durcit pas lorsqu'on l'expose encore pendant 10 minutes à la même température.

On décèle l'huile de ricin en chauffant 1 p. de baume avec 4 p. d'alcool à 90 %, puis en abandonnant le mélange au repos. Par le refroidissement, le liquide se sépare en 2 couches, dont la supérieure renferme l'huile de ricin et l'essence de copahu; on la décante, on l'évapore, puis on mélange le résidu de chaux sodée et l'on chauffe le tout dans un tube à réaction sec; en présence d'huile de ricin, il se produit de l'œnanthol, reconnaissable à son odeur.

Pour reconnaître le baume de gurjun, on dissout 1 p. de baume dans 4—5 vol. d'essence de pétrole; en présence de baume de gurjun, il se manifeste un trouble intense, et dans l'espace de quelques minutes, on obtient un précipité volumineux. Le baume de copahu donne une solution claire dans l'essence de pétrole.

On agite fortement le baume avec 5 fois son poids d'eau à 50°; on obtient un mélange trouble qui se sépare bientôt en 2 couches également transparentes; en présence d'une falsification par le baume de gurjun, on obtient une émulsion persistante. Enfin, on soumet à la distillation une petite quantité de baume, en chauffant assez fortement; on dissout le liquide distillé dans 20 p. de sulfure de carbone et l'on ajoute quelques gouttes d'un mélange refroidi de parties égales d'acide sulfurique concentré et d'acide nitrique à 1,33 pes. spéc.; lorsque le baume de copahu est falsifié par du baume de gurjun, le liquide se colore en rouge ou en violet.

Usages. — Le baume de copahu augmente la sécrétion des muqueuses; il est surtout employé dans les maladies des organes

génito-urinaires. La pharmacopée belge (1885) possède un baume de copahu solidifié, qu'elle prépare en mélangeant 80 p. d'oxyde magnésique avec 920 p. de baume de copahu.

Baume de gurjun.

Térébenthine de gurjun.

Balsamum Gurjunæ, balsamum Dipterocarpi.

Le baume de gurjun est fourni par différents *Dipterocarpus* du Bengale, de la Cochinchine, des Philippines, etc. Il constitue un liquide épais, rouge brun, d'une fluorescence verte, surtout après dilution; il paraît légèrement trouble; sa pes. spéc. est 0,964 environ à 17°; sa saveur et son odeur rappellent celles du copahu. Il est soluble en toute proportion dans le chloroforme, le sulfure de carbone et dans les essences; mais il ne se dissout que partiellement dans l'alcool absolu, l'éther, l'acétone et l'essence de pétrole. Lorsqu'on l'agite fortement avec 5 p. d'eau que l'on ajoute peu à peu, on obtient une émulsion épaisse, qui ne s'éclaircit pas par la chaleur. Le baume de gurjun présente les différentes réactions que nous avons indiquées à l'article précédent.

Le baume de gurjun renferme un sesquiterpène : $C^{15}H^{24}$, bouillant vers 255°, et une résine insoluble dans l'hydrate potassique, soluble en grande partie dans l'alcool absolu, auquel elle communique une fluorescence verte. Il renferme, en outre, de petites quantités d'un acide cristallin, l'acide gurjunique : $C^{32}H^{34}O^4$.

Le baume de gurjun sert aux mêmes usages que le baume de copahu. Le commerce lui donne souvent le nom de baume de copahu des Indes Orientales.

Styrax liquide.

Baume de styrax.

Styrax, styrax liquidus, storax liquidus, balsamum styrax.

Le styrax est retiré de l'écorce du *Liquidambar orientalis*, du midi de l'Asie Mineure et du nord de la Syrie. C'est un liquide très épais, visqueux, opaque, de couleur grisâtre ou brunâtre, qui possède une densité supérieure à celle de l'eau, une odeur agréable, aromatique et une saveur âcre. Par un long repos ou par la chaleur, il devient transparent, brun foncé, en perdant la petite quantité d'eau qu'il renfermait. Le styrax ne donne une solution entièrement limpide, ni avec l'essence de térébenthine, ni avec les autres essences, ni avec l'alcool; il se dissout dans l'éther, le chloroforme et le sulfure de carbone. Lorsqu'on place sur un porte-objet une couche mince de baume, il se forme au bout de quelque temps des cristaux aiguillés (styracine) sur les bords de la préparation; à l'intérieur de la goutte se remarquent des cristaux rectangulaires et des prismes courts d'acide cinnamique.

Le styrax, outre de la résine, renferme des éthers cinnamiques de différents alcools; l'éther cinnamique de la storésine (storésine : $C^{56}H^{53}(OH)^5$), qui constitue à peu près la moitié de la drogue; une

combinaison sodique de cette même storésine : $C^{56}H^{57}NaO^3$; enfin, la storésine libre; du styrol : $C^6H^5-CH=CH^2$; de l'acide cinnamique libre; de la styracine (cinnamate cinnamylique : $C^9H^9.C^9H^7O^2$). Le styrax contient aussi de petites quantités d'éther phénylpropylcinnamique : $(C^6H^5.C^3H^6).C^9H^7O^2$; d'éther éthylique cinnamique et d'une substance possédant l'odeur de vanille, s'unissant au sulfite acide de sodium, et qui est probablement l'éthyl-vanilline; 0,4 % d'une huile odorante : $C^{10}H^{16}O$, et peut-être aussi de l'éther benzylique cinnamique, du métastyrol et de l'acide benzoïque (von Miller).

Essai. — 1 goutte de styrax doit gagner le fond d'une solution de 1 p. de chlorure sodique dans 8 p. d'eau; si la goutte surnageait, le produit renfermerait probablement de la térébenthine. 10 p. de styrax, traitées à chaud par 10 p. d'alcool à 90 %, donnent une solution trouble, brunâtre, d'une réaction acide, qui, filtrée et évaporée au bain-marie, laisse un résidu brun, semi-liquide, qui ne doit pas être inférieur à 7 p. et doit se dissoudre, à quelques flocons près, dans l'éther ou le sulfure de carbone.

Usages. — On emploie le styrax, surtout à l'extérieur, soit comme tel, soit sous forme d'onguent.

Styrax dépuré. On le prépare en dissolvant le styrax du commerce dans l'alcool, à la faveur du bain-marie, en filtrant et en évaporant le liquide filtré, à consistance de miel.

Le *Liquidambar Styraciflua* du Mexique et du Guatemala fournit un produit analogue au précédent, qui renferme de l'acide cinnamique, de l'acide benzoïque, une huile essentielle et de la styracine. Ce baume porte dans le commerce les noms d'ambre liquide, *Ambra liquida*, ou de baume de Pérou blanc, *Balsamum Peruvianum album*.

Baume de Pérou.

Balsamum Peruvianum, balsamum Indicum nigrum.

Le baume de Pérou est le suc résineux retiré d'une légumineuse de la section des sophorées, le *Myroxylon Pereira*. C'est un liquide limpide, brun rouge ou brun foncé, épais, entièrement transparent lorsqu'il est en couche mince, et qui se conserve pendant des années à l'air, sans se modifier et sans déposer de cristaux. Sa pes. spéc. est de 1,135—1,115; sa réaction est acide; 100 p. de baume de bonne qualité saturent 6—8 p. de carbonate sodique cristallisé. Le baume de Pérou possède une odeur très agréable, qui rappelle le benjoin et la vanille; sa saveur est âcre et amère. Lorsqu'on l'agite avec l'eau, il communique à cette dernière une réaction acide, en lui cédant un peu d'acide cinnamique; il se dissout dans l'alcool absolu, l'alcool amylique et le chloroforme. L'alcool dilué, l'éther, les huiles et les essences ne le dissolvent qu'en partie, en abandonnant une résine; lorsqu'on mélange 3 p. de baume avec 1 p. de sulfure de carbone, on obtient une liqueur limpide; mais, lorsque l'on ajoute 8 nouvelles p.

du même dissolvant, il se précipite jusque 38 % d'une résine de couleur foncée, et le sulfure de carbone se montre très peu coloré. Lorsque l'on agite fortement le baume avec 2—3 p. d'essence de pétrole, modérément chauffée, ce dissolvant enlève 55—63 % de cinnaméine, sans se colorer sensiblement; lorsqu'on évapore ensuite l'essence de pétrole, on obtient la cinnaméine sous forme d'un liquide oléagineux, de couleur jaune pâle, d'une odeur agréable.

Le baume de Pérou renferme environ 50—60 % de cinnaméine (cinnamate benzylique), environ 10 % d'acide cinnamique libre, de petites quantités de benzoate benzylique (éther benzylique benzoïque: $C^6H^5-CO.O C^7H^7$), environ 30 % de résine, et peut-être aussi de la styracine. La pyruvine de Frémy est de l'alcool benzylique impur. Le baume de Pérou ne renferme pas d'essence.

La résine du baume de Pérou, fondue avec de l'hydrate potassique, donne environ 60 % de son poids d'acide protocatéchique: $C^6H^3(OH)^2CO.OH$; par distillation sèche, elle fournit de l'acide benzoïque, du styrol et du toluol.

Essai. — A cause de son prix élevé, le baume de Pérou est soumis à de nombreuses falsifications; les substances falsifiantes sont: l'alcool, les huiles grasses, les essences, les baumes de copahu, de Canada, de benjoin (extrait alcoolique), de styrax (extrait alcoolico-éthéré), la colophane, la térébenthine de mélèze.

Détermination de la pesanteur spécifique. On y arrive rapidement en préparant deux solutions salines de 1,135 de pes. spéc. et de 1,145 de pes. spéc. On obtient la première en dissolvant 56 g. de chlorure sodique fortement desséché dans une quantité d'eau suffisante pour fournir 307 g. de mélange. La seconde solution se prépare au moyen de 60 g. du même chlorure sodique, que l'on dissout dans une quantité d'eau suffisante pour fournir environ 310 g. Les deux solutions doivent être vérifiées au densimètre, à la température de 15—16°. On fait tomber, dans la première liqueur, 1 goutte du baume suspect; si cette goutte ne s'enfonce pas dans l'eau saline, ou si elle se divise en deux parties dont l'une gagne le fond et dont l'autre s'étend à la surface, on cherche à la submerger par une agitation légère du vase. Si les gouttelettes descendent au fond du vase et s'y maintiennent au repos, le baume possède la pes. spéc. exigée; il n'en est pas de même si les gouttelettes remontent pour venir s'étendre à la surface du liquide; dans ce dernier cas, le baume peut renfermer de l'extrait de styrax (pes. spéc. 1,069—1,075), du baume de Canada ou de la térébenthine (pes. spéc. 1,015—1,025), de la colophane (pes. spéc. 1,105—1,115), des essences, du baume de copahu (pes. spéc. 0,935—0,995), etc.

Essai par l'essence de pétrole. On agite fortement 1 g. de baume avec 5 g. d'essence de pétrole, puis, après un instant de repos, on décante 30 gouttes environ de liqueur limpide, et on les abandonne à l'évaporation spontanée dans une petite capsule en porcelaine; on obtient comme résidu un liquide oléagineux jaunâtre, qui ne doit pas dégager l'odeur de térébenthine, ni celle de styrax, ni celle de copahu, même lorsqu'on le chauffe modérément, et qui ne doit pas se colorer en bleu ou en bleu vert, dans toute sa masse, lorsqu'on l'additionne, après refroidissement, de 5 gouttes d'acide nitrique à 1,30 pes. spéc. et que l'on chauffe très modérément — absence de baume de gurjuni—.

Essai par l'acide sulfurique. On triture 10 gouttes de baume de Pérou avec 20 gouttes d'acide sulfurique concentré; le mélange s'échauffe en dégageant

des vapeurs acides et forme une masse visqueuse, de couleur rouge cerise, qui, lorsqu'on la lave à l'eau bouillante, jusqu'à ce que celle-ci passe incolore, et qu'on la laisse ensuite refroidir, se présente sous forme d'une résine cassante, solide; en présence de baume de copahu, d'huile grasse ou de térébenthine, le produit résinoïde serait gras, visqueux ou mou. Si le baume renfermait de la colophane, l'acide sulfurique donnerait une masse brune ou brun foncé ou noire, suivant les quantités. Ces colorations ne deviennent caractérisées qu'après un repos assez long.

Essai par l'ammoniaque. On agite fortement, pendant 1 minute, 5 gouttes de baume avec 3 c.c. d'ammoniaque liquide à 10 %/100. Le baume pur donne une émulsion jaune gris, surmontée d'une couche d'écume de 1 centimètre à peine de hauteur. Après 8 heures, la liqueur est restée mobile, émulsionnée, et la mousse qui la surmontait n'est presque plus visible. En présence de colophane, il se forme une mousse qui peut atteindre 8—9 centimètres de hauteur, et qui peut persister pendant plusieurs heures. Pour une quantité notable de colophane (20 %/100), le mélange, dans l'espace d'une demi-heure, prend une consistance assez épaisse pour qu'on puisse retourner le tube sans qu'il s'écoule. La térébenthine donne également une mousse volumineuse, persistant pour les $\frac{2}{3}$, après 8—10 heures. Une falsification par les baumes de Canada, de copahu et de styrax, donne une mousse de 2,5—3 centimètres de hauteur.

Une écume de 2 centimètres indique, en tous cas, une falsification.

On additionne le baume de 100 p. d'eau et on le soumet à la distillation; le liquide distillé ne doit pas renfermer d'essence — absence de baume de copahu, de térébenthine, d'essences —; il ne doit pas non plus renfermer d'alcool; on décèlerait ce dernier en le transformant en iodoforme.

Usages. — On donne le baume de Pérou, à l'intérieur, à la dose de 10—30 gouttes, dans les cas où l'on emploie le baume de copahu. A l'extérieur, on l'emploie contre les ulcères paresseux, la gangrène, les pustules purulentes, la gale, etc.

Baume de Tolu.

Balsamum Tolutanum.

Le baume de tolu est un suc résineux retiré du *Myroxylon Toluifera*, arbre du Pérou et de Vénézuëla. On l'obtient en pratiquant des incisions aux tiges; le produit qui en découle est, à l'état frais, brun jaune, de consistance épaisse, visqueuse, transparent en couche mince, d'une odeur balsamique agréable, d'une saveur aromatique peu âcre; il se conserve pendant des années sans donner lieu à formation de cristaux. A la longue, le baume de tolu perd sa consistance de térébenthine et se transforme en une masse solide, parfois même cristalline, brunâtre, rougeâtre. Il est soluble dans l'alcool à 90 %/100, le chloroforme, l'hydrate potassique en solution, l'acétone; il est moins soluble dans l'éther; il l'est à peine dans les essences; enfin, il est insoluble dans le sulfure de carbone et l'essence de pétrole.

Le baume de tolu renferme: environ 1 %/100 de toluène: $C^{10}H^{16}$, bouillant entre 160—170°, liquide faiblement dextrogyre, qui absorbe rapidement l'oxygène; 1 %/100 d'un mélange de cinnamate benzylique, de benzoate benzylique et d'alcool benzylique; des quantités variables

d'acides benzoïque et cinnamique libres, ainsi que des résines d'une composition inconnue. Par distillation sèche, ces résines donnent du toluol : $C^6H^5(CH^3)$, du phénol, du styrol, etc.

Le baume de tolu ne renferme pas de cinnaméine, ce qui le distingue entièrement du baume de Pérou.

Le *Myroxylon peruiferum*, espèce voisine de l'arbre à baume de Pérou, fournit de petites quantités d'une résine analogue au baume de tolu.

Essai. — Le baume de tolu doit être entièrement soluble dans l'alcool à 90 °/o et la solution doit posséder une réaction acide.

On agite le baume de tolu avec de l'essence de pétrole ou du sulfure de carbone, puis on place en digestion, à une température modérée; on décante ensuite et on évapore le dissolvant au bain-marie; le baume de tolu étant insoluble dans l'essence de pétrole et le sulfure de carbone, un résidu, abandonné par ces dissolvants, serait composé de colophane, de térébenthine, etc. Trituré avec de l'acide sulfurique concentré, le baume pur donne un liquide rouge, qui ne dégage pas d'anhydride sulfureux. En présence de colophane, il se produirait un abondant dégagement de ce gaz.

Usages. — On emploie le baume de tolu dans les maladies des muqueuses, surtout dans le catarrhe chronique; en teinture, en sirop et pour vernir les pilules altérables à l'air.

Baume de benjoin.

Benjoin. Résine de benjoin.

Benzoë, Resina Benzoë.

Le benjoin est retiré du *Styrax Benzoin* de Siam, de Sumatra et de Java, par des incisions faites à l'écorce des jeunes arbres.

On en distingue différentes sortes commerciales.

1° Benjoin de Sumatra. Il se présente sous forme d'une masse plus ou moins grisâtre, brunâtre, dans laquelle sont renfermées, en quantités variables suivant les produits, des larmes de taille très irrégulière, constituées par une résine plus claire, mais qui se fonce graduellement en couleur; ces larmes sont laiteuses, opaques; généralement, ce benjoin est friable. Il dégage, surtout lorsqu'on le chauffe, une odeur très agréable, aromatique; à la température de 100° environ, il entre en fusion en dégageant des vapeurs d'acide benzoïque.

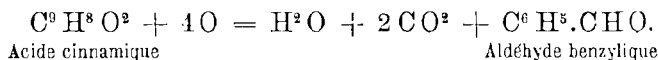
2° Benjoin de Penang, ou storax-benjoin. Ce benjoin est analogue au précédent, mais il possède une odeur particulière, très fine. On ne connaît pas encore son lieu d'origine.

3° Benjoin de Siam. Il est plus estimé que les précédents. Il se compose d'une masse fondamentale translucide, d'un beau brun, dans laquelle sont englobées des amandes, généralement très nombreuses, laiteuses, brunissant à la longue en devenant translucides. La première qualité de benjoin de Siam consiste en larmes aplaties, de 2,5—5 centimètres de longueur, faiblement agglutinées, ou entièrement isolées, séparées les unes des autres. Le benjoin de Siam possède une odeur balsamique très délicate, analogue à celle de la vanille, et une saveur très faible.

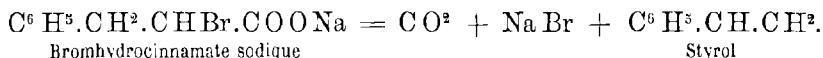
En général, les benjoints se dissolvent dans 5 p. d'alcool, et dans l'hydrate potassique. Ils renferment environ 80 °. d'une résine

amorphe qui, par fusion avec la potasse, donne de la pyrocatechine : $C^6H^2(OH)^2$; de l'acide paraoxybenzoïque : $C^6H^2(OH)CO.OH$, et de l'acide protocatéchique : $C^6H^3(OH)^2CO.OH$. Les benjoints contiennent jusqu'à 18 % d'acide benzoïque, que l'on peut retirer en partie par la voie sèche, ou en totalité par la voie humide; enfin, Rump a découvert dans le benjoin de petites quantités de vanilline.

Le benjoin de Siam et celui de Penang renferment, en outre, de l'acide cinnamique : $C^6H^5(CH)^2CO.OH$. On peut déceler cet acide en faisant bouillir le baume de benjoin avec un lait de chaux, ainsi que l'on opère pour préparer l'acide benzoïque; il se forme du cinnamate et du benzoate calciques, dont on précipite les acides par l'acide chlorhydrique. On recueille le précipité et on le triture avec un poids égal de permanganate potassique et 10 p. d'eau, puis on chauffe modérément le mélange dans un petit ballon que l'on referme aussitôt. Après refroidissement, on ouvre le ballon; lorsque le benjoin renferme de l'acide cinnamique, il se dégage l'odeur caractéristique d'essence d'amandes amères :



Un procédé plus élégant consiste à convertir l'acide cinnamique en styrol; à cet effet, on agite l'acide obtenu de la façon indiquée ci-dessus, avec une solution d'acide bromhydrique saturée à 0°; il se forme de l'acide bromhydrocinnamique, cristallin: $C^6H^5.CH^2.CHBr.CO.OH$. Ce dernier, additionné de 10 p. d'eau et d'un léger excès de carbonate sodique, donne un sel sodique, qui se décompose instantanément, même à 0°, de la façon suivante :



Suivant Hager, pour constater l'acide cinnamique, il suffirait de triturer 1 g. de benjoin avec 1 g. de bichromate potassique, d'ajouter d'abord 4—5 g. d'acide sulfurique concentré, puis, après $\frac{1}{2}$ minute, 10 g. d'eau; la liqueur dégage l'odeur d'amandes amères.

Par distillation sèche, le benjoin, outre l'acide benzoïque, donne du styrol (parfois jusque 5 %). Par distillation avec 10 p. de zinc en poudre, il donne surtout du toluol. Le benjoin se dissout dans l'acide sulfurique, en donnant une liqueur d'un rouge magnifique, qui, lorsqu'on y ajoute graduellement de l'eau, précipite des cristaux d'acide benzoïque.

Essai. — Le benjoin doit posséder les propriétés organoleptiques que nous avons énumérées ci-dessus; il doit se dissoudre à une température modérée, dans 5 p. d'alcool à 90 %, en ne laissant que quelques débris végétaux. Pour être de bonne qualité, il doit renfermer au moins 10 % d'acide benzoïque, ce que l'on constate par un dosage préliminaire (voir la préparation de l'acide benzoïque par voie humide). Enfin, il ne doit pas renfermer d'acide cinnamique.

Usages. — Le benjoin est parfois donné à l'intérieur, contre le catarrhe des voies respiratoires. On l'emploie extérieurement, en teinture alcoolique, comme antiseptique et désinfectant; il sert en outre à la préparation de l'acide benzoïque.

Sang-dragon.

Sanguis Draconis, resina Draconis.

Le sang-dragon est un exsudat résineux qui se produit à l'époque de la maturité sur les fruits d'un palmier-rotang, le *Calamus Draco*. Cette résine est rouge brun foncé, opaque, cassante, inodore, insipide; elle donne une poudre d'un beau rouge. A l'exception des débris végétaux et des corps étrangers qu'elle renferme, elle se dissout dans l'alcool, le benzol, le chloroforme, le sulfure de carbone, et dans les bases alcalines; elle est très peu soluble dans l'éther, moins soluble encore dans l'essence de térébenthine; elle est insoluble dans l'éther de pétrole. Le sang-dragon renferme environ 90 % d'une résine rouge qui, par fusion avec la potasse, donne de la phloroglucine, des acides benzoïque, paraoxybenzoïque, protocatéchique et oxalique, et divers acides de la série grasse. Par la distillation sèche, cette résine donne de l'acétone, de l'acide benzoïque, du toluol et du styrol.

Le sang-dragon s'emploie à l'intérieur et à l'extérieur; dans les arts, il sert à la fabrication des vernis.

Résine Acaroïde, Résine de Botany-Bay. Elle est retirée de l'écorce d'une Liliacée australienne, le *Xantorrhoea hastilis*; elle est jaunâtre, cassante, soluble dans l'alcool, l'éther et les alcalis. Par distillation sèche, elle donne du phénol, du benzol, du styrol, des acides benzoïque et cinnamique; par fusion avec la potasse, des acides paraoxybenzoïque et protocatéchique. Traitée par l'acide nitrique, elle donne de grandes quantités d'acide picrique; aussi est-elle employée à la préparation de cet acide; elle entre enfin dans la composition des vernis et des laques.

Résine de Gayac.

Guajacum, resina Guajacii.

La résine de gayac est retirée du bois parfait d'une rutacée (section des zygophyllées), le *Guajacum officinale*, originaire des Antilles. La résine de gayac constitue une masse dont la couleur varie du vert foncé au brun noir; les petits éclats sont entièrement transparents; la poudre fraîchement préparée est brune, opaque; au contact de l'air, elle ne tarde pas à devenir verte. La résine possède une pes. spéc. d'environ 1,2; elle entre en fusion à 85°, en dégageant une odeur de benjoin; sa saveur est âcre, brûlante; elle est soluble dans l'alcool, l'éther, l'alcool amylique, l'acétone, le chloroforme, les bases alcalines, peu soluble dans la benzine de pétrole, le benzol et le sulfure de carbone; les oxydants (chlorure ferrique, acide nitreux, chlore, ozone, etc.) colorent la résine de gayac en bleu foncé.

La résine de gayac renferme 70,3 % d'acide गयाconique : $C^{19}H^{20}O^5$ (?); 10,5 % d'acide गयाrétique : $C^{20}H^{26}O^4$; 9,8 % de β -résine de gayac : $C^{20}H^{12}O^6$; enfin, 4,9 % d'acide गयाcique : $C^{12}H^{16}O^3$, et d'une matière colorante jaune (jaune de gayac). Par

la distillation sèche, la résine de gayac donne d'abord le gayacène ou gayol (aldéhyde méthylcrotonique) : $\text{CH}^3-\text{CH}=\text{C} \begin{cases} \text{C H}^3 \\ \text{C O H} \end{cases}$, liquide d'une odeur d'amandes amères, qui bout à 118°. Entre 200 et 250°, distillent le gayacol (éther méthylique de la pyrocatéchine) :

$\text{C}^6 \text{H}^4 \begin{cases} \text{O C H}^3 \\ \text{O H} \end{cases}$, et le créosol : $\text{C}^6 \text{H}^5 \begin{cases} \text{O H} \\ \text{O C H}^3 \\ \text{C H}^5 \end{cases}$; en dernier lieu, passe

la pyrogayacine : $\text{C}^{10} \text{H}^{22} \text{O}^5$, cristaux inodores, entrant en fusion à 180°, qui se colorent en vert par le chlorure ferrique et en bleu par l'acide sulfurique chauffé. Par fusion avec la potasse, la résine de gayac donne des acides gras volatils, de l'acide protocatéchique et d'autres combinaisons aromatiques.

Essai. — La résine de gayac doit se dissoudre entièrement dans l'alcool et le chloroforme. Comme elle est insoluble dans l'essence de térébenthine, même à chaud, elle ne doit pas céder à ce dissolvant plus de 1 % de son poids. La colophane serait enlevée par l'essence de térébenthine.

Usages. — Comme stimulant et sudorifique.

Elémi.

Résine élémi.

Resina Elemi.

L'élémi est un suc résineux que l'on recueille d'incisions faites aux tiges de différents arbres encore imparfaitement connus (*Icica Abilo*, *Icica Icicariba*, *Amyris Elemifera*). L'élémi se présente sous forme d'une masse trouble, molle, visqueuse ou solide, de couleur jaune verdâtre pâle; son odeur est agréable; elle tient du citron et du fenouil ou du macis. L'élémi se dissout dans l'alcool bouillant; il renferme 10 % d'une essence de la nature des terpènes; 60—70 % d'une résine amorphe, soluble dans l'alcool froid; 20—25 % d'une résine neutre, entrant en fusion à 177°, l'amyrine : $2(\text{C}^{10} \text{H}^{16}) \cdot 2\text{H}^2 \text{O}$; de très petites quantités d'acide élémique : $\text{C}^{38} \text{H}^{16} \text{O}^4$, et de petites quantités d'une substance cristalline, la bryoïdine : $2(\text{C}^{10} \text{H}^{16}) \cdot 3\text{H}^2 \text{O}$.

L'élémi entre dans la composition de différents onguents.

Résine de Jalap.

Resina Jalapæ.

Cette résine est contenue pour 10—17 % dans une convolvulacée mexicaine, l'*Ipomœa Purga*. On la retire de la façon suivante :

On fait macérer dans l'eau, pendant quelque temps, les tubercules entiers du jalap, afin de les ramollir et de leur enlever différentes matières extractives (sucre, gomme, etc.), qu'ils renferment en notable quantité; on les divise alors et on les écrase; on laisse écouler l'eau qui s'échappe, puis on ajoute à la pulpe

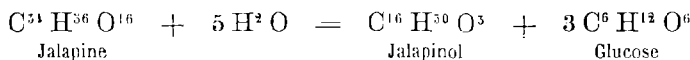
Jalap du Brésil. — Il est constitué par les gros tubercules de l'*Ipomœa operculata* du Brésil; ces tubercules sont mous, brun pâle extérieurement, jaunâtres intérieurement; ils possèdent une odeur et une saveur analogues à celles du jalap du Mexique. Ils renferment une résine insoluble dans l'éther, et qui paraît très semblable à la convolvuline.

Résine de Scammonée.

Resina Scammonia.

Cette résine est retirée de la racine du *Convolvulus Scammonia*, de l'Asie Mineure, par le même procédé que celui qui est employé à la préparation de la résine de jalap. On peut aussi l'obtenir en traitant par l'alcool la gomme-résine de scammonée. La résine de scammonée est cassante, presque transparente, brune et parfois verdâtre lorsqu'elle a été préparée dans des ustensiles en fer. Elle est soluble dans l'éther, le chloroforme, l'alcool, les alcalis, dans le benzol, dans l'acétone; elle est peu soluble dans les essences; elle est insoluble dans le sulfure de carbone.

La résine de scammonée se compose essentiellement de jalapine (orizabine) : $C^{54}H^{56}O^{16}$, glucoside très analogue à la convolvuline, et qui, par les acides dilués et les ferments, se dédouble en glucose et en jalapinol (orizabinol) :



Lorsqu'on la fait bouillir avec les bases, la jalapine donne des sels de l'acide jalapique (orizabinique) : $C^{54}H^{50}O^{18}$. Ce dernier acide constitue une masse hygroscopique amorphe.

La jalapine se dissout à froid dans l'acide sulfurique concentré, et la solution ne tarde pas à se colorer en rouge; l'acide nitrique la décompose en donnant de l'acide oxalique et de l'acide sébacique : $C^8H^{16}(COOH)^2$.

Essai. — La résine de scammonée doit se dissoudre dans l'éther et dans les solutions bouillantes des hydrates alcalins; lorsqu'on sursature ces dernières solutions par un acide, il ne doit pas se former de précipité — absence de colophane, de gayac et d'autres résines —. Enfin la résine de scammonée ne doit rien céder au sulfure de carbone.

La résine de scammonée est purgative, elle sert à la préparation de pilules, de teintures et de biscuits.

La racine du jalap fusiforme (*Radix Orizabae, Stipites Jalapae*), fournie par l'*Ipomœa Orizabensis*, renferme environ 12 % d'une résine identique avec la jalapine (orizabine), et qui se comporte exactement comme cette dernière en présence des dissolvants et des réactifs. Par fermentation, elle donne du jalapinol, et, avec les bases, elle fournit de l'acide jalapique. Cette résine arrive souvent dans le commerce sous le nom de résine de scammonée.

Le rhizome du jalap de Tampico (*Ipomœa simulans*) renferme une résine (tampicine), soluble dans l'éther et qui paraît identique avec la jalapine.

Enfin, la racine de turbith, fournie par l'*Ipomœa Turpethum*, contient aussi une résine (turpethine) analogue à la jalapine ou identique avec elle.

Podophylline.

Résine de Podophyllum.

Podophyllum, *Resina Podophylli*.

On désigne sous ce nom la résine que l'on obtient, en épuisant par l'alcool, le rhizome d'une berbéridée de l'Amérique du Nord, le *Podophyllum peltatum*. On évapore le liquide pour en éliminer l'alcool, puis on verse le résidu dans une grande quantité d'eau froide tenant en solution 1—2 % d'acide chlorhydrique. La podophylline se présente sous forme d'une masse amorphe, ou sous celle d'une poudre légère dont la couleur varie du jaune au brun gris. Elle est presque insoluble dans l'eau, mais elle communique à ce dissolvant une saveur amère, et l'eau avec laquelle on l'a agitée est colorée en brun par le chlorure ferrique et en jaune par l'acétate de plomb. La podophylline est soluble dans l'alcool, ainsi que dans les solutions chaudes des hydrates potassique et sodique; elle n'est entièrement soluble ni dans l'éther, ni dans le chloroforme; elle se dissout dans 100 p. d'ammoniaque à 10 %, en donnant un liquide brunâtre, qui, lorsqu'on le sursature par un acide, précipite des flocons bruns. Suivant Podwysotzki, la podophylline serait un mélange des combinaisons suivantes : 1° acide podophyllique, amorphe; 2° podophyllo-quercitine, cristallisée en aiguilles jaunes; 3° picropodophylline, cristaux légers; 4° podophyllotoxine. Les deux premiers composants sont inactifs; les deux derniers seuls posséderaient les propriétés physiologiques de la podophylline. La podophyllotoxine pourrait même agir comme toxique.

Essai. - La podophylline doit se dissoudre entièrement dans 10 p. d'alcool et dans 100 p. d'ammoniaque. Lorsqu'on l'agite avec de l'eau bouillante et que l'on filtre, on doit obtenir un liquide incolore; enfin, la podophylline ne doit rien céder à l'essence de térébenthine, avec laquelle on l'a mise en macération.

Usages. — On donne la podophylline, comme purgatif, à la dose de 0,04—0,08—0,1 g., 1 à 2 fois par jour. Comme elle donne facilement des coliques, on l'associe généralement à l'extrait de jusquiame. C'est un médicament très actif, et qui doit être conservé séparément.

Dose maxima pour adultes : 0,15 g.; en un jour : 0,4 g.

Résine de Thapsia.

Resina Thapsiæ.

On obtient cette résine en épuisant, par l'alcool chauffé, l'écorce de la racine du *Thapsia garganica*, ombellifère du Nord de l'Afrique. Par évaporation, l'alcool abandonne une résine impure, que l'on

purifie en la reprenant par l'alcool froid; le codex français fait évaporer cette dernière solution alcoolique à consistance de miel. Ainsi préparée, la résine de thapsia est jaune brunâtre, liquide; par la dessiccation, on peut l'obtenir sous forme d'une masse solide cassante. Elle possède une odeur épicée et se dissout dans l'alcool, le sulfure de carbone, les huiles et les essences.

Usages. — A l'intérieur, la résine de thapsia est drastique; à l'extérieur, elle produit une révulsion énergique. Elle sert à préparer l'emplâtre de thapsia. La résine de thapsia doit être conservée séparément.

GOMMES-RÉSINES.

On désigne sous ce nom des produits naturels renfermant un mélange de résine, de gomme ou d'un mucilage végétal, et souvent aussi d'huile essentielle. Les gommes-résines découlent des plantes par des incisions naturelles ou artificielles. Lorsqu'on les triture avec de l'eau, elles fournissent un liquide laiteux, une espèce d'émulsion, produite par la suspension dans le mucilage des parties résineuses finement divisées. Les gommes-résines ne se dissolvent qu'en partie dans l'alcool; la partie gommeuse est obtenue comme résidu.

Scammonée.

Scammonée, gomme-résine de scammonée.

Scammonium, Gummi-resina Scammonium.

La scammonée est le latex desséché de la racine du *Convolvulus Scammonia*. Elle se présente en fragments opaques, friables, gris cendré, souvent percés de cellules; elle brûle avec une flamme fuligineuse et possède une odeur faible de brioche et un arrière-goût âcre, désagréable. Une scammonée de bonne qualité renferme de 75—85 % de résine soluble dans l'éther (jalapine; voyez plus haut). Elle ne doit pas faire effervescence lorsqu'on la traite par un acide dilué — absence de carbonate calcique —, et son décocté ne doit pas bleuir par l'iode — absence d'amidon —; enfin la scammonée ne doit pas laisser plus de 9 % de cendres.

La scammonée est purgative; à cause de son contenu variable en résine, et en raison des falsifications nombreuses auxquelles elle est soumise, on la remplace généralement aujourd'hui par la résine.

Gomme ammoniacque.

Gummi-resina Ammoniacum. Ammoniacum.

La gomme ammoniacque est le suc laiteux, solidifié à l'air, d'une ombellifère asiatique, le *Dorema Ammoniacum*.

Elle se présente sous forme de larmes de la grosseur d'un pois à celle d'une cerise, isolées ou plus ou moins agglomérées, ou bien sous forme de masses irrégulières. La gomme ammoniacque est d'un blanc laiteux à l'intérieur; au dehors, elle est d'un jaune pâle passant au jaune foncé ou au brunâtre dans la drogue ancienne. Elle est cassante à froid, mais elle se ramollit sous l'influence de la chaleur; triturée avec 3 p. d'eau, elle fournit une émulsion blanche: elle possède une odeur particulière, non-alliacée et une saveur âcre, amère. La gomme ammoniacque contient $\frac{1}{3}$ —1 % d'une essence non sulfurée; 70 % d'une résine soluble dans 2 p. de sulfure de carbone et 20—25 % d'un mucilage végétal, renfermant une petite quantité de gomme soluble dans l'eau; le mucilage est en grande partie insoluble dans l'eau et ne donne pas d'acide mucique lorsqu'on le traite par l'acide nitrique. Par la distillation sèche, la gomme ammoniacque donne un liquide oléagineux, bouillant vers 250°, mais elle ne fournit pas d'ombelliférone. Par fusion avec l'hydrate potassique, elle donne des acides gras volatils, de l'acide oxalique et de la résorcine. Par distillation dans un courant d'hydrogène, avec 10 p. de zinc pulvérisé, la gomme ammoniacque donne des hydrocarbures aromatiques. Lorsqu'on la fait bouillir avec de l'eau, on obtient une liqueur jaune d'une réaction acide, que le chlorure ferrique colore en rouge foncé.

Essai.— La gomme ammoniacque, triturée avec 3 p. d'eau, donne une émulsion blanche, qui, additionnée de soude caustique, devient jaune, puis brune. La même émulsion traitée par 3 p. d'acide chlorhydrique ne doit pas se colorer, même lorsqu'on chauffe le mélange à 60 %.

Usages.— On donne la gomme ammoniacque à la dose de 0,5—1—2 g., trois à cinq fois par jour, comme stimulant, expectorant, etc., en pilules ou en émulsion. On l'emploie également à l'extérieur, sous forme d'emplâtre.

Asa foetida.

Gomme-résine Asa foetida.

Gummi resina Asa foetida.

L'Asa foetida est le latex desséché de deux ombellifères de la Perse, le *Ferula Scorodosma* et le *F. Narthex*. Elle se présente sous forme de larmes isolées ou agglomérées, ou bien sous celle de masses amorphes, de couleur blanc rosé, blanc-brunâtre ou violet; la cassure est blanchâtre, mais elle ne tarde pas à se colorer en pourpre, puis en brun. L'asa foetida possède une odeur alliacée, repoussante, et une saveur également alliacée, amère et nauséuse. L'asa foetida renferme de 28—50 % de mucilage insoluble dans l'alcool et qui ne cède à l'eau qu'une très petite quantité de gomme; le résidu ne fournit pas d'acide mucique lorsqu'on le traite par l'acide nitrique. Elle renferme en outre 50—70 % de résine et de 4—9 % d'une essence sulfurée. La

résine se compose d'une petite quantité d'acide férulaïque : $C^{10}H^{10}O^1$, mélangée avec une résine amorphe. Fondue avec l'hydrate potassique, cette dernière donne de la résorcine : $C^6H^4(OH)^2$, de l'acide protocatéchique : $C^6H^5(OH)^2CO.OH$, et des acides gras volatils. Par la distillation sèche, l'asa fœtida fournit de l'ombelliférone : $C^9H^6O^5$ (environ $\frac{1}{4}$ %), ainsi que des huiles vertes, bleues et violettes. L'huile essentielle d'asa fœtida est jaunâtre pâle et possède au plus haut degré l'odeur de la drogue; elle est sans action sur le papier réactif, mais elle ne tarde pas à s'acidifier à l'air en dégageant du sulfide hydrique. Cette essence ne renferme ni oxygène, ni azote; mais elle contient de 20—25 % de soufre; elle commence à bouillir vers 135—140°, et son point d'ébullition s'élève graduellement jusque 300°; en même temps, elle dégage du sulfide hydrique; à cette température, il passe un liquide oléagineux d'un beau bleu foncé. L'essence d'asa fœtida paraît composée d'éther thioallylique (sulfure diallylique) : $C^5H^5.SC^3H^3$, mélangé de petites quantités d'autres composés sulfurés, facilement décomposables.

Essai.— L'asa fœtida en masse est souvent falsifiée par du sable, du sulfate ou du carbonate de chaux. On reconnaît les altérations minérales par incinération de la drogue; le résidu ne doit pas dépasser 10 %. L'asa fœtida ne doit pas donner d'effervescence lorsqu'on l'arrose d'acide chlorhydrique, et, après 6 heures, l'acide doit paraître à peine coloré. Triturée avec 3 p. d'eau, elle forme une émulsion blanchâtre qui devient jaune par addition d'hydrate sodique.

Usages.— L'asa fœtida constitue un stimulant et un antispasmodique; on la donne à la dose de 0,3—0,6—1 g. en pilules, en émulsion. Elle s'emploie également en lavements et, à l'extérieur, sous forme d'emplâtre.

Galbanum.

Gummi resina Galbanum. Galbanum.

Le galbanum est fourni par des ombellifères du genre *Ferula*, habitant la Perse. Il se compose de petites larmes, isolées ou agglomérées, de couleur jaunâtre ou brunâtre, avec une pointe en verdâtre, dont l'odeur est particulière, balsamique, non désagréable, la saveur amère, aromatique; il se présente aussi sous forme de masse. Le galbanum renferme environ 8 % d'une essence bouillant à 160—165°, qui possède la formule des terpènes : $C^{10}H^{16}$, et qui donne avec l'acide chlorhydrique une combinaison cristalline, mais qui ne fournit pas de terpène; il contient, en outre, 20—25 % d'un mucilage végétal et 60—70 % d'une résine de couleur jaune brunâtre clair. Par la distillation sèche, cette résine donne 1 % de son poids d'ombelliférone, de petites quantités d'acide gras et un liquide oléagineux bleu, bouillant à 289° et qui semble identique avec l'huile bleue de l'essence de camomille. Lorsqu'on la fond avec 3 p. de potasse caustique, la

résine de galbanum donne de la résorcine, à côté d'acides gras volatils et d'acide oxalique; lorsqu'on la traite par l'acide nitrique bouillant, elle donne de la trinitrorésorcine; lorsqu'on fait macérer, à une chaleur modérée, le galbanum avec de l'acide chlorhydrique à 1,12 pes. spéc., l'acide se colore graduellement en rouge. Lorsqu'on ajoute au galbanum 3 p. d'eau, puis 1 goutte d'ammoniaque liquide, l'eau prend une fluorescence bleue.

Usages. — On donne le galbanum à la dose de 0,3—0,6—0,9 g. plusieurs fois par jour, en émulsion ou en pilules, comme emménagogue, stimulant et expectorant. Il entre dans la composition de différents onguents.

Sagapenum. On désigne sous ce nom une gomme-résine d'origine inconnue, qui arrivait autrefois en Europe, mais que l'on ne rencontre plus guère aujourd'hui qu'à Bombay, où elle est apportée de la Perse. Elle est assez analogue au galbanum et possède, jusqu'à un certain point, l'odeur de cette dernière drogue. Elle contient de l'ombelliférone et se colore en bleu par l'acide chlorhydrique à 1,12 pes. spéc. Elle ne renferme pas de soufre.

Le sagapenum était autrefois employé aux mêmes usages que le galbanum.

Oliban.

Encens.

Olibanum, Gummi resina Olibanum, Thus.

On l'obtient par des incisions pratiquées dans l'écorce d'une Burséracée de l'Arabie et de l'Afrique orientale, le *Boswellia Carterii*. L'oliban se présente sous forme de larmes ou de grains d'une grosseur variable, d'une couleur blanc jaunâtre à blanc rougeâtre, translucides, recouvertes d'une poudre blanchâtre et souvent fendillées. L'oliban dégage une odeur agréable, surtout lorsqu'on le brûle; il se ramollit dans la bouche et possède une saveur aromatique amère. Il renferme 7 % d'un terpène : $C^{10}H^{16}$, bouillant à 158° et donnant avec l'acide chlorhydrique un composé cristallin; environ 30 % d'une gomme analogue à la gomme arabique, et 50—60 % d'une résine de la formule : $C^{20}H^{32}O$ (Hlasiwetz), qui, lorsqu'on la fond avec la potasse caustique, ne fournit pas de combinaisons aromatiques. Il existe en outre dans l'oliban une petite quantité de matière amère.

Essai. — Lorsqu'on fait macérer l'oliban avec l'alcool, on obtient comme résidu un squelette de gomme, qui conserve la forme primitive de la larme. Les résines de pin se dissolvent complètement dans l'alcool à 90 %. Par la chaleur et par la mastication, l'oliban se ramollit, la sandaraque reste cassante.

Usages. — On emploie parfois l'oliban à l'intérieur, à la dose de 0,2—0,5—0,8 g. comme stimulant et anti-catarrhal; on l'emploie à l'extérieur sous forme d'emplâtre. Sa poudre passe pour guérir de la piqûre des insectes atteints de charbon.

Myrrhe.*Myrrha, Gummi-resina Myrrha.*

La myrrhe s'écoule spontanément de l'écorce d'une Burséracée de l'Arabie, le *Balsamodendron Myrrha*. Elle se présente sous forme de fragments arrondis ou irréguliers, d'un éclat gras, jaunes, rougeâtres ou bruns, parfois tachetés ou réticulés de blanc. La myrrhe possède une odeur particulière, balsamique, agréable, une saveur aromatique, amère et âcre; elle se ramollit par la mastication au point de coller aux dents et fournit avec l'eau une émulsion à peine colorée; lorsqu'on la traite par l'alcool, on obtient un squelette gommeux, ayant conservé la forme du fragment primitif. La myrrhe contient 40—60 % de gomme; 4,4 % d'une essence oxygénée (myrrhol), possédant une grande tendance à se résinifier, et 30 % environ d'une résine, soluble dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone, peu soluble dans l'essence de pétrole et dont la solution dans le sulfure de carbone est colorée en rouge ou en violet par les vapeurs de brome. Par fusion avec l'hydrate potassique, la myrrhe donne de petites quantités d'acide protocatéchique et de pyrocatéchine.

Essai. — La myrrhe est fréquemment falsifiée et notamment par différentes espèces de bdellium. Traitée par l'essence de pétrole, la myrrhe ne doit lui céder au plus que 6 % de son poids, et l'essence de pétrole doit rester incolore. Lorsque l'essence de pétrole enlève plus de 6 %, ou lorsqu'elle se montre colorée en jaunâtre et qu'en même temps la myrrhe renferme du soufre, c'est indice d'une falsification par le bdellium de l'Inde ou le bdellium d'Afrique. Lorsqu'on traite une myrrhe de bonne qualité par l'éther, puis qu'on évapore la teinture étherée ainsi préparée, on obtient un résidu qui se colore en violet rouge, lorsqu'on le traite par l'hydrate de chloral acidifié (hydrate de chloral légèrement mouillé d'eau et abandonné à l'air pendant un jour). Une addition d'alcool à la teinture étherée, ne doit pas provoquer l'apparition d'un trouble ou d'un précipité — absence de résine Dammar et d'autres résines analogues —.

Usages. — On emploie la myrrhe à la dose de 0,2—0,4—0,8 g., plusieurs fois par jour, dans les maladies des voies respiratoires et dans les fluxes des organes génito-urinaires. On l'emploie aussi à l'extérieur, en gargarismes, comme dentifrice, et enfin sous forme d'emplâtres.

Gomme gutte.*Gutti, Gummi-resina Gutti, Cambogia.*

La gomme-gutte est un suc qui découle de l'écorce du *Garcinia Morella*, Clusiacée de l'Inde. Elle se présente en fragments, dont la forme varie avec le mode de récolte du produit; elle est cassante, homogène, de couleur orangé foncé, sa poudre est d'un beau jaune d'or, un peu verdâtre. La gomme-gutte est opaque, même en lamelles minces; lorsqu'on la triture avec de l'eau, elle donne une émulsion d'un jaune magnifique, dont la saveur est brûlante et âcre à l'arrière-

gorge. La gomme-gutte renferme 16—20 % de gomme et 60—80 % d'une résine acide (acide cambogique), facilement soluble dans l'alcool et l'éther, peu soluble dans l'essence de pétrole, et qui, par fusion avec l'hydrate potassique, donne de l'acide pyrotartrique, de l'acide iso-uvitique, de la phloroglucine, ainsi que de l'acide acétique et d'autres acides gras.

Essai. — L'émulsion obtenue au moyen de 1 p. de gomme-gutte et de 2 p. d'eau devient limpide lorsqu'on y ajoute 1 p. d'ammoniaque liquide, et se colore en rouge-feu; l'amidon, le sable, les fragments d'écorce, seraient obtenus comme résidu. La solution ammoniacale ainsi préparée, additionnée d'une petite quantité de solution de nitrate d'argent et chauffée, ne doit pas noircir par suite de la réduction de l'argent — absence de dextrine —. Le résidu de la solution ammoniacale, lavé et traité par un peu de solution d'iode, ne doit pas verdier ou bleuir — absence d'amidon —.

Usages. — On emploie la gomme-gutte comme drastique et irritant. Elle entre dans la composition de différentes pilules. Dose maxima (Pharm. belge et germ.) : 0,3 g. En un jour : 1 g. Une dose de 3—4 g. est toxique pour un adulte.

Euphorbe.

Euphorbium, Gummi Euphorbium, Resina Euphorbium.

La résine d'euphorbe est constituée par le latex desséché d'une Euphorbiacée du Maroc, l'*Euphorbia resinifera*. Elle se présente sous forme de fragments irréguliers, cassants, mats, de couleur jaune pâle, opaques, entremêlés de débris végétaux. Elle est toxique; sa poudre provoque des étternuements violents et l'inflammation des muqueuses. L'euphorbe ne renferme pas d'essence; elle se compose d'environ 38 % d'une résine, soluble dans l'alcool froid et qui possède la saveur âcre de la drogue : $C^{10}H^{15}O^2$ (Hlasiwetz), 22 % d'euphorbone : $C^{15}H^{24}O$ (Hesse) ou : $C^{15}H^{22}O$ (Flückiger), insoluble dans l'eau et dans l'alcool froid, soluble dans l'essence de pétrole, l'éther, le benzol, le chloroforme. L'euphorbone peut cristalliser en aiguilles ou en paillettes incolores, insipides; elle présente de très grandes ressemblances avec la lactuone. L'euphorbe renferme en outre 18 % de gomme, 12 % de malates. Par incinération, elle laisse 10 % de cendres, composées surtout de chlorure potassique et de carbonates sodique et calcique. Elle ne donne pas d'ombelliférone par la distillation sèche, et n'est guère attaquée par l'hydrate potassique en fusion.

Usages. — L'euphorbe est un irritant puissant. On l'a employée comme drastique à la dose de 0,025—0,05—0,1 g., mais elle produit aisément des inflammations du tube digestif. À plus forte dose, elle est toxique. Antidotes : l'opium, les mucilages, les émulsions; à l'extérieur, on l'emploie comme révulsif, sous forme d'onguent. L'euphorbe est surtout usitée en médecine vétérinaire.

Lactucarium.

Le lactucarium est le latex desséché de différentes plantes du genre *Lactuca*. Le lactucarium proprement dit est produit par le *L. virosa*; il porte parfois aussi le nom de lactucarium allemand (*Lactucarium Germanicum*). Le produit fourni par le *L. sativa* est la thridace (*Tridax*, seu *Lactucarium Gallicum*).

Le lactucarium constitue des masses irrégulières, peu friables, de couleur brun jaune, plus blanchâtre intérieurement, d'une odeur narcotique, d'une saveur très amère. Il n'est pas entièrement soluble dans l'eau, ni dans l'alcool, ni dans l'éther; par la chaleur, il se ramollit, sans entrer en fusion. Il renferme environ 8 % de substances inorganiques, 1 % d'acide oxalique libre, qui communique à sa solution une réaction fortement acide, 2 % de mannite, jusque 66 % de lactucone ou lactucérine, de la lactucine, de l'acide lactucique (?), de la résine et une matière amère ou lactucopicroine (?) (Kromayer). La lactucine : $C^{14}H^{14}O^1$, que l'on rencontre dans l'extrait obtenu du lactucarium par l'eau bouillante, en compagnie de la matière amère et de l'acide lactucique (?), peut cristalliser en lamelles brillantes, neutres, d'une saveur amère, difficilement solubles dans l'eau. La lactucone ou lactucérine : $C^{15}H^{24}O$ (?) peut être retiré du lactucarium au moyen de l'essence de pétrole, du sulfure de carbone, du chloroforme ou, mieux encore, au moyen d'un mélange de 1 p. de chloroforme et de 3 p. d'alcool concentré; elle constitue une poudre blanche, cristalline, neutre, inodore, insipide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle ressemble beaucoup à l'euphorbone, à la taraxacérine du pissenlit, à l'échicérine de l'*Alstonia scholaris*, et peut-être est-elle identique avec ces différentes substances.

La thridace du codex français est l'extrait de laitue cultivée; elle renfermerait une lactucone de la formule : $C^{14}H^{24}O$ (Wigman), entrant en fusion à 293°, qui, sous l'influence du pentasulfure de phosphore : P^2S^5 , donne un hydrocarbure : $C^{14}H^{32}$.

Essai. — On traite le lactucarium par l'eau bouillante et l'on filtre; le liquide filtré se trouble par refroidissement; il ne doit pas se colorer lorsqu'on l'agite avec de l'iode pulvérisé — absence d'amidon —; il doit devenir limpide, par addition d'ammoniaque ou d'alcool, et la liqueur ammoniacale doit précipiter abondamment, lorsqu'on y ajoute de la solution de sulfate calcique — présence d'acide oxalique (réaction d'identité) —. Enfin, le chlorure ferrique ne doit pas précipiter la solution alcoolique du lactucarium — absence de matières tanniques —. Le lactucarium ne doit pas abandonner plus de 10 % de cendres.

Usages. — On emploie le lactucarium comme narcotique léger et comme calmant. La pharmacopée germanique fixe (comme dose maxima du lactucarium allemand) 0,3 g. et en un jour, 1 g. Suivant

certain auteurs (Fronmüller), ces doses sont un peu faibles, et l'on pourrait ingérer 1,5 g. de lactucarium allemand.

RÉSINES FOSSILES.

Succin.

Ambre jaune.

Succinum, Ambra, Ambra citrina.

Le succin est la résine fossile de conifères de l'époque tertiaire, encore inconnues, mais auxquelles on a donné le nom de *Pinus succinifer*. On trouve le succin sur les côtes prussiennes de la Baltique et parfois aussi sur celles de l'Angleterre, de la Sicile, de la Syrie, de l'Afrique, de l'Australie, etc. La mer, en corrodant les rives, entraîne les fragments de succin qu'elle rejette sur le rivage. Parfois aussi, on extrait le succin du terrain qui le renferme. La couleur du succin varie du jaune pâle au rouge et au brun; quelquefois, le succin est entièrement transparent; d'autres fois, il est translucide ou même presque opaque; sa cassure est conchoïde; sa pes. spéc. est de 1,06—1,10; il s'électrise négativement par le frottement. Le succin est insoluble dans l'eau et ne se dissout que pour $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ de son poids, dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'essence de térébenthine. Il renferme environ 80 % d'une résine insoluble dans l'alcool et l'éther : le bitume de succin ou succinin, deux autres résines plus ou moins solubles dans les mêmes dissolvants, de l'acide succinique libre et des traces d'essence. Il ne laisse guère que 0,2 % de cendres. Par ébullition avec l'acide nitrique, il donne une petite quantité d'un camphre analogue à celui des Laurinées; lorsqu'on évapore la solution nitrique, on obtient environ 8 % d'acide succinique. Lorsqu'on le soumet à la distillation sèche, le succin entre en fusion vers 290° en se décomposant; à une température supérieure, il donne de l'eau, de l'acide succinique, de l'huile de succin, un peu d'acides gras et de camphre de succin : C¹⁰ H¹⁸ O; environ 70 % du succin fondu se transforment en une masse noire, brillante, soluble dans l'essence de térébenthine et dans l'huile de lin (colophane de succin, *colophonium succini*). Le succin renferme un peu de soufre et donne à la distillation sèche un peu de sulfide hydrique.

Essai. — Le succin ne doit pas se dissoudre, en quantité notable, dans l'alcool froid; la colophane et d'autres résines semblables seraient enlevées par ce dissolvant. Il se distingue du copal, qui parfois lui ressemble énormément, en ce qu'il entre en fusion à une température notablement supérieure à la température de fusion de la grande majorité des copals; de plus, lorsqu'on le chauffe dans un tube à réaction sec, le succin donne des vapeurs d'une odeur épicee; enfin, lorsqu'on fait digérer le succin finement pulvérisé avec la solution de soude caustique, que l'on filtre, que l'on neutralise le liquide filtré par l'acide

chlorhydrique et que l'on évapore la solution à siccité, on obtient un résidu dont l'alcool enlève l'acide succinique, reconnaissable à ses caractères.

Usages. — Le succin est parfois employé sous forme de poudre; il sert à la préparation de l'acide succinique, de l'huile de succin, de teintures, etc.

L'Asphalte, bitume de Judée, *Asphaltum*, *Bitumen Judaicum*, est une résine fossile, produite vraisemblablement par la résinification d'une huile minérale; on en trouve au voisinage de la Mer Morte, au Pérou, à la Havane, etc. L'asphalte de la Mer Morte arrive sans préparation dans le commerce; lorsqu'il est mélangé de roches et de matières terreuses, on le fait bouillir dans l'eau, et l'on recueille la couche résineuse qui se rassemble à la surface du liquide. L'asphalte constitue des masses amorphes, cassantes, presque inodores et insipides, dont la couleur varie du brun foncé au noir; il est insoluble dans l'eau; il est partiellement soluble dans l'alcool, l'éther et les bases, entièrement soluble dans la benzine de pétrole et dans l'essence de térébenthine. A une température modérée, il se ramollit. Lorsqu'on le chauffe avec précaution, il donne un peu d'huile volatile (pétrolène); lorsqu'on le chauffe fortement, il se décompose en laissant un charbon poreux et en donnant un distillé d'une odeur de goudron, se composant essentiellement de terpène; c'est l'huile d'asphalte, *Oleum asphalti*.

L'asphalte sert à la préparation de laques et de vernis; mélangé de sable, de calcaire, etc., il sert de pavage.

CAOUTCHOUC.

Le caoutchouc est constitué par le latex desséché de différentes Euphorbiacées de l'Amérique médionale (*Siphonia elastica*; *S. brasiliensis*, etc.), de différentes Apocynées (*Urceola elastica*, *Vahea gum-mifera*, etc.), enfin de différentes Artocarpées (*Ficus elastica*, *F. Indica*, etc.).

Pour obtenir le caoutchouc, on blesse ou on incise les arbres qui en renferment, et l'on recueille le latex blanc qui découle des blessures. Ce latex renferme environ 31,7 % de caoutchouc à l'état d'émulsion (Faraday); il est soumis à la dessiccation, ou bien encore, il est abandonné au contact de l'air; le caoutchouc se rassemble à la partie supérieure du liquide; on l'enlève et on le dessèche. On favorise aussi sa séparation, soit en faisant bouillir le latex, soit en l'additionnant de sel marin, d'alun ou d'un peu d'alcool.

A l'état de pureté, le caoutchouc constitue une masse blanche, amorphe, élastique; le produit du commerce, qui renferme des matières colorantes et d'autres substances enlevées à la plante, possède une coloration qui varie du jaune au brun foncé. Sa pes. spéc. est de 0,94 environ. A la température ordinaire, le caoutchouc est mou, élastique et les fragments qu'on en découpe sont facilement réunis par pression. Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

L'éther, le benzol, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'essence de térébenthine, le pétrole, imprègnent rapidement le caoutchouc, en le gonflant et en le dissolvant en partie; son meilleur dissolvant est le liquide que l'on obtient par la distillation sèche du caoutchouc lui-

même. Par une longue conservation à l'air et à la lumière, le caoutchouc absorbe l'oxygène, perd son élasticité et devient cassant. Il est très résistant à l'action des acides, du chlore et des bases; l'ammoniaque le gonfle fortement et finit par le transformer en une masse visqueuse; les acides sulfurique, nitrique et nitreux, concentrés, le détruisent assez rapidement.

Le caoutchouc pur paraît répondre à la formule : $C^{20}H^{32}$; le produit brut renfermerait aussi un hydrocarbure : C^8H^{14} . A 120° , le caoutchouc entre en fusion, on se transformant en une masse visqueuse, qui reste longtemps telle, même après refroidissement. Il brûle avec une flamme éclairante, fuligineuse, en dégageant une odeur particulière, désagréable; par la distillation sèche, le caoutchouc donne, à côté d'oxyde de carbone, d'anhydride carbonique et de méthane, du butylène (eupione ou caoutchène) : C^4H^8 , ainsi qu'un liquide — huile de caoutchouc —, qui renferme l'isoprène : C^5H^8 , bouillant à 38° , la caoutchine : $C^{10}H^{16}$, bouillant à 171° , et le hévène : $C^{15}H^{24}$ ou $(C^5H^8)^n$.

Le caoutchouc du commerce est obtenu par purification du caoutchouc naturel; ce dernier est ramolli dans l'eau bouillante, découpé, manipulé par des rouleaux, lavé au carbonate sodique, puis façonné en plaques. Le caoutchouc vulcanisé, qui présente toute l'élasticité du caoutchouc ordinaire en même temps qu'une plus grande résistance aux dissolvants et aux agents chimiques, est obtenu par incorporation du soufre dans le caoutchouc ordinaire; le soufre est introduit comme tel, ou bien on traite le caoutchouc par des combinaisons sulfurées, cédant facilement leur soufre, telles que le chlorure de soufre en solution dans le sulfure de carbone, ou le pentasulfure potassique en solution chauffée. Le caoutchouc vulcanisé est de couleur grise; il renferme 1—2 % de soufre combiné et 5—15 % de soufre mélangé mécaniquement; ce dernier peut lui être enlevé par les solutions d'hydrates potassique et sodique, ainsi que par le sulfure de carbone ou l'essence de térébenthine.

Le caoutchouc durci, Ebonite, Vulcanite, est du caoutchouc auquel on a mélangé intimement 50 % de soufre, puis que l'on a malaxé et chauffé vers 150° . L'ivoire artificiel est un produit analogue que l'on prépare en traitant le caoutchouc, dissous dans le chloroforme, par le chlore ou le gaz ammoniac; la masse blanche obtenue est additionnée de différentes substances minérales : sulfate barytique, oxyde magnésique, phosphate calcique, carbonate zincique, etc., et malaxée de nouveau, elle acquiert ainsi une grande dureté et peut servir à différents usages.

Gutta-percha.

Le gutta-percha est un produit analogue au caoutchouc, bien que moins répandu dans la nature, que l'on retire de différents arbres de la famille des Sapotacées et notamment de l'*Isonandra Gutta* des Indes Orientales. Le gutta-percha est recueilli et purifié par des procédés analogues à ceux que nous avons indiqués pour le caoutchouc. Il se présente dans le commerce en masses amorphes, jaune brunâtre ou brun foncé, opaques sous une certaine épaisseur, transparentes en lamelles minces; par la chaleur, il dégage une odeur

analogue à celle du caoutchouc; il est un peu plus lourd que l'eau et très mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité. A 80°, il se ramollit suffisamment pour pouvoir être laminé. Sa solubilité est en général la même que celle du caoutchouc; son meilleur dissolvant est également le liquide obtenu par la distillation sèche du caoutchouc ou du gutta-percha.

Le gutta-percha pur possède la même formule que le caoutchouc : $C^{20}H^{32}$; le produit brut, outre cet hydrocarbure, renferme encore des produits d'oxydation de celui-ci, le fluavile : $C^{20}H^{32}O$, et l'albane : $C^{20}H^{32}O^2$. Par la distillation sèche, il donne, comme le caoutchouc, de l'isoprène, de la caoutchine et du hévéne. Par le soufre, on convertit le gutta-percha en produits analogues au caoutchouc vulcanisé et à l'ébonite.

On emploie en chirurgie, sous le nom de papier de gutta-percha, *Percha lamellata*, du gutta-percha laminé en feuilles minces, transparentes. On connaît sous celui de traumaticine une solution de 1 p. de gutta-percha purifié et divisé, dans 10 p. de chloroforme, solution obtenue à la faveur d'une température de 30—40°. La traumaticine est un liquide sirupeux, qui sert aux mêmes usages que le collodion.

EXTRAITS.

Avec Flückiger, nous désignons sous ce nom quelques produits naturels, obtenus par l'évaporation artificielle ou spontanée de sucres végétaux. Les extraits dont nous parlons ici sont ceux qui, entre autres constituants, renferment des résines.

Aloès.

Aloë, Succus Aloës inspissatus.

L'aloès est obtenue par l'évaporation du suc de différentes Liliacées, appartenant au genre *Aloë*; il constitue une masse solide, dont l'aspect et les propriétés organoleptiques varient considérablement d'après les plantes qui l'ont fournie et d'après le mode de préparation. Les aloès sont généralement de couleur brune, transparents ou opaques; ils possèdent tous une saveur très amère et des propriétés drastiques; ils sont cassants et se dissolvent dans l'eau bouillante, en donnant une solution de couleur très foncée. L'aloès prescrit par la pharmacopée belge (1885) est l'aloès du Cap; c'est aussi le produit officinal en Allemagne. L'Angleterre emploie presque exclusivement l'aloès des Barbades. L'aloès lucide, le plus répandu, se dissout dans 2 p. d'eau chaude; mais après quelques jours, et lorsqu'on expose la liqueur à la température de 0°, il se sépare une matière résinoïde, résine d'aloès, dont le poids représente les $\frac{2}{3}$ environ de celui de l'aloès employé; le liquide surnageant est coloré en brun foncé et possède une réaction faiblement acide. L'aloès se dissout complètement dans 5 p. d'alcool froid; il est presque insoluble dans l'éther, le benzol, l'essence

de pétrole, le sulfure de carbone, et entièrement insoluble dans le chloroforme; il se dissout dans l'ammoniaque et les hydrates alcalins, ainsi que dans l'acide acétique glacial et dans la glycérine. La solution aqueuse d'aloès possède une faible réaction acide; l'acide sulfurique dilué y produit un trouble; le tannin et l'acétate plombique la précipitent en jaune gris; les alcalis la colorent en brun foncé et le chlorure ferrique, en noir.

L'aloès renferme des traces (1 : 37000) d'une essence dont l'odeur et la saveur se rapprochent de celles de l'essence de menthe; l'aloïne, matière amère qui cristallise en aiguilles jaunes, 50—60 % d'aloétine ou amer d'aloès, matière amorphe, soluble dans l'eau; 25—30 % de résine d'aloès, insoluble dans l'eau et dont la saveur n'est pas amère. Les différentes variétés d'aloès ne renferment pas une seule et même aloïne, mais bien des modifications de cette substance, auxquelles on a donné les noms de socaloïne, nataloïne et barbaloïne, suivant qu'on les rencontre dans l'aloès de Socotra, dans celui de Natal ou dans celui des Barbades (voyez : aloïne). Lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps l'aloès avec l'acide sulfurique dilué, on obtient de l'acide paracoumarique; par coction avec l'acide nitrique concentré, il donne des acides aloétique : $C^{11}H^1(NO^2)^4O^2$, chrysammiq. : $C^{14}H^2(NO^2)^4(OH)^2O^2$, picrique et oxalique. L'acide aloétique est une poudre cristalline, de couleur orangée, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, dont la solution est colorée en rouge par les hydrates alcalins, et en violet par l'ammoniaque. Lorsqu'on fond l'aloès avec l'hydrate potassique, il se dégage de l'hydrogène et l'on obtient de l'orcine : $C^6H^3(CH^3)(OH)^2 + H^2O$, de l'acide paraoxybenzoïque, de l'acide oxalique et des acides gras volatils, enfin un acide cristallisé peu soluble dans l'eau, l'acide alorcique : $C^6H^2(CH^3)^2(OH)CO.OH$. Soumis à la distillation avec la chaux vive, l'aloès donne un liquide oléagineux (aloïsol), qui renferme du xylénol : $C^6H^3(CH^3)^2.OH$, de l'acétone et des hydrocarbures. Lorsqu'on sature de gaz chlore une solution aqueuse d'aloès il se forme du chloranil (quinone tétrachlorée) : $C^6Cl^4O^2$. Le brome produit un précipité jaune dans les solutions d'aloès, même très diluées.

Essai de l'aloès du Cap. On dissout 5 g. d'aloès, à la faveur de l'ébullition, dans 100 g. d'eau distillée; la solution est opérée dans un petit matras préalablement taré; on abandonne la liqueur au repos, pendant un jour, à un endroit dont la température ne dépasse pas 10°; après ce laps de temps, la résine d'aloès s'est précipitée au fond du matras, sous forme d'une couche adhérente; on décante le liquide surnageant, on lave la résine au moyen d'un peu d'eau, et l'on dessèche le matras et son contenu. Un bon aloès abandonne dans ces conditions de 33 à 35 % de résine.

Une solution de 1 p. d'aloès dans 4 p. d'alcool est limpide et reste telle, même lorsqu'on l'expose au froid. L'aloès ne doit pas abandonner beaucoup plus de 4 % de cendres, enfin l'aloès du Cap ne doit pas céder à l'éther plus de 3 % de son poids.

Cachou.

Terre du Japon.

Catechu, terra Japonica.

Le cachou est un extrait que l'on obtient en faisant bouillir dans l'eau, le bois de l'*Acacia Catechu*, et celui de l'*A. Suma*, légumineuses de l'Inde; le décocté obtenu est évaporé, jusqu'à ce qu'il se prenne en masse par refroidissement. Le cachou se présente en masses opaques, cassantes du moins à la surface, parfois encore molles à leur intérieur; lorsqu'il est entièrement sec, il possède une cassure conchoïde brillante, brun foncé, par ci par là rougeâtre ou de couleur hépatique. La poudre de cachou transportée sous le microscope, se montre nettement cristalline. Lorsqu'on traite le cachou par l'eau froide, on obtient une liqueur trouble, d'un brun foncé, et un dépôt blanchâtre; l'eau bouillante et l'alcool dissolvent le cachou en laissant les corps étrangers qu'il peut contenir. Le cachou renferme environ 50 % d'acide cachoutannique, de la catéchine : $C^{21}H^{20}O^9$, des matières extractives, des sels inorganiques et de la quercétine, ou rouge de cachou : $C^{24}H^{16}O^{11}$. Par distillation sèche, le cachou donne de la pyrocatechine; par fusion avec l'hydrate potassique, de l'acide protocatéchique et de la phloroglucine.

L'acide cachoutannique : $C^{15}H^{12}O^5$ (?), est la partie du cachou qui se dissout dans l'eau; il constitue une masse rougeâtre amorphe, d'une saveur très astringente; il est soluble aussi dans l'alcool et l'éther alcoolique. Lorsqu'on le fait bouillir avec les acides dilués, il précipite une matière amorphe, brune, en donnant de la glucose. Il précipite les alcaloïdes, la gélatine et forme avec la peau une espèce de cuir. Il précipite en vert sale la solution neutre de chlorure ferrique et réduit les solutions des sels des métaux nobles.

La catéchine : $C^{21}H^{20}O^9 + 5H^2O$, ($C^{19}H^{18}O^8$, Hlasiwetz) ou acide catéchinique est la partie du cachou qui est peu soluble dans l'eau; elle existe aussi dans le gambir et dans le bois de l'*Anacardium occidentale*; on l'obtient en faisant cristalliser plusieurs fois de l'alcool bouillant ou de l'éther acétique, la partie du cachou qui se dissout difficilement dans l'eau; on décolore les liqueurs par le charbon animal. La catéchine forme des aiguilles blanches, satinées, d'une saveur astringente, peu solubles dans l'eau froide, facilement solubles dans l'eau bouillante et l'alcool. A l'état anhydre, elle entre en fusion à 160—165°; en solution alcaline, elle s'oxyde rapidement en se colorant; les sels ferriques colorent sa solution en vert intense. La catéchine ne précipite ni la gélatine, ni les alcaloïdes, mais elle réduit les solutions des sels des métaux nobles. Lorsqu'on la chauffe au delà de 160°, elle se transforme en acide cachoutannique. Par distillation sèche et par fusion avec l'hydrate potassique, elle donne les mêmes produits que ce dernier acide.

Essai du cachou. — On pulvérise 1 g. de cachou et on le fait bouillir dans un tube à réaction avec 10 c.c. d'alcool à 90 %; on décante dans un filtre taré et on lave soigneusement le tube au moyen de 5 c.c. d'alcool; on dessèche le filtre et on le pèse; il ne doit pas renfermer plus de 0,15 g. de résidu. 3 gouttes du liquide alcoolique étendues de 10 c.c. d'alcool dilué et additionnées de 1 g. de chlorure ferrique en solution, donnent une liqueur verdâtre, mais non pas bleue ou violette — absence de matières tanniques étrangères - . 1 g. de cachou pulvérisé est chauffé à l'ébullition avec 20 g. d'eau; on abandonne

le liquide au refroidissement, on filtre sur un filtre taré, on lave avec un peu d'eau, puis on dessèche le filtre à 100° et on le pèse; le résidu ne doit pas dépasser 0,15 g. Enfin, le cachou ne doit pas laisser plus de 6 % de cendres.

Usages. — On emploie le cachou comme astringent, à la dose de 0,5 - 1 g., dans les catarrhes chroniques des muqueuses, la dysenterie; à l'extérieur, comme dentifrice, etc. Il sert à la teinture des tissus et paraît empêcher l'incrustation des chaudières.

Gambir, cachou clair, Catechu pallidum, extractum Uncariae. Le gambir est un extrait analogue au cachou, que l'on retire d'une Rubiacée indienne, l'*Uncaria Gambir*. Il est ordinairement découpé en fragments cubiques, de couleur rouge brun à l'extérieur, jaune pâle à l'intérieur; les fragments sont friables, l'aspect de leur surface est grenu. Lorsque le gambir a été soigneusement préparé, il constitue une masse terreuse, blanchâtre, qui, à la longue, brunît superficiellement; sa saveur est astringente, amère, ensuite douceâtre. Le gambir renferme jusque 15 %, d'impuretés insolubles dans l'alcool bouillant; la portion soluble dans ce dissolvant se compose presque en entier de catéchine.

Le gambir est employé, dans son pays d'origine, à la fabrication du bétel. Il sert aussi dans la teinture et dans la tannerie.

MATIÈRES TANNIQUES.

On désigne sous ce nom des combinaisons ternaires, très répandues dans le règne végétal, qui ont pour caractère commun d'être solubles dans l'eau et dans l'alcool, de donner avec les sels ferriques des colorations bleues ou vertes, de posséder une saveur astringente, de précipiter les alcaloïdes et de transformer la gélatine de la peau en un produit insoluble et imputrescible (cuir). Elles présentent les propriétés d'acides faibles; par la distillation sèche, elles donnent généralement de la pyrocatechine; par fusion avec l'hydrate potassique, de l'acide protocatéchique et de la phloroglucine. Par ébullition avec les acides minéraux dilués, elles donnent de la glucose et une substance amorphe, rouge, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et les alcalis caustiques (phlobaphène).

En général, on obtient les matières tanniques en précipitant, par l'acétate basique de plomb, l'extrait aqueux des parties de plantes qui les renferment; on lave soigneusement le précipité, puis on le délaye dans l'eau et on le décompose par le sulfide hydrique.

La constitution des matières tanniques est encore peu connue; comme elles donnent de la glucose lorsqu'on les traite par les acides dilués, on les considère souvent comme des glucosides; toutefois, on n'a jamais pu constater la préexistence du sucre dans les matières tanniques, et l'on ignore s'il s'y trouve sous forme d'une espèce de combinaison étherée, comme c'est le cas pour les glucosides. De plus, tous les glucosides peuvent cristalliser, tandis que les matières tanniques sont amorphes; enfin, le dédoublement des matières tanniques, avec formation de glucose, ne s'opère pas aussi facilement

que dans les glucosides véritables; pour qu'il se produise, il est nécessaire de faire bouillir pendant longtemps les matières tanniques avec les acides minéraux dilués, de façon qu'une partie de ces matières est généralement décomposée. Hlasiwetz admet que les substances tanniques puissent être envisagées comme des dérivés éthers de la dextrine ou des gommés, au même titre que nous considérons les véritables glucosides comme des espèces d'éthers de la glucose.

On a subdivisé les matières tanniques d'après la façon dont elles se comportent en présence des sels ferriques. On les distingue aussi en tannins physiologiques et en tannins pathologiques: les premiers sont propres à la tannerie, ils ne donnent pas d'acide gallique par la fermentation; à la distillation, ils ne fournissent pas de pyrogallol; les seconds servent aux usages médicaux, mais ils ne donnent pas avec la gélatine de composé imputrescible; aussi ne peuvent-ils servir à la tannerie; au nombre de ces derniers, se trouvent les tannins fournis par différentes noix de galles.

On dose la matière tannique d'une écorce en en pulvérisant 25 g. que l'on fait bouillir pendant une heure dans $\frac{3}{4}$ de litre d'eau distillée; après refroidissement, on étend d'eau jusqu'à 1 litre, puis on filtre la liqueur, on prélève 50 c.c. du liquide filtré et on les traite par une solution de gélatine fraîchement préparée, jusqu'à cessation de précipité; on obtient la solution de gélatine en dissolvant dans un litre d'eau 5 g. de gélatine desséchée; l'addition de quelques gouttes d'acide sulfurique dilué, ou d'un peu de chlorure ammonique, favorise la clarification de la liqueur. On opère un second essai avec une écorce de même nature, notoirement bonne, et l'on compare les nombres de c.c. de la solution de gélatine employés dans l'un et l'autre essai.

On peut doser, par pesée, les matières tanniques, en faisant bouillir à plusieurs reprises, avec de l'eau, les substances qui les renferment; l'ébullition dure chaque fois $\frac{1}{2}$ — 1 heure. Les liqueurs filtrées sont précipitées par un excès de solution d'acétate cuivrique (1:20): il se forme un dépôt floconneux brun, que l'on rassemble sur un filtre, qu'on lave soigneusement à l'eau bouillante, que l'on sèche, puis que l'on incinère dans un creuset de porcelaine. Après refroidissement, on mouille le contenu du creuset d'acide nitrique et on l'incinère de nouveau; on laisse refroidir dans l'exsiccateur, puis on pèse comme oxyde de cuivre: Cu O; 1 g. d'oxyde Cu O représente 1,3061 g. de matières tanniques.

Acide quercitannique: $C^{17}H^{16}O^9$ (?). Cette matière tannique existe dans l'écorce de chêne. C'est une poudre amorphe, jaune brun ou rougeâtre, soluble dans l'eau et l'alcool et qui, par ébullition avec l'acide sulfurique dilué, donne un phlobaphène (rouge de chêne) brun rouge, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, soluble dans les alcalis caustiques. Il est douteux que l'acide quercitannique soit un glucoside.

Les écorces du saule et de différentes conifères renferment des tannins encore très peu connus.

Acide quinoannique: $C^{14}H^{16}O^9$ (?). On le rencontre dans l'écorce de la plupart des quinquinas. C'est une poudre jaune pâle, friable, hygroscopique, astringente, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, qui colore les sels ferriques en vert, précipite la gélatine, l'albumine, l'empois d'amidon, et donne de la glucose et du rouge de quinquina, lorsqu'on la traite par les acides dilués. Le rouge de quinquina est soluble dans l'alcool et les alcalis; par fusion avec l'hydrate potassique, il donne de l'acide protocatéchique.

Acide quinovatannique. Il existe dans l'écorce de *China nova*. Les acides le dédoublent en glucose et en rouge de quinoa. Il colore les sels ferriques en vert mais il ne précipite pas la gélatine.

Acide ratanhiotannique. Il représente la matière tannique de la racine de ratanhia. C'est une masse amorphe, rouge, que les acides dédoublent en glucose et en rouge de ratanhia. Il colore les sels ferriques en vert foncé.

Acide tannaspidique (acide filicitannique, acide ptéritannique). On le rencontre dans le rhizome de la fougère mâle; il colore les sels de fer en vert olive et se dédouble, sous l'influence des acides, en glucose et en rouge de fougère.

Acide punicotannique. Il existe dans l'écorce de la racine du *Punica Granatum*. Il colore le chlorure ferrique en noir; l'acide sulfurique le dédouble en glucose et en acide ellagique.

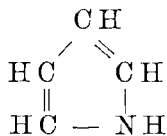
Acide caféannique : $C^{15}H^{18}O^8$. On le rencontre dans les feuilles et les graines du caféier, ainsi que dans la racine de canca. Il est amorphe, soluble dans l'eau et l'alcool; il colore les sels ferriques en vert. Il s'altère facilement à l'air, surtout en présence de l'ammoniaque. Lorsqu'on le chauffe avec l'acide sulfurique et le peroxyde de manganèse, il donne de la quinone et de l'acide formique; lorsqu'on le fait bouillir avec une solution d'hydrate potassique, il donne de l'acide caféique : $C^9H^8O^4$, et de la glucose. Par fusion avec la potasse, il donne de l'acide protocatéchique.

Le thé renferme un tannin en apparence très semblable à celui de la noix de Galles.

La racine de tormentille, le houblon, l'écorce de la racine de maronnier d'Inde, etc., etc., renferment des matières tanniques analogues aux précédentes.

BASES PYRROLIQUES.

Les bases pyrroliques répondent à la formule générale : $C^4H^{2n-3}N$. On les rencontre dans les produits de la distillation sèche des os, en compagnie des bases pyridiques. Le premier terme de la série des bases pyrroliques, le pyrrol, possède la constitution représentée par la formule suivante :

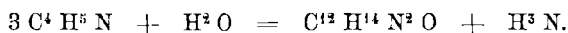


Représentant une chaîne fermée, de 5 membres, dans laquelle 1 atome de carbone est remplacé par 1 atome d'azote.

Pyrrol : C^4H^5N . Le pyrrol se produit dans la distillation sèche du goudron de houille, des os et de différentes matières animales; lorsqu'on chauffe à 150° le baryte avec l'albumine, lorsqu'on distille le mucate ammonique seul ou mélangé de glycérine, lorsqu'on chauffe le saccharate ammonique, etc. On le prépare en traitant les produits de la distillation des os par une solution acide, afin de les laver, puis en les soumettant à la distillation. On recueille les fractions qui distillent entre 98° et 150° , on les chauffe avec de l'hydrate potassique, jusqu'à ce qu'elles ne dégagent plus d'ammoniaque, on les distille, on sépare les portions bouillant entre 115° et 130° et l'on y ajoute du potassium, autant qu'il s'en dissout. Il se forme du pyrrol potassé que l'on filtre, qu'on lave

rapidement à l'éther absolu et que l'on décompose par l'eau. On rectifie ensuite à la vapeur d'eau.

Le pyrrol est liquide; il entre en ébullition à 126,2° sous une pression de 746,5 mm.; sa pes. spéc. est de 0,9752 à 12,5°. Son odeur se rapproche de celle du chloroforme. Au contact de l'air, il se colore graduellement en jaune puis en brun; il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans l'alcool et dans l'éther. Lorsqu'on le chauffe avec les acides dilués, il se décompose en ammoniac et en rouge de pyrrol: $C^{12}H^{14}N^2O$:



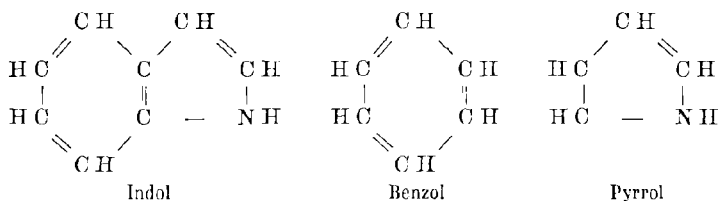
Lorsqu'on traite le pyrrol par l'acide nitrique, il donne de l'acide oxalique. Un copeau de sapin imbibé d'acide chlorhydrique se colore en rose, puis en carmin, lorsqu'on l'expose aux vapeurs de pyrrol. Le pyrrol se combine avec les sels, mais non pas avec les acides, si ce n'est avec l'acide picrique.

Le pyrrol est le premier terme d'une petite série qui comprend différents homopyrrols: $CH^5.C^4H^3.NH$, le diméthylpyrrol, le triméthylpyrrol et quelques autres combinaisons assez peu importantes.

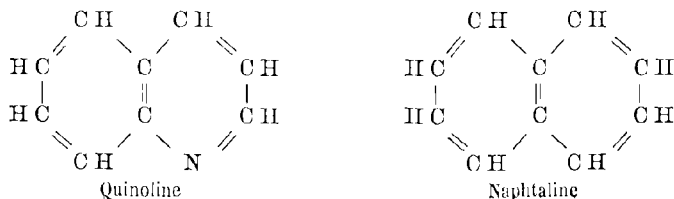
Le pyrrol forme différents acides carbopyrroliques. L'un de ces acides, l'acide α -carbopyrrolique: $C^5H^5NO^2$, a pour anhydride la pyrocolle: $C^{10}H^6N^2O^2$ ou $C^4H^3.N \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} .N.C^4H^3$. La pyrocolle se produit dans la distillation sèche de la gélatine; elle forme des lamelles foliacées, micacées, ou des tables clinorhombiques. Elle fond, en tube fermé, à 268–269°. Elle est insoluble dans l'eau; elle se dissout bien dans le chloroforme.

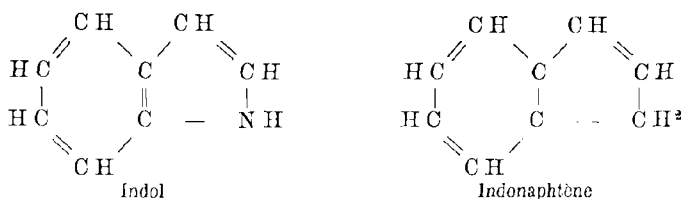
GRUPE DE L'INDIGO.

Les combinaisons de ce groupe dérivent de l'indol: C^8H^7N . La constitution de ce composé peut être exprimée par la formule suivante qui représente un noyau benzolique uni à un noyau pyrrolique par 2 atomes communs de carbone:

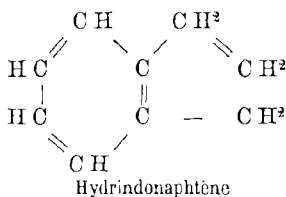


Lorsqu'on remplace le groupe imidé: NH de l'indol par le méthylène: CH^2 , on obtient un hydrocarbure, l'indonaphtène, qui présente avec l'indol les mêmes relations que la naphthaline avec la quinoline:



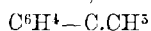


L'indonaphtène n'a pas encore été obtenu, mais Baeyer a préparé un hydrure de cet hydrocarbure, l'hydrindonaphtène, dont la constitution est représentée par la formule :



Indol. L'indol se rencontre en petites quantités dans les excréments humains; il se produit lorsqu'on chauffe l'oxindol avec de la poudre de zinc, ou lorsqu'on chauffe le produit de réduction que l'on obtient en traitant l'indigo par l'étain et l'acide chlorhydrique. On le prépare encore au moyen de l'acide ortho-nitro-cinnamique, que l'on traite à chaud par la potasse et la limaille de fer; il s'en forme enfin, lorsqu'on fond le carbostyrile : C^9H^7NO avec la potasse, lorsqu'on fond l'albumine avec la même base, etc.

L'indol, cristallisé de l'eau, forme des lamelles incolores, entrant en fusion à 52° , possédant une odeur désagréable, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther; il entre en ébullition à $245-246^\circ$, en se décomposant; il se volatilise facilement avec la vapeur d'eau. L'acide nitreux produit dans sa solution aqueuse un précipité rouge, volumineux, qui se compose de petites aiguilles. Une solution alcoolique d'indol, renfermant de l'acide chlorhydrique, colore le bois de sapin en rouge-cerise. L'indol joue le rôle d'une base faible et peut donner des sels avec certains acides, notamment avec l'acide picrique.



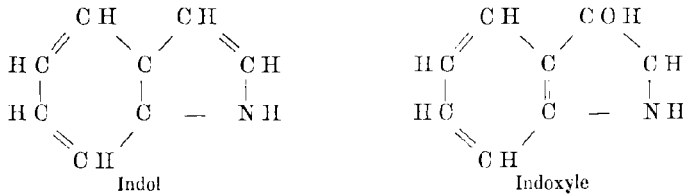
Scatol (β -méthylindol) : $\begin{matrix} | & & || \\ NH & - & CH \end{matrix}$. — Le scatol se rencontre en même

temps que l'indol dans les excréments humains; il disparaît pendant le typhus et la diarrhée; les excréments des herbivores n'en renferment pas; cependant le contenu de la panse du bœuf et l'intestin grêle du cheval en contiennent des quantités notables, qui passent dans l'urine à l'état d'acide scatoxylsulfurique. Le scatol se produit lorsqu'on fond l'albumine avec un grand excès de potasse; il s'en forme aussi dans la putréfaction de l'albumine et de la viande, lorsqu'on chauffe l'indigo avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique et qu'on distille le précipité avec un grand excès de poudre de zinc (0,3 %), enfin, lorsqu'on traite un mélange d'aniline et de glycérine par le chlorure de zinc.

Le scatol obtenu par l'indigo possède une odeur pénétrante, mais qui n'est pas désagréable; celui que l'on retire des produits de la putréfaction de l'albumine, dégage une mauvaise odeur. Le scatol cristallise en lamelles foliacées brillantes, fusibles à $93,5^\circ$; il est moins soluble dans l'eau que l'indol. Il se dissout à chaud dans l'acide nitrique étendu et cristallise par le refroidissement. L'acide chlorhydrique concentré le colore en violet. Il forme un picrate qui cristallise en longues aiguilles rouges.

Indoxyle : C^8H^7NO . Il se forme dans l'organisme aux dépens de l'indol; il représente l'indol, dont un atome d'hydrogène est remplacé par un hydroxyle,

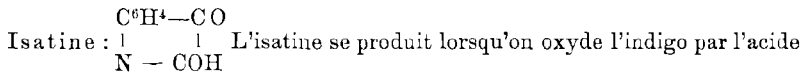
c'est-à-dire qu'il existe entre l'indol et l'indoxyle les mêmes relations qu'entre le benzol et le phénol :



L'indoxyle possède, du reste, des caractères de phénol, par exemple la propriété de former un acide indoxylsulfonique.

L'indoxyle se rencontre dans l'urine des herbivores et en petites quantités dans l'urine humaine, à l'état d'acide indoxylsulfurique; il se produit lorsqu'on décompose par la chaleur cet acide ou son sel potassique, lorsqu'on fait bouillir la solution aqueuse d'acide indoxylique, etc. C'est un liquide oléagineux, qui ne se volatilise pas avec l'eau; les oxydants le transforment en indigo; le même phénomène se produit lorsqu'on abandonne au contact de l'air sa solution alcaline. En présence du chlorure ferrique, il donne un composé blanc, amorphe, que l'acide chlorhydrique convertit en indigo. Le sel potassique de l'acide indoxylsulfurique constitue l'indican de l'urine.

(L'oxindol, isomère de l'indoxyle, est l'anhydride de l'acide amidophénylacétique.)



nitrique ou par l'acide chromique. On l'obtient synthétiquement en oxydant le carbostyryle : $\text{C}^9\text{H}^7\text{NO}$, par une solution alcaline de permanganate potassique, en faisant bouillir l'acide orthonitrophénylpropionique avec les alcalis, et en oxydant l'amidoxindol par l'acide nitreux. On la prépare en divisant 100 g. d'indigo naturel, finement pulvérisé, dans 300 g. d'eau bouillante, en ajoutant, en une fois, 70 g. d'acide nitrique à 1,35 pes. spéc., en faisant bouillir 2 minutes, en ajoutant 2 litres d'eau bouillante et en faisant bouillir une seconde fois pendant 5 minutes. On filtre, on fait bouillir le résidu avec de l'eau, on filtre de nouveau, on réunit les liqueurs filtrées et on les évapore. L'isatine cristallise; on la dissout dans la potasse, on la précipite par l'acide chlorhydrique et on la fait cristalliser de l'alcool. L'isatine cristallise en prismes brillants, rouge jaune, qui donnent avec l'eau et l'alcool une solution rouge brun et avec les alcalis une solution violette. Lorsqu'on fait bouillir la solution alcaline, on obtient le sel potassique de l'acide isatinique : $\text{C}^8\text{H}^7\text{NO}^5$, dont l'isatine est l'anhydride.

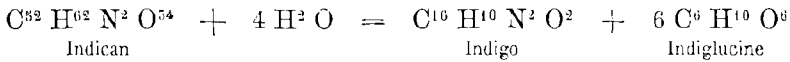
Indigo.

Indicum.

L'indigo était connu des anciens, qui l'employaient à la peinture. L'indigo qui servait en Europe comme matière tinctoriale fut longtemps retiré de l'*Isatis tinctoria*. L'indigo de l'Inde finit par remplacer entièrement celui de l'*Isatis*.

L'indigo est fourni presque exclusivement par les pays tropicaux; on le retire de la sève de différentes Papilionacées appartenant surtout au genre *Indigofera* : *I. tinctoria*, *I. anil*, *I. argentea*, *I. disperma*, etc. Il existe aussi dans le *Nerium tinctorium*, le *Polygonum tinctorium*, l'*Isatis tinctoria*, etc. Ces plantes ne renferment pas l'in-

digo comme tel, mais elles contiennent un glucoside : l'indican qui, sous l'influence des ferments et des acides dilués, se décompose en sucre et en indigo :



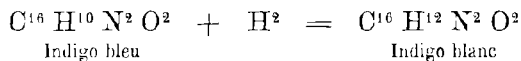
L'indican peut être extrait, par l'alcool froid, des plantes qui le renferment.

Préparation. — On cueille les plantes à indigo à l'époque de la floraison, on les entasse dans des citernes murées, en contact avec l'eau, et on les abandonne à la fermentation, à une température de 30°. La fermentation est terminée en 12 ou 15 heures; elle est accompagnée d'un vif dégagement d'anhydride carbonique. On fait alors arriver dans une seconde citerne le liquide fermenté, qui est jaune verdâtre, puis on le bat fortement au moyen de pelles en bois, afin de multiplier ses contacts avec l'oxygène de l'air; l'indigo se sépare sous forme de flocons bleus que l'on recueille après déposition, que l'on presse et que l'on sèche.

Propriétés. — L'indigo se présente en masses denses, friables, de couleur bleu foncé, d'une cassure mate, terreuses; lorsqu'on le frotte avec un corps poli ou avec l'ongle, il prend un éclat métallique, cuivré; lorsqu'on le chauffe rapidement dans un tube à réaction, il donne des vapeurs pourprées; sa pes. spéc. est inférieure à celle de l'eau, à la surface de laquelle il surnage.

Outre l'indigo, le bleu d'indigo du commerce renferme encore 3—6 % d'eau, 5—10 % de sels inorganiques, ainsi que différentes matières colorantes, brunes et rouges, de composition plus ou moins connue; ainsi, par exemple, le gluten d'indigo, qu'on peut enlever par les acides dilués; le brun d'indigo, soluble dans les alcalis, et le rouge d'indigo, indirubine, qui se dissout dans l'alcool.

Pour employer l'indigo à la teinture, on doit le rendre soluble; on arrive à ce résultat en le transformant, par réduction, en indigo blanc; en solution alcaline, ce dernier est absorbé par les fibres, puis, au contact de l'air, il se retransforme en indigo bleu insoluble :



On peut aussi, au moyen de l'acide sulfurique fumant, transformer l'indigo en acide sulfonique, soluble dans l'eau — bleu de Saxe —.

Les substances employées pour réduire l'indigo et le ramener à l'état d'indigo blanc, sont de nature diverse : sulfate ferreux associé à l'oxyde calcique, trisulfure d'arsenic, sels stanneux en solution alcaline, fer ou zinc finement pulvérisés.

Les tissus colorés par l'indigo se distinguent par la résistance que présente leur couleur à l'action de la potasse et à l'action de l'acide sulfurique concentré.

Essai. — L'indigo doit posséder les propriétés que nous avons énumérées ci-dessus; il doit être plus léger que l'eau et ne perdre que 5—6 % de son poids.

lorsqu'on le dessèche à 100°; son contenu en cendres ne doit pas dépasser 7-9 %.

L'indigo, chauffé avec de l'eau acidulée par un peu d'acide chlorhydrique, donne un liquide qui, après filtration, ne se colore pas en bleu par la solution d'iode — absence d'amidon —. Le résidu de cet essai, chauffé avec une solution étendue d'hydrate potassique, fournit une liqueur qui, filtrée et acidulée par l'acide chlorhydrique, puis additionnée d'un peu de chlorure ferrique, ne doit pas précipiter en bleu — absence de bleu de Prusse —.

Pour doser approximativement la quantité de matière colorante renfermée dans un indigo, on traite 2 g. d'indigo finement pulvérisés par 20 g. d'hydrate sodique et 6 g. de sulfate ferreux cristallisé, en solution aqueuse; on ajoute alors environ 250 g. d'eau tiède; on ferme le vase et on l'agite modérément en l'inclinant à droite et à gauche, jusqu'à ce que la coloration bleue de l'indigo ait entièrement disparu. On laisse déposer, puis on décante environ la moitié de la liqueur limpide dans un vase de Berlin taré; on pèse, on sursature par l'acide chlorhydrique et l'on abandonne à l'air en agitant souvent, jusqu'à ce que tout l'indigo blanc se soit de nouveau précipité sous forme d'indigo bleu; on rassemble alors le précipité sur un filtre, on le dessèche à 100° et, de son poids, on déduit le poids total de l'indigo renfermé dans la solution entière. Par suite de réactions secondaires, la quantité d'indigo indiquée par cet essai est toujours trop faible, et on doit l'augmenter de 13 %.

Solution d'indigo. On la prépare en faisant digérer, à une température de 40-50°, 1 p. de bon indigo pulvérisé, ou du bleu d'indigo pur, avec 4 p. d'acide sulfurique fumant; on dilue la liqueur obtenue au moyen de 100 p. d'eau distillée, on la laisse déposer, puis on la filtre à travers le verre filé ou l'asbeste. Cette solution renferme du sulfate d'indigo : $C^{16}H^8N^2O^2(SO^3H)^2$.

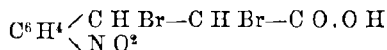
Indigotine : $C^{16}H^{10}N^2O^2$.

Bleu d'indigo.

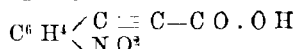
L'indigotine forme la plus grande partie de l'indigo du commerce.

Préparation. — On peut obtenir un peu d'indigotine par sublimation de l'indigo, mais on la prépare ordinairement par voie humide, d'une façon analogue à celle que nous avons indiquée plus haut lorsque nous avons parlé du dosage de l'indigo. On traite 1 p. d'indigo pulvérisé par 1 p. de glucose, puis on ajoute 1 1/2 p. de solution saturée de soude caustique et environ 500 p. d'alcool bouillant. Lorsque la liqueur s'est décolorée, par l'action réductrice de la glucose, on la décante et on l'expose à l'air; après un certain temps, l'indigotine se sépare en aiguilles brillantes qu'on lave à l'alcool, à l'acide chlorhydrique dilué et à l'eau, puis que l'on dessèche.

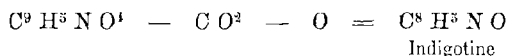
On prépare synthétiquement l'indigotine en traitant d'abord l'acide cinnamique : $C^9H^8O^2$ par l'acide nitrique, qui le transforme en un mélange d'acides ortho- et paranitrocinnamique : $C^9H^7(NO^2)O^2$; on sépare ces deux acides l'un de l'autre, en se servant de l'inégale solubilité dans l'alcool de leurs éthers éthyliques, et l'on soumet l'acide orthonitrocinnamique à l'action du brome, qui le transforme en dibromure :



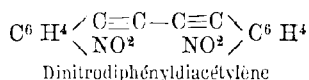
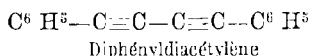
On dissout ce dernier produit dans un excès de solution de soude, puis, après quelque temps, on traite la liqueur par un acide, qui en précipite des paillettes incolores d'acide orthonitrophénylpropionique :



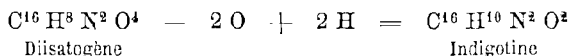
Cet acide, chauffé à l'ébullition avec une solution de soude, en présence d'un réducteur tel que la glucose, donne des aiguilles fines, bleu foncé, d'indigotine (Baeyer):



Baeyer a préparé synthétiquement l'indigotine au moyen du dinitrodiphényldiacétylène, dérivé du diphényldiacétylène :



Lorsqu'on traite ce composé par l'acide sulfurique fumant, on obtient une solution rouge foncé qui, lorsqu'on la laisse tomber goutte à goutte dans de l'alcool refroidi, précipite des aiguilles rouges de diisatogène; celui-ci, mouillé de sulfhydrate ammonique, se transforme immédiatement en indigotine, en perdant 2 atomes d'oxygène et en prenant 2 atomes d'hydrogène :

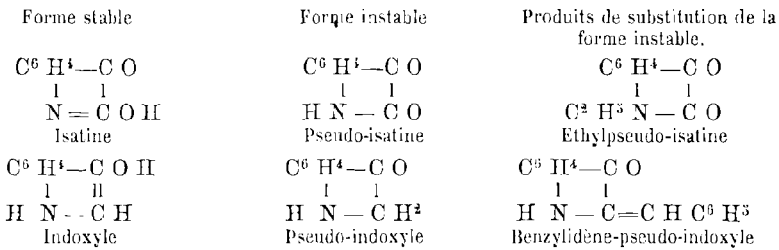


Propriétés.—L'indigotine sublimée forme des cristaux rhombiques, pourpre foncé, d'un éclat métallique; celle qui a été préparée par voie humide est bleu foncé; la pression lui communique un éclat cuivré. L'indigotine est inodore et incolore; elle est sans action sur le tournesol; elle est insoluble dans l'eau, les acides et les alcalis dilués, l'alcool et l'éther; elle ne se dissout qu'en traces, même à chaud, dans les alcools éthylique et amylique, l'acétone, l'essence de térébenthine, la cire, la paraffine, le pétrole; elle se dissout un peu mieux dans le chloroforme; ses meilleurs dissolvants sont l'aniline, le nitrobenzol et le phénol. A 300°, l'indigotine donne des vapeurs pourprées qui, par refroidissement, se condensent en aiguilles; par distillation sèche, on obtient de l'aniline, des huiles empyreumatiques, du cyanure ammonique et un résidu charbonneux, volumineux.

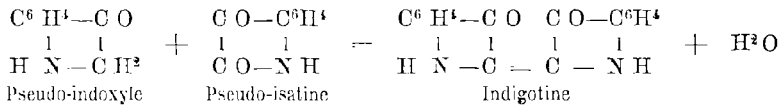
L'acide sulfurique concentré, et surtout l'acide fumant dissolvent l'indigotine en donnant un acide sulfonique, l'acide nitrique dilué la transforme en isatine, l'acide nitrique concentré et chaud donne de l'acide nitrosalicylique : $\text{C}^6 \text{H}^5 (\text{N} \text{O}^2) \text{O} \text{H} - \text{C} \text{O} . \text{O} \text{H}$ (acide anilique) et de l'acide picrique. Le chlore et le brome humides donnent des produits de substitution chlorés et bromés; l'acide chlorhydrique et le chlorate potassique décomposent rapidement l'indigotine en formant de petites quantités de chloranil (quinone tétrachlorée) : $\text{C}^6 \text{Cl}^4 \text{O}^2$. La solution diluée d'hydrate potassique attaque à peine l'indigotine, la solution concentrée de cet hydrate (1,45 pes. spéc.) la dissout en se colorant en brun foncé; par addition d'eau, la solution abandonnée au contact de l'air précipite de nouveau de l'indigotine; les réducteurs la transforment en indigo blanc.

Constitution de l'indigotine Baeyer.—Nous avons vu que l'isatine sous sa forme habituelle, stable, ne renferme pas le groupe imidé NH; mais elle peut se transformer en une combinaison isomère, la pseudo-isatine, forme instable, inconnue à l'état de liberté, mais qui devient stable lorsqu'on remplace par différents radicaux l'atome d'hydrogène qui change de position pour produire l'isomérisie.

De même, l'indoxyle peut former un pseudo-indoxyle, qui perd son instabilité dans les mêmes conditions que la pseudo-isatine :



L'indigotine doit être considérée comme formée par la réunion de 1 mol. de pseudo-indoxyle et de 1 mol. de pseudo-isatine, avec perte de 1 mol. d'eau :



L'indigotine est ainsi une double combinaison du groupe biatomique :

$\text{C}^6 \text{H}^4 - \text{C} \text{O}$
 $\begin{array}{c} | \quad | \\ \text{H} \text{N} - \text{C} - \end{array}$ (indogène), et Baeyer donne le nom d'indogénides aux combinaisons qui renferment ce groupe, remplaçant un atome d'oxygène de n'importe quelle molécule.

Les indogénides possèdent une couleur qui varie du jaune au rouge bleu; quelques-uns sont bleus; plusieurs d'entre eux forment des sels bleus, dont les solutions donnent le spectre de l'indigotine.

L'indigotine est l' α -indogénide de la pseudo-isatine.

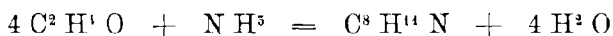
Carmin d'indigo (Carmin bleu). C'est le sel sodique ou potassique de l'acide sulfo-indigotique; il arrive dans le commerce sous forme de pâte ou mélange d'amidon, sous forme de tablettes.

Indigo blanc : $\text{C}^{16} \text{H}^{12} \text{N}^2 \text{O}^2$. L'indigo blanc est le produit de la réduction de l'indigotine.

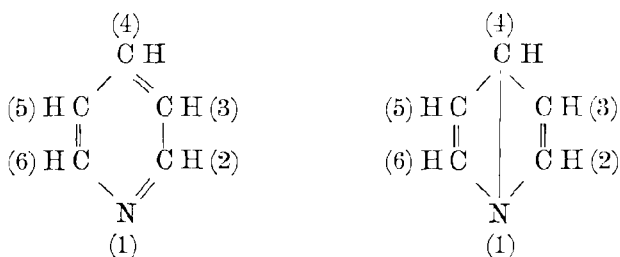
BASES PYRIDIQUES.

Les combinaisons désignées sous ce nom répondent à la formule générale $\text{C}^n \text{H}^{2n-5} \text{N}$. On les rencontre dans le goudron que l'on obtient en soumettant à la distillation sèche, les combinaisons organiques azotées et riches en carbone, telles que la tourbe, certains schistes bitumineux, certaines houilles et surtout les os. Elles se produisent lorsqu'on distille la cinchonine avec l'hydrate potassique,

et lorsque l'on chauffe les aldéhydes de la série grasse avec l'ammoniaque :



Le premier terme de la série des bases pyridiques, la pyridine : $\text{C}^6 \text{ H}^5 \text{ N}$, possède la constitution représentée par l'une des deux formules suivantes :



D'après la première de ces formules, la pyridine pourrait être considérée comme constituée par un noyau benzolique, dans lequel un groupe CH est remplacé par un atome d'azote; d'après la seconde, l'atome d'azote serait uni par 2 de ses atomicités avec les atomes de carbone voisins et par la troisième avec l'atome de carbone qui lui est opposé. Les faits actuellement connus ne permettent pas encore de faire un choix entre les deux formules.

La pyridine donne naissance à de nombreux produits de substitution. Si nous numérotions les différents membres du noyau pyridique en partant de l'atome d'azote, en donnant à ce dernier le chiffre (1), nous remarquons que nous obtenons différents isomères, suivant que la substitution porte sur l'hydrogène de l'atome de carbone, voisin de l'atome d'azote, ou sur un atome d'hydrogène uni à un atome de carbone séparé de l'azote par 1 ou 2 autres atomes de carbone. On donne le nom de α -dérivés (ou orthodérivés) aux produits de substitution de l'atome (2), celui de β -dérivés (ou métadérivés) aux produits de substitution de l'atome (3) et celui de γ -dérivés (ou paradérivés) aux produits de substitution de l'atome (4).

Les homologues de la pyridine doivent être considérés comme de la pyridine, dans laquelle 1 ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par des radicaux alcooliques. Les principales bases pyridiques sont les suivantes :

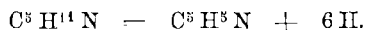
	Point d'ébull.		Point d'ébull.
Pyridine : $\text{C}^5 \text{ H}^5 \text{ N}$. . .	115°	Parvoline : $\text{C}^9 \text{ H}^{15} \text{ N}$. . .	188°
Picoline : $\text{C}^6 \text{ H}^7 \text{ N}$. . .	134°	Coridine : $\text{C}^{10} \text{ H}^{15} \text{ N}$. . .	211°
Lutidine : $\text{C}^7 \text{ H}^9 \text{ N}$. . .	154°	Rubidine : $\text{C}^{14} \text{ H}^{17} \text{ N}$. . .	230°
Collidine : $\text{C}^8 \text{ H}^{11} \text{ N}$. .	170°	Viridine : $\text{C}^{12} \text{ H}^{19} \text{ N}$. . .	251°

Les bases pyridiques sont isomères ou homologues de l'aniline. On peut les retirer des produits de la distillation des os, du goudron animal, *Oleum animale foetidum*. A cet effet, on agite ce goudron avec de l'acide chlorhydrique dilué; il se forme des chlorures de bases,

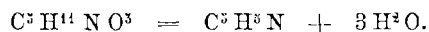
que l'on décompose par l'hydrate potassique; les bases mises en liberté sont séparées par des distillations fractionnées successives.

Les bases pyridiques constituent des liquides incolores, d'une réaction fortement alcaline, d'une odeur piquante. Les termes inférieurs de la série les plus pauvres en carbone sont solubles dans l'eau; les termes les plus élevés sont insolubles ou peu solubles dans ce liquide. Les bases pyridiques, comme les amines, se combinent aux acides par addition directe, sans expulser d'eau; elles s'unissent aux iodures alcooliques, comme les monamines tertiaires, en formant des iodures d'alkylammonium, dont les alcalis ne séparent plus la base. Les bases pyridiques résistent énergiquement à l'action oxydante de l'acide nitrique et de l'acide chromique.

Pyridine: C^5H^5N . Elle existe dans les produits de la distillation des os; on l'obtient en faisant bouillir la pipéridine avec l'acide sulfurique concentré (à 300°).



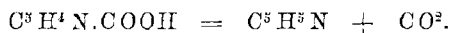
Ou bien en traitant l'éther isoamylique nitrique par l'anhydride phosphorique:



Ou bien encore, en faisant passer un mélange d'acétylène et d'acide cyanhydrique à travers un tube chauffé au rouge:

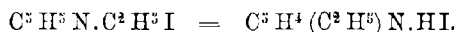


Ou bien enfin, en distillant avec de la chaux vive les acides mono-, di- et tri-carbopyridiques:



La pyridine est un liquide incolore, d'une odeur forte, pénétrante; elle se dissout dans l'eau en lui communiquant une réaction très alcaline; elle entre en ébullition à 115° et possède à 0° , une pes. spéc. de 0,980; elle s'unit aux acides pour former des sels. Lorsqu'on la traite par l'étain et l'acide chlorhydrique, la pyridine donne la pipéridine: $C^8H^{11}N$; lorsqu'on la chauffe avec du sodium, elle se transforme en dipyridine: $C^{10}H^{10}N^2$, cette dernière cristallise en aiguilles.

Lorsqu'on fait réagir les iodures des radicaux alcooliques, sur la pyridine, on obtient des produits d'addition qui, chauffés à une température élevée, donnent des sels d'alkyl-pyridine (Ladenburg):



Ceux-ci, distillés avec un excès de potasse, abandonnent la nouvelle base. Ladenburg a préparé de cette façon des éthylpyridines et des propylpyridines.

La pyridine a été préconisée par Sée contre l'asthme nerveux; dans une pièce bien fermée, on répand sur une assiette 4—5 g. de pyridine et l'on respire pendant 20—30 minutes, trois fois par jour, les vapeurs qui se dégagent.

Lorsque l'on remplace 1 ou plusieurs atomes d'hydrogène de la pyridine par un nombre correspondant de carboxyles: $COOH$, on obtient des acides carbopyridiques; ces acides paraissent être en relation intime avec les alcaloïdes; lorsqu'on les chauffe avec de l'oxyde calcique, ils donnent tous de la pyridine.

Acides monocarbopyridiques : $C^5H^4N.COOH$. On en connaît trois isomères :

1. Acide nicotianique (acide métacarbopyridique, $N=1$, $COOH=3$)

On l'obtient en oxydant la nicotine par l'acide nitrique, l'acide chromique ou le permanganate potassique, ainsi que par oxydation de la picoline et de la lutidine. Cet acide cristallise en aiguilles incolores, solubles dans l'eau bouillante, et qui entrent en fusion à $228-229^\circ$.

2. Acide picolique (acide orthocarbopyridique : $N=1$, $COOH=2$). Il est cristallin et entre en fusion vers $135-136^\circ$.

3. Acide pyrocinchomérique (acide isonicotianique); (acide paracarbopyridique : $N=1$, $COOH=4$). Cet acide est cristallisé en aiguilles; il entre en fusion vers 309° .

Acides dicarbopyridiques : $C^5H^3N(COOH)^2$. On connaît les six isomères prévus par la théorie.

1. Acide cinchoméronique (acide β -dicarbopyridique) : $N=1$, $(COOH)^2 = 2$ et 5). Cet acide se produit en même temps que les acides cinchonique, quinolique et tricarbopyridique, lorsqu'on oxyde la quinine et la cinchonine par l'acide nitrique; il est cristallin; il entre en fusion vers 250° . L'hydrogène naissant, produit par l'amalgame de sodium, le transforme en un acide non-azoté, l'acide cinchonique : $C^7H^6O^5$.

2. Acide quinolique (acide α -dicarbopyridique). Il se produit lorsqu'on oxyde la quinoline par le permanganate potassique; il se présente sous forme de cristaux prismatiques, entrant en fusion vers $222-225^\circ$. Le sulfate ferreux le colore en rouge.

3. Acide isocinchoméronique. Fusible à $237,5^\circ$.

4. Acide lutidique. Fusible à $219,5^\circ$.

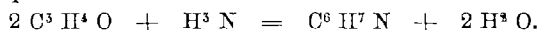
5. Acide fusible à $258-259^\circ$ (Skraup).

6. Acide fusible à 96° (Claus).

Acides tricarbopyridiques : $C^5H^2N(COOH)^3$.

1. Acide α -tricarbopyridique (acide carbocinchoméronique). On obtient cet acide par oxydation, au moyen du permanganate potassique, de la quinine, de la quinidine, de la cinchonine et de la cinchonidine. Il forme des cristaux tabulaires, qui entrent en fusion vers 245° ; il est coloré en rouge pâle par le sulfate ferreux.

Picoline : $C^5H^4N(CH^3)$. Méthylpyridine. On connaît les trois picolines indiquées par la théorie : une ortho-, une méta- et une paraméthylpyridine. Baeyer a préparé cette dernière en chauffant l'acroléine ammoniacale :



Les picolines sont des liquides incolores, encore assez peu étudiés. L' α -picoline bout à $133,9^\circ$, et la β -picoline à $140,1^\circ$.

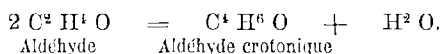
Il existe un certain nombre d'acides mono- et dicarbopicoliques.

Lutidine : C^7H^9N . On connaît différentes bases de cette formule. L' α -lutidine existe dans l'huile animale de Dippel. On rencontre également un lutidine dans le goudron de houille. La β -lutidine existe dans la quinoline brute dérivée de la cinchonine, avec l' α -lutidine; elle existe également dans les produits de la distillation de la strychnine avec le zinc en poudre et dans la quinoline brute provenant de la brucine. La lutidine existe encore dans les fumées de tabac; il s'en produit aussi dans la distillation sèche de la nicotine.

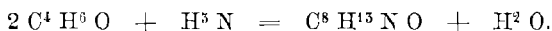
Les lutidines sont des liquides d'une odeur forte. L' α -lutidine bout à 154° . Pes. spéc. 0,9467 à 0° . La β -lutidine bout vers $165-166^\circ$. Pes. spéc. 0,9593 à 0° ,

Par oxydation, la β -lutidine donne un acide monocarbopyridique, l'acide nicotianique.

Collidine : $C^8H^{11}N$. Elle existe dans le goudron animal, dans la fumée de tabac, dans la quinoline brute obtenue de la cinchonine, dans les produits de distillation de la nicotine. Elle se forme lorsqu'on chauffe l'aldéhyde ammoniacal avec l'urée, ou avec 2 p. d'alcool, etc. L'urée agit comme déshydratant ; quant à l'aldéhyde ordinaire, elle se condense d'abord pour former l'aldéhyde crotonique :



Avec l'ammoniaque, l'aldéhyde crotonique donne l'oxytétraldine : $C^8H^{15}NO$:



En perdant 1 mol. d'eau, l'oxytétraldine donne la collidine : $C^8H^{11}N$. La collidine est connue sous forme de plusieurs isomères.

Huile animale.

Oleum animale fetidum, Oleum cornu cervi.

On désigne sous ce nom un liquide épais, goudronneux, que l'on obtient comme produit accessoire de la préparation du carbonate ammoniacal, du charbon d'os et du ferrocyanure potassique. Le cuir, le cartilage, la gélatine, la laine, les cheveux et généralement les substances organiques riches en azote, donnent à la distillation sèche de l'huile animale ; cette dernière renferme des sels ammoniacaux, de la méthylamine, de l'éthylamine, de la propylamine, de la butylamine, des résines, des nitriles d'acides gras (des acides propionique, butyrique, valériannique, etc., palmitique et stéarique), du pyrrol : $C^4H^4.NH$, du méthylpyrrol : $C^4H^5(CH^3).NH$, du diméthylpyrrol : $C^4H^6(CH^3)^2.NH$, des hydrocarbures : C^9H^{14} , $C^{10}H^{16}$, $C^{11}H^{18}$, de la pyridine, de la picoline et d'autres bases pyridiques ; de la quinoline : C^9H^7N , et d'autres bases quinoliques ; du phénol, du toluol, de la naphthaline, etc.

Huile animale de Dippel.

Huile animale éthérée.

Oleum animale Dippelii, Oleum animale aethereum.

On obtient le produit connu sous ce nom, en soumettant à une distillation modérée, l'huile animale brute, dont nous venons de parler. La pharmacopée belge (1885) distille une seconde fois après avoir ajouté 4 p. d'eau. On obtient un liquide mobile, presque incolore, qui possède une odeur désagréable et une saveur brûlante. On préparait autrefois l'huile animale par distillation sèche de la corne de cerf rapée. L'huile animale de Dippel possède une pes. spéc. de 0,750—0,810 ; sa réaction est faiblement alcaline ; elle est peu soluble dans l'eau, mais elle se dissout bien dans l'alcool, l'éther et les huiles grasses ; au contact de l'air et de la lumière, elle ne tarde pas à se colorer en jaune, puis en brun de plus en plus foncé ; en même temps, elle s'épaissit. Elle renferme une partie des composants de l'huile animale fétide, notamment les nitriles des acides gras, le pyrrol et ses homologues, et les hydrocarbures. Elle ne contient que peu ou point des bases pyridiques et des amines.

L'huile animale est employée à l'intérieur à la dose de 5—20 gouttes, comme antihystérique, comme vermifuge et antispasmodique ; à l'extérieur, comme antiparasitaire, etc.

BASES QUINOLIQUES.

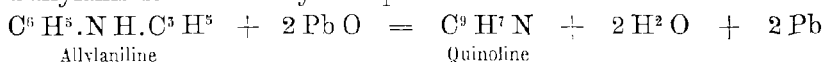
Lorsqu'on soumet à la distillation, avec l'hydrate potassique, différents alcaloïdes : quinine, cinchonine, strychnine, on obtient un certain nombre de bases qui répondent à la formule générale : $C^n H^{2n-11} N$, auxquelles on a donné le nom de bases quinoliques. Le premier terme de la série est constitué par la quinoline : $C^9 H^7 N$; les autres termes les mieux connus sont la lépidine : $C^{10} H^9 N$, et la cryptidine : $C^{11} H^{11} N$.

Quinoline, $C^9 H^7 N$.

Quinoléine, leucoline.

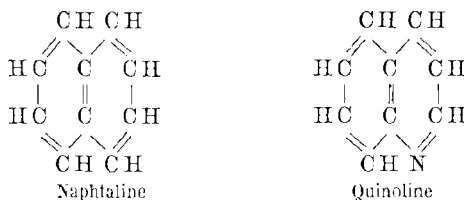
Chinolinum.

La quinoline se produit lorsqu'on distille la cinchonine ou la quinine avec l'hydrate potassique; lorsqu'on fait arriver des vapeurs d'allylaniline sur de l'oxyde de plomb chauffé :



La quinoline se produit encore lorsqu'on chauffe le nitrobenzol ou l'aniline avec la glycérine et l'acide sulfurique; enfin, lorsqu'on fait réagir le pentachlorure de phosphore : PCl_5 sur l'hydrocarbostyryle $C^6 H^5 \left\langle \begin{array}{l} CH^2 . CH^2 . CO \\ NH \end{array} \right\rangle$ et que l'on réduit la dichlorquinoline ainsi formée, par l'acide iodhydrique, etc.

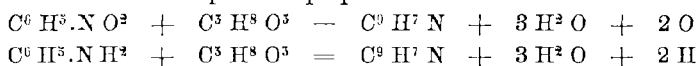
La quinoline possède probablement une constitution analogue à celle de la naphthaline. De même que cette dernière est formée par la réunion de deux noyaux benzoliques, de même, la quinoline est constituée par l'addition d'une chaîne pyridique à une chaîne benzolique :



Préparation. — 1 p. de cinchonine est fondue avec 3--4 p. d'hydrate potassique et $\frac{1}{4}$ —1 p. d'eau; le mélange intime ainsi obtenu est distillé à une température modérée. Le produit de la distillation est neutralisé par l'acide chlorhydrique, filtré, puis évaporé à siccité; le résidu est ensuite traité par une solution d'hydrate potassique, qui met la quinoline en liberté. On dessèche cette dernière sur le chlorure calcique et on la purifie par des distillations fractionnées successives.

On obtient une quinoline plus pure de la façon suivante : on mélange, dans un ballon de 2 litres, 24 g. de nitrobenzol, 38 g. d'aniline et 120 g. de glycérine avec 100 g. d'acide sulfurique concentré; la liqueur s'échauffe; on l'agite jusqu'à

ce que le sulfate d'aniline soit entièrement dissous, puis on la soumet à la distillation, au réfrigérant ascendant; le ballon repose sur un bain de sable. Après 5 ou 10 minutes, il se manifeste une réaction violente; aussitôt qu'elle commence à se produire, on enlève rapidement le ballon du feu; lorsqu'elle a cessé, ainsi que les ébullitions intermittentes qui la suivent, on chauffe de nouveau le mélange pendant 2—3 heures, jusqu'à ce que l'on n'aperçoive plus dans le réfrigérant que de petites quantités de nitrobenzol non modifié. On additionne alors la liqueur brune obtenue de plusieurs fois son poids d'eau, puis on y fait passer un courant de vapeur, jusqu'à ce que toute odeur de nitrobenzol ait disparu. On rend le liquide fortement alcalin, au moyen d'hydrate sodique; la quinoline est mise en liberté, on l'isole en faisant passer dans le mélange un courant de vapeur d'eau, qui l'entraîne. La quinoline brute ainsi obtenue est soigneusement déshydratée au moyen d'hydrate potassique fondu et enfin rectifiée. On recueille les produits qui passent entre 227° et 228°.



Propriétés. — La quinoline est un liquide incolore, mobile, très réfringent, qui possède une odeur particulière et une saveur brûlante, amère. Elle entre en ébullition vers 227—228°. Sa pes. spéc. est 1,0947 à 20°. La quinoline possède une réaction alcaline; elle est peu soluble dans l'eau, mais elle se dissout en toute proportion dans l'alcool, l'éther, le sulfide carbonique, les huiles et les essences. L'acide sulfurique fumant donne de l'acide sulfoquinolique : $C^9 H^6 N . S O^5 H$, cristallin; l'acide nitrique fumant, de la nitroquinoline : $C^9 H^6 N . N O^2$. Le permanganate potassique transforme la quinoline en acide quinolique : $C^9 H^5 N (C O . O H)^2$ (l'un des acides dicarbopyridiques). Sous l'influence de la lumière et de l'air, la quinoline ne tarde pas à prendre une coloration foncée.

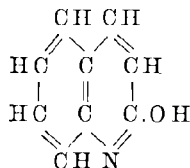
La quinoline s'unit aux acides pour former des sels; le chlorhydrate cristallise difficilement; le sulfate est très déliquescent.

Le tartrate de quinoline : $3 C^9 H^7 N . 4 C^4 H^6 O^6$, forme des cristaux inaltérables à l'air et solubles dans l'eau.

Le salicylate de quinoline : $C^9 H^7 N . C^7 H^6 O^3$, est une poudre cristalline, qui réclame plus de 100 p. d'eau pour se dissoudre. Le tartrate et le salicylate de quinoline sont employés en thérapeutique comme antiseptiques et antipyrétiques. Comme antipyrétiques, ils pourraient rivaliser avec la quinine.

Lorsqu'on remplace 1 atome d'hydrogène de la quinoline par l'hydroxyle, on obtient une oxyquinoline, et l'on comprend qu'il puisse exister différentes oxyquinolines isomères, suivant la position de l'atome d'hydrogène remplacé. On comprend aussi que les propriétés des composés obtenus soient bien différentes, suivant que la substitution porte sur l'un des atomes d'hydrogène du groupe pyridique ou sur l'un de ceux du groupe aromatique. On a réservé le nom d'oxyquinolines aux composés formés par le remplacement d'atomes de carbone du noyau aromatique. On connaît une combinaison produite par la substitution d'un hydroxyle à 1 atome d'hydrogène du groupe pyridique, c'est le carbostyrile.

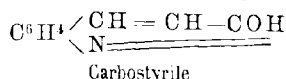
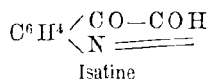
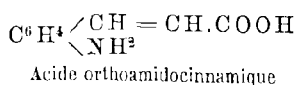
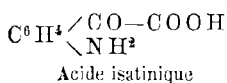
Carbostyrile. Le carbostyrile est stable, fusible à 198°; on peut le sublimer. Les acides étendus sont sans action sur lui, même à 200°. Il est peu soluble dans l'eau froide, mais il se dissout bien dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Sa constitution est représentée par la formule suivante :



Le carbostyrile se produit lorsqu'on fait bouillir l'acide ortho-amidocinnamique avec l'acide chlorhydrique dilué, ou bien en chauffant en vase clos l'éther nitrocinnamique avec une solution alcoolique de sulfhydrate ammonique; on reprend la solution par la soude et l'on en précipite le carbostyrile par l'anhydride carbonique.

Le perchlorure de phosphore transforme le carbostyrile en chloroquinoline; le permanganate potassique, en solution alcaline, transforme le carbostyrile en isatine et en acide carbostyrilique : $\text{C}^9\text{H}^3\text{NO}^6$.

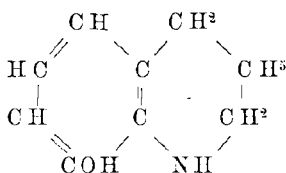
Il est à remarquer que l'isatine et le carbostyrile dérivent de la même façon des acides amidés correspondants; ils se produisent lorsqu'on enlève 1 mol. d'eau à ces acides :



Ortho-oxyquinoline. On l'obtient en chauffant à l'ébullition pendant trois ou quatre heures un mélange de 7 p. d'orthonitrophénol avec 15 p. d'ortho-amidophénol, 25 p. de glycérine et 20 p. d'acide sulfurique. On verse ensuite la masse dans 3 fois son vol. d'eau, on chasse l'excès de nitrophénol par un courant de vapeur d'eau, on neutralise exactement par la soude et l'on distille de nouveau dans un courant de vapeur d'eau. L'ortho-oxyquinoline passe à la distillation et se solidifie dans le récipient. L'ortho-oxyquinoline forme des cristaux d'une odeur de phénol, d'une saveur brûlante. Elle entre en fusion à 73—74° et en ébullition à 266,6° sous une pression de 752 mm. Elle se dissout bien dans l'alcool, mais elle est peu soluble dans l'eau et l'éther.

La quinoline et ses dérivés peuvent fixer de l'hydrogène en formant les hydroquinolines. Ainsi, lorsqu'on fait réagir l'amalgame de sodium ou l'acide chlorhydrique et l'étain, sur la quinoline, on obtient la tétrahydroquinoline : $\text{C}^9\text{H}^{11}\text{N}$.

De même, lorsqu'on traite l'ortho-oxyquinoline par l'étain et l'acide chlorhydrique, on obtient la fixation de quatre atomes d'hydrogène et la formation de l'orthoxytétrahydroquinoline : $\text{C}^9\text{H}^{14}\text{NO}$. Ce composé forme des prismes incolores, fusibles à 121—122°, inodores. Il est assez soluble dans l'eau; sa solution aqueuse se colore en rouge brun par le perchlorure de fer. La constitution du composé est représentée par la formule suivante :

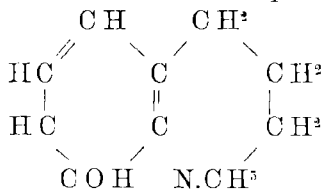


Orthoxytétrahydroquinoline.

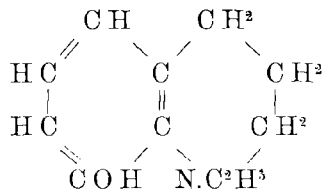
Lorsqu'on fait réagir 1 mol. d'iodure de méthyle sur 1 mol. d'oxyhydroquinoline, puis que l'on traite par le carbonate sodique, on obtient de l'orthoxytétrahydroquinoline dans laquelle un atome d'hydrogène est remplacé par le groupe méthylique; la base méthylée ainsi préparée cristallise dans le système rhombique, est peu soluble dans l'eau, se dissout bien dans l'alcool, l'éther, le benzol, elle forme des sels avec les acides. Son chlorhydrate est la Kairine M du commerce.

Lorsqu'au lieu de l'iodure de méthyle on fait réagir sur l'oxyhydroquinoline, l'iodure d'éthyle, à 50—60°, ou mieux, le bromure d'éthyle (1 mol.) en tube fermé à la température de 120°, on obtient l'ortho-oxyhydroéthylquinoline; comme la base méthylée correspondante, cette combinaison s'unit aux acides pour former des sels. Son chlorhydrate est la kairine A du commerce.

Les deux bases sont représentées par les formules suivantes :



Ortho-oxytétrahydrométhylquinoline



Ortho-oxytétrahydroéthylquinoline

Kairine M, $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{NO} \cdot \text{HCl} + \text{H}^2\text{O}$.

Chlorhydrate d'oxyhydrométhylquinoline.

On obtient la kairine M en faisant réagir l'acide chlorhydrique sur l'oxyhydrométhylquinoline.

La kairine M forme une poudre cristalline jaunâtre, d'une saveur salée amère, aromatique. Lorsqu'on concentre sa solution sur l'acide sulfurique, on obtient de beaux cristaux clinorhombiques, incolores, brillants, qui se colorent aisément en violet pâle. A 110°, la kairine perd 1 mol. d'eau de cristallisation. La solution neutre est colorée en rouge bleuâtre par les oxydants faibles, tels que le chloranil en solution alcoolique.

La kairine paraît diminuer fortement la température du corps; elle serait même sous ce rapport plus active que la quinine.

Kairine A, $\text{C}^{11}\text{H}^{15}\text{NO} \cdot \text{HCl}$.

Chlorhydrate d'oxyhydroéthylquinoline.

On obtient la kairine A en neutralisant l'oxyhydroéthylquinoline par l'acide chlorhydrique.

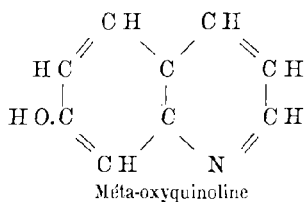
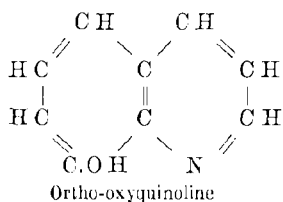
La kairine A forme des aiguilles ou des prismes bien conformés; par cristallisation lente de l'eau, elle forme des prismes rhombiques, incolores, brillants. Elle est très soluble dans l'eau, elle est peu soluble dans l'acide chlorhydrique. Sa saveur est d'abord fraîche, analogue à celle du salpêtre; l'arrière-goût est amer. Sa solution aqueuse diluée donne avec le chlorure ferrique en petites quantités, une coloration violette très fugace, en plus grande quantité une couleur bleu foncé. Lorsqu'on traite une solution aqueuse, diluée, neutre, de kairine A par une solution de dichromate potassique, le mélange prend une couleur foncée et, après quelques secondes, précipite une matière colorante violet foncé, qui se dissout dans l'alcool en donnant une solution violette.

La kairine A est le produit qui se trouve actuellement dans le commerce sous le nom de kairine.

Essai.—La solution concentrée de kairine ne doit être troublée ni par l'alcool, ni par l'éther. Elle ne doit pas laisser de résidu lorsqu'on l'incinère sur la lame de platine.

Usages. — Comme le produit précédent, la kairine A est antipyrétique; on l'emploie, pour diminuer la température, dans différentes fièvres, à la dose de 1 g. en une fois et de 6 g. en 1 jour, pour les adultes, de 0,5 g. en une fois et de 4 g. par jour pour les enfants.

Méta-oxyquinoline. On l'obtient en chauffant un mélange de 7 p. de méta-nitrophénol avec 15 p. de chlorhydrate de méta-amidophénol, 25 p. de glycérine et 20 p. d'acide sulfurique. Sa constitution et celle de l'ortho-oxyquinoline sont données par les formules suivantes :

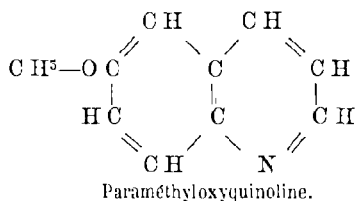
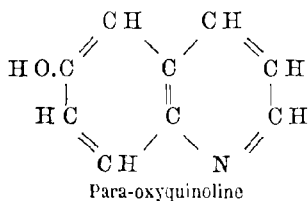


Para-oxyquinoline. On la prépare de la même façon que le méta-dérivé en remplaçant le méta-amidophénol par le para-amidophénol. La para-oxyquinoline forme des prismes incolores qui entrent en fusion à 193° et en ébullition à 360°. Elle se dissout dans l'alcool, mais elle est très peu soluble dans l'eau froide et l'éther.

Paraméthoxyquinoline (Paraquinanisol). On la prépare en chauffant avec l'hydrate potassique un mélange de quinoline et de solution d'iode de méthyle dans l'alcool méthylique. Suivant un procédé breveté en faveur de la fabrique badoise d'aniline et de soude à Ludwigshafen, on obtient la paraméthoxyquinoline en chauffant à 140–155° un mélange de 1 p. de para-amidanisol avec 0,8 p. de paranitroanisol, 5 p. de glycérine et 2,8 p. d'acide sulfurique à 1,848 pes. spéc.

La paraméthoxyquinoline est un liquide oléagineux qui se combine à l'acide chlorhydrique pour former un sel très soluble dans l'eau, et avec l'acide picrique pour former un picrate pour ainsi dire insoluble. Les relations de la

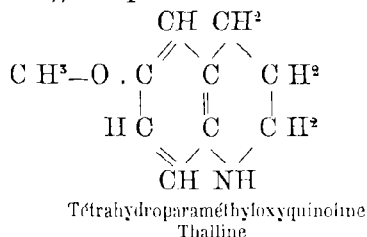
para-oxyquinoline avec son éther méthylique sont représentées par les formules suivantes :



Thalline.

Thallinum.

Lorsqu'on fait réagir l'hydrogène naissant sur la paraméthoxyquinoline, on parvient à introduire 4 atomes d'hydrogène dans ce composé et l'on obtient la tétrahydroparaméthoxyquinoline (tétrahydroparaquinanisol), à laquelle on a donné le nom de thalline :



Récemment précipitée de l'un de ses sels, la thalline forme un liquide oléagineux, qui, après quelque temps, se prend en une masse cristalline; cette dernière dégage une forte odeur de coumarine. La thalline n'est pas employée comme telle, mais elle forme des sels, notamment un sulfate et un tartrate qui paraissent constituer des fébrifuges puissants.

Sulfate de thalline, *Thallinum sulfuricum*. Il forme une poudre cristalline, blanche, composée de prismes microscopiques, d'une odeur aromatique rappelant celle de l'anis; sa saveur est âcre, saline, celle de la solution très diluée n'est pas désagréable. Le sulfate de thalline se dissout dans 5 p. d'eau froide; il est beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante; il ne se dissout que dans 100 p. environ d'alcool; il est à peine soluble dans l'éther et le chloroforme; ses solutions brunissent à la lumière. Sa solution (1 : 10,000) traitée par une goutte de solution de chlorure ferrique devient, après quelques secondes, d'un vert émeraude intense. La coloration est encore perceptible dans une solution 1 : 100,000, bien qu'elle se produise plus tard; 1 goutte d'acide sulfurique concentré ne modifie pas la couleur. Cette réaction distingue la thalline de la quinine, de l'acide salicylique, de la résorcine, de la kairine, de l'antipyrine et du phénol. L'hyposulfite sodique fait passer la coloration au violet, puis au rouge vin, l'acide oxalique au jaune, et, si l'on chauffe, au jaune safran. Différents oxydants, ajoutés avec précaution, produisent une coloration verte, ressemblant à celle que donne le chlorure ferrique.

Tartrate de thalline, *Thallinum tartaricum*. Il forme une poudre cristalline,

mais on peut l'obtenir en beaux cristaux isolés. Il possède l'odeur de la coumarine; sa saveur est analogue à celle du sulfate. Il se dissout dans 10 p. d'eau à 15° dans plusieurs centaines de p. d'alcool; il est moins soluble que le sulfate dans les dissolvants. Ses dissolutions brunissent beaucoup moins à la lumière que celles du sulfate.

Les solutions des sels de thalline donnent un précipité lorsqu'on les traite par l'acide picrique; elles ne sont précipitées ni par le tannin, ni par le chlorure mercurique, ni par le chlorure stanneux.

La quinoline donne naissance à des acides carboquinoliques dont la constitution est analogue à celle des acides carbopyridiques. L'un de ces acides est l'acide cinchoninique : $C^9H^6N.CO_2H$ (acide γ -monocarboquinolique) que l'on obtient en oxydant la cinchonine par l'acide nitrique. L'acide cinchoninique cristallise avec 2 mol. d'eau; il est peu soluble dans l'eau et l'alcool, il est insoluble dans l'éther.

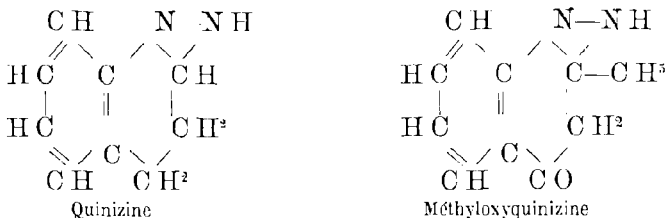
Acide carbométhoxyquinolique. Acide quininique :

$C^9H^5N \begin{cases} O.CH^3 \\ CO.OH \end{cases}$. On obtient cet acide en portant à l'ébullition une solution de 10 p. de sulfate de quinine dans 30 p. d'acide sulfurique et 200—250 p. d'eau; on fait arriver dans le liquide bouillant, par petites portions, 20 p. d'anhydride chromique en solution; les additions doivent se faire dans l'espace de 1 $\frac{1}{2}$ à 2 heures; on fait encore bouillir pendant $\frac{1}{2}$ à 1 heure, puis on réduit par l'alcool l'acide chromique libre, enfin on verse le liquide dans une solution de 90 g. d'hydrate potassique dans $\frac{1}{2}$ litre d'eau. On fait bouillir, on sépare l'oxyde de chrome par filtration, on neutralise presque complètement le liquide filtré par l'acide sulfurique, puis on le concentre et on l'abandonne au repos, on le sépare ensuite du sulfate potassique qui a cristallisé et on l'additionne d'un égal volume d'alcool. La liqueur alcoolique est alors évaporée, et le résidu qu'elle abandonne est additionné de 2—3 g. d'acide chlorhydrique concentré; l'acide quininique se précipite, on le fait cristalliser une seconde fois de l'acide chlorhydrique dilué (Skraup).

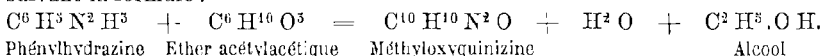
L'acide quininique cristallise en prismes allongés, minces, jaunâtres, qui entrent en fusion à 280°, en se décomposant. Il est peu soluble dans l'eau et l'alcool, il est presque insoluble dans l'éther et le benzol, il se dissout facilement dans les acides minéraux dilués. Sa solution alcoolique concentrée possède une fluorescence bleue, sa solution diluée, une fluorescence violette. Lorsqu'on l'oxyde par le permanganate potassique, l'acide quininique se transforme en acide tricarbopyridique : $C^8H^3N(COOH)^3$; lorsqu'on le chauffe au delà de 200° avec de l'acide chlorhydrique concentré, il donne du chlorure de méthyle et de l'acide carboxyquinolique : $C^9H^5N \begin{cases} OH \\ COOH \end{cases}$ (acide xanthoquinique). Ce dernier acide se présente sous forme de petites granulations jaunes; sa solution n'est pas fluorescente.

COMBINAISONS QUINIZIQUES.

Knorr désigne sous ce nom une classe de composés dérivant de la quinizine. Celle-ci est une base hypothétique, que l'on n'a pas encore préparée, mais Knorr a obtenu, comme premier représentant de la classe, la méthoxyquinizine :



La méthoxyquinizine se produit par la condensation, molécule à molécule, de l'éther acétylacétique et de la phénylhydrazine, avec perte d'eau et d'alcool, suivant la formule :



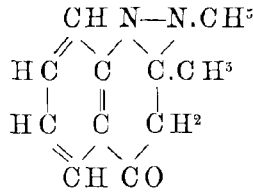
100 g. de phénylhydrazine sont mélangés avec 125 g. d'éther acétylacétique; il se produit, à la température ordinaire déjà, une séparation d'eau; en même temps, on obtient un liquide oléagineux: $\text{C}^6 \text{H}^5 \text{N}^2 \text{H} = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}^5 \\ \diagdown \text{CH}^2 \end{array} \cdot \text{C} \text{O} \text{O} \text{C}^2 \text{H}^5$ que l'on chauffe, pendant 2 heures environ, au bain-marie, jusqu'à ce qu'une prise d'essai abandonnée au refroidissement, ou arrosée d'éther, se solidifie. On verse alors la masse encore chaude dans une petite quantité d'éther qui enlève un peu de matière colorante. On lave à l'éther la masse cristalline obtenue et on la sèche à 100°.

Propriétés. — La méthoxyquinizine est cristalline, incolore, brillante. Elle est presque insoluble dans l'eau froide, l'éther et la ligroïne; elle se dissout bien dans l'eau bouillante, très bien dans l'alcool. Elle ressemble par plusieurs de ses propriétés au carbostyryle. Elle fond à 127°; distille sans se décomposer, lorsqu'on la chauffe avec précaution. Elle se dissout dans les bases et dans les acides; par neutralisation, elle est reprecipitée sous forme d'un liquide oléagineux qui ne tarde pas à cristalliser. Lorsqu'on chauffe la méthoxyquinizine avec un excès de phénylhydrazine, il se forme, par condensation, une espèce d'anhydride de la formule: $\text{C}^{20} \text{H}^{18} \text{N}^4 \text{O}$. Sous l'influence de l'acide nitreux ou de l'acide nitrique, ce composé perd 2 atomes d'hydrogène et forme le bleu de diquinizine, qui se dissout dans l'acide sulfurique en donnant une solution d'un bleu indigo intense.

Diméthoxyquinizine. Antipyrine.

Antipyrinum.

L'hydrogène uni à l'un des atomes d'azote dans la méthoxyquinizine peut être facilement remplacé par un radical alcoolique. Le produit que l'on obtient en substituant le groupe méthylique à cet atome d'hydrogène, est l'antipyrine. La constitution de l'antipyrine, ou diméthoxyquinizine, sera donc représentée par la formule suivante :



Préparation.—On obtient l'antipyrine en chauffant à 100°, dans un tube fermé, un mélange, par parties égales, de métyloxyquinizine, d'iodure de méthyle et d'alcool méthylique. On décolore la masse en la faisant bouillir avec de l'acide sulfureux, on élimine l'alcool par la distillation, puis on ajoute une solution concentrée de soude caustique; l'antipyrine se sépare sous forme de liquide oléagineux lourd. On agite ce liquide avec une grande quantité d'éther; par évaporation, on obtient l'antipyrine sous forme de cristaux foliacés, brillants (Knorr).

Propriétés. — L'antipyrine cristallise de l'eau bouillante sous forme de prismes; elle se présente souvent dans le commerce en poudre cristalline, blanchâtre, presque inodore, d'une saveur légèrement amère. Elle entre en fusion à 113° et se dissout dans moins de 1 p. d'eau froide, dans 1 p. d'alcool, 1 p. de chloroforme et 50 p. d'éther. La solution aqueuse d'antipyrine, traitée par 1—2 gouttes de solution de chlorure ferrique, donne une coloration rouge intense; additionnée de 1—2 gouttes d'acide nitrique fumant, elle prend une coloration verte (produite par l'acide nitreux). Cette dernière réaction est basée sur la formation de l'isonitrosoantipyrine. Sous l'influence de l'acide nitrique concentré, l'antipyrine se transforme en une substance parfaitement cristallisée, la nitroantipyrine; cette dernière représente l'antipyrine dans laquelle 1 atome d'hydrogène du groupe méthylénique : CH^c a été remplacé par NO^c.

L'antipyrine est précipitée de ses solutions par le tannin, l'acide picrique, l'iodure potassique ioduré et les iodures doubles.

Essai. — La solution aqueuse, concentrée, d'antipyrine doit être neutre aux papiers réactifs et incolore; sa saveur ne doit pas être âcre; elle ne doit pas être modifiée par le sulfide hydrique.

Usages. — L'antipyrine, comme son nom l'indique, est un antipyrétique énergique. Elle abaisse fortement la température du corps; elle ne produit pas les effets accessoires des autres fébrifuges. Sa grande solubilité dans l'eau permet de l'employer avantageusement en injections sous-cutanées.

ALCALOÏDES OU BASES VÉGÉTALES.

On désigne sous le nom d'alcaloïdes, des combinaisons azotées, basiques, qui, en général, se font remarquer par l'action énergique qu'elles exercent sur l'organisme. On les retire du règne végétal. La plupart des alcaloïdes renferment, outre l'azote, du carbone, de

l'hydrogène et de l'oxygène; quelques-uns toutefois sont privés de ce dernier élément.

Historique. — En 1803, Derosne, pharmacien à Paris, isola la narcotine et la morphine, mais il ne reconnut ni leurs propriétés basiques, qu'il attribua à un excès de l'alcali employé pour les précipiter, ni même les caractères qui les distinguent l'une de l'autre et donna aux deux alcaloïdes le nom de — sel d'opium —. En 1804, Seguin obtint aussi la morphine et remarqua ses propriétés alcalines, sans toutefois tirer de conclusion à ce sujet. En 1805, Sertuerner, pharmacien à Einbeck, sans avoir eu connaissance des travaux de Derosne, découvrit dans l'opium un acide auquel il donna le nom de méconique, et une base cristallisée, formant des sels avec les acides, et qui, dans l'opium, est probablement unie à l'acide méconique. Cette découverte passa inaperçue jusqu'en 1817, époque à laquelle Sertuerner fit paraître un opuscule — sur le morphium, nouvelle base salifiable, et sur l'acide méconique, constituants principaux de l'opium —. Dans cette note, Sertuerner décrit le morphium comme une base véritable, qu'il rapproche de l'ammoniaque.

Les travaux de Robiquet confirmèrent la découverte de Sertuerner. Robiquet découvrit en outre (1817) la nature d'alcaloïde de la narcotine. En 1818, Pelletier et Caventou découvrirent la strychnine; en 1819, la brucine; en 1820, la quinine et la cinchonine. La vératrine fut découverte par Meissner en 1818; la delphinine, en même temps par Brandes, Lassaigne et Feneulle, en 1819; la pipérine par Oerstedt; la solanine par Desfosses; la caféine par Runge, en 1820; la conicine par Giesecke en 1827; la nicotine par Reimann et Posselt, en 1828; la codéine par Robiquet en 1832, enfin l'atropine, l'aconitine et la hyosciamine, par Geiger et Hesse, en 1833. Depuis cette époque, des alcaloïdes ont été découverts pour ainsi dire chaque année; et leur nombre dépasse notablement 100, à l'heure actuelle.

Etat naturel. — Les alcaloïdes se rencontrent surtout dans les plantes dicotylédonées et notamment dans les familles des Renonculacées, des Papaveracées, des Rubiacées, des Loganiacées, des Solanacées, etc. En règle générale, un alcaloïde peut se rencontrer dans différentes plantes d'une même famille, mais il est rare qu'il existe dans des plantes appartenant à des familles distinctes. Les organes qui contiennent les alcaloïdes en plus grande abondance, sont les graines, l'écorce des tiges et celle des racines; ils s'y trouvent à l'état de sels d'acides organiques. Le rôle que jouent les alcaloïdes dans la biologie de la plante est encore inconnu, on ignore si ces combinaisons sont des produits de sécrétion ou des réserves azotées, etc.

Préparation. — Les procédés de préparation varient notablement avec les différents alcaloïdes. Pour obtenir ceux qui sont volatils, on soumet à la distillation les organes qui les renferment, après les avoir divisés et additionnés d'hydrate sodique ou calcique. On isole les alcaloïdes fixes, en traitant les plantes par l'alcool ou par l'eau acidulée; on obtient ainsi un liquide que l'on concentre et dont on isole l'alcaloïde par une base alcaline ou alcalino-terreuse, ou par un carbonate alcalin. L'alcaloïde est repris par un dissolvant approprié, alcool, éther ou chloroforme et soumis à des cristallisations successives; ou bien on le purifie par combinaison avec un acide minéral, cristallisation et nouvelle précipitation au moyen d'une base inorganique.

Propriétés. — Les alcaloïdes non oxygénés sont des liquides limpides, incolores, d'une odeur forte, caractéristique; ils sont volatils sans décomposition, et s'oxydent à l'air en se colorant. Les alcaloïdes oxygénés sont solides à la température ordinaire, inodores, généralement cristallisés, incolores; ils possèdent presque toujours une saveur très amère; leur solution est alcaline. Quelques-uns d'entre eux se dissolvent dans l'eau (physostigmine, curarine, colchicine); tous sont plus ou moins solubles dans l'alcool, le chloroforme, le benzol, l'alcool amylique. L'éther ne dissout pas la morphine. Les alcaloïdes s'unissent aux acides pour former des sels; ces derniers sont décomposés par les bases alcalines, alcalino-terreuses, ainsi que par la magnésie, mais les hydrates des métaux lourds sont sans action sur eux; les sels métalliques peuvent même être décomposés par les alcaloïdes, avec précipitation de l'hydrate correspondant.

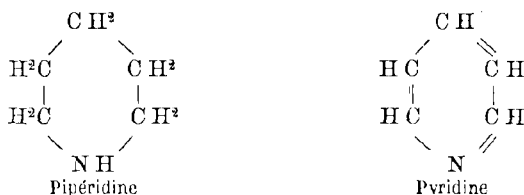
Les sels d'alcaloïdes se comportent, en présence des dissolvants, tout autrement que les bases. Presque tous sont solubles dans l'eau et dans l'alcool, mais insolubles dans le chloroforme, le benzol, l'éther et l'alcool amylique; les chlorures d'alcaloïdes peuvent s'unir au chlorure d'or et au chlorure de platine pour former des sels doubles, cristallisés, difficilement solubles dans l'eau. Les alcaloïdes contractent aussi des combinaisons, difficilement solubles dans l'eau, avec les iodures de mercure, de bismuth, de cadmium et de zinc. Ils sont aussi précipités par le tannin, l'acide phosphomolybdique et l'acide picrique.

L'acide sulfurique concentré, seul, ou additionné de petites quantités d'acide nitrique ou de molybdate ammonique, donne des colorations caractéristiques avec différents alcaloïdes; il en est de même de l'acide nitrique concentré et froid; ce dernier acide ne forme qu'exceptionnellement des composés de substitution nitrés (strychnine, codéine) ou des produits d'oxydation bien caractérisés (quinine, cinchonine). L'acide chlorhydrique concentré et chaud enlève à certains alcaloïdes les éléments de l'eau; il décompose les autres en alcaloïdes moins riches en carbone, et en combinaisons non azotées (atropine), etc. Les bases alcalines ou alcalino-terreuses diluées produisent des dédoublements analogues. Lorsqu'on soumet les alcaloïdes à la distillation avec l'hydrate potassique, on obtient

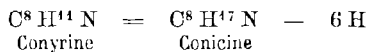
des bases pyridiques et quinoliques, et en même temps une partie de l'azote se dégage sous forme d'ammoniaque, de méthylamine, etc. Le chlore et surtout le brome forment avec beaucoup d'alcaloïdes des produits de substitution bien définis.

Constitution des alcaloïdes. La constitution des alcaloïdes est encore imparfaitement connue. Liebig avait exprimé l'opinion que les bases organiques pouvaient être considérées comme de l'ammoniaque dans laquelle 1 atome d'hydrogène est remplacé par un radical organique. Les nombreux produits de substitutions d'une ou de plusieurs molécules d'ammoniaque, découverts surtout par Hofman et Würtz, représentent en réalité des bases organiques artificielles, dans lesquelles, non seulement un atome d'hydrogène, mais plusieurs ou tous les atomes de cet élément peuvent être remplacés par des radicaux organiques. Ces composés rendent vraisemblable l'hypothèse qu'une partie des alcaloïdes se rattache aux amines. Le fait paraît prouvé dès aujourd'hui pour quelques-uns d'entre eux.

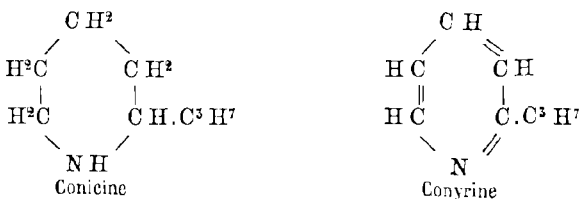
Suivant Kœnig, les alcaloïdes doivent être considérés comme des dérivés de la pyridine. Par l'oxydation, beaucoup d'alcaloïdes donnent des acides carbopyridiques; tels sont la nicotine, la conicine, qui fournissent un acide monocarbopyridique, la quinine, la cinchonine, la quinidine, la cinchonidine, qui donnent un acide tricarbopyridique. En oxydant la pipéridine : $C^8H^{14}N$, Kœnig a obtenu la pyridine : C^5H^5N . En conséquence, il considère la présence d'un noyau pyridique comme aussi caractéristique pour les alcaloïdes que celle du noyau benzolique pour les combinaisons aromatiques. Les formules suivantes indiquent la relation qui existe, suivant le même auteur, entre la pyridine et la pipéridine.



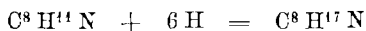
Les recherches de Hofman, et de Ladenburg, dont nous parlerons avec plus de détail à l'article : Conicine, confirment entièrement les vues de Kœnig. En faisant réagir l'hydrogène sur la conicine : $C^8H^{17}N$, Hofman a obtenu une nouvelle base, la conyrine : $C^8H^{14}N$, qui est à la conicine ce que la pyridine est à la pipéridine :



La conyrine est bien une base pyridique, isomère avec les collidines, qui par oxydation donne un acide carbopyridique, l'acide picolique. La formation de ce dernier acide indique la présence du groupe propylique dans la conyrine et la conicine. La conyrine serait l'orthopropylpyridine : $C^5H^4.N.C^3H^7$, et la conicine, un hexahydrure de cette dernière, ou une orthopropylpipéridine :



Ladenburg, dans des recherches indépendantes, publiées en même temps que celles de Hofman, arrive à des conclusions semblables à celles de ce dernier chimiste. Ladenburg, après avoir préparé des propylpyridines, en partant de la pyridine, a soumis ces combinaisons à l'action de l'hydrogène produit par le sodium en solution alcoolique; il a obtenu deux propylpipéridines :



L'une de celles-ci ressemble considérablement à la conicine sans être identique avec elle; elle constitue également un poison violent. Si l'on admet avec Hofman que la conicine est l' α -propylpipéridine, les 2 bases préparées par Ladenburg seraient la β - et la γ -propylpipéridine.

D'après Kœnig, les alcaloïdes non-oxygénés seraient aux bases pyridiques ce que sont les terpènes au cymol; et il existerait entre les alcaloïdes oxygénés d'une part et les alcaloïdes non-oxygénés, les bases pyridiques et quinoliques d'autre part, les mêmes relations qu'entre les camphres, les terpènes et le cymol.

Recherche toxicologique des alcaloïdes.

Cette recherche est généralement très ardue, non seulement par suite du manque de méthodes rigoureuses de séparation, mais encore par le fait que beaucoup d'alcaloïdes possèdent des réactions chimiques peu caractéristiques, ou ne présentent leurs réactions propres que lorsqu'ils sont tout à fait purs. La présence dans les cadavres de substances albuminoïdes particulières (ptomaines ou alcaloïdes cadavériques), possédant les réactions générales de beaucoup d'alcaloïdes, contribue encore à augmenter la difficulté des recherches, surtout en l'absence d'indication du genre de mort et en l'absence de restes des aliments ingérés.

La recherche des alcaloïdes est basée sur le fait que les sels d'alcaloïdes, surtout en présence d'un excès d'acide, sont solubles dans l'eau, tandis qu'ils sont très généralement insolubles dans le chloroforme, l'éther, l'alcool amylique, le benzol; il en résulte que la solution acide des sels d'alcaloïdes ne cède à ces dissolvants que les matières étrangères qu'elle renferme (graisses, substances colorantes, etc.). Au contraire, si l'on rend la liqueur alcaline par l'hydrate ou le carbonate sodique et qu'on l'agite alors avec le chloroforme, l'éther, l'alcool amylique ou le benzol, l'alcaloïde mis en liberté passe dans le dissolvant qui l'abandonne par évaporation.

Procédé Stas modifié par Otto. On fait macérer les substances divisées dans 2 fois leur poids d'alcool concentré, après les avoir additionnées d'acide tartrique jusqu'à réaction franchement acide; la macération doit se faire à une température modérée. Si l'on soupçonnait la présence de la physostigmine, il faudrait opérer à la température ordinaire et à l'abri de la lumière. On filtre, après refroidissement, on répète la macération avec de l'alcool acidulé d'acide tartrique, et l'on filtre de nouveau. Les liquides sont réunis, évaporés à petit volume et jetés sur un filtre mouillé d'eau; la liqueur obtenue est évaporée à consistance d'extrait, au bain-marie d'abord, puis sur l'acide sulfurique. Le résidu est additionné graduellement d'alcool absolu, en quantité suffisante pour qu'une nouvelle addition ne produise plus de précipité; on filtre, on évapore à siccité le liquide filtré et l'on reprend le résidu par l'eau. Au besoin, on filtrerait encore la liqueur, puis on y ajoute 1 vol. d'éther privé d'alcool et l'on agite fortement pendant un certain temps. Après repos, on sépare l'éther et l'on répète les agitations avec l'éther jusqu'à ce que ce dernier se montre incolore. On évapore les liquides éthérés et l'on neutralise incomplètement le résidu obtenu au moyen d'une solution diluée de soude, afin de saturer la plus grande partie de l'acide tartrique qu'il renferme; enfin, l'on agite une dernière fois cet extrait encore à acide avec l'éther; l'éther est ensuite évaporé dans une série de petites capsules en porcelaine.

L'éther n'enlève à la solution acide que la colchicine avec un peu de caféine (et deux matières amères, la digitaline et la picrotoxine).

La solution acide est débarrassée par la chaleur du peu d'éther qu'elle renfermait, puis rendue franchement alcaline par un excès d'hydrate sodique en solution et agitée encore une fois avec l'éther. La plupart des alcaloïdes se dissolvent dans l'éther. La curarine, la morphine et la narcéine font seuls exception.

2. Les alcaloïdes suivants sont enlevés par l'éther à la solution alcaline : la plupart des ptomaines, conicine, nicotine, vératrine, narcotine, strychnine, brucine, quinine, atropine, hyosciamine, aconitine, physostigmine, codéine, thébaine, papavérine, émétine, delphinine, colchicine, caféine (et, parmi les matières amères, la digitaline).

La solution alcaline est débarrassée de l'éther qu'elle a retenu, puis additionnée d'une petite quantité de solution concentrée de chlorure ammonique, et enfin agitée plusieurs fois avec de l'alcool amylique (point d'ébullition 130—131°) chauffé à 50—60°. Par évaporation, l'alcool amylique abandonne :

3. Morphine et narcéine.

4. Le liquide que l'on a agité avec l'alcool amylique peut encore renfermer la curarine, la solanine, la berbérine et un peu de narcéine (ainsi que la cinchonine, non toxique). On l'évapore à siccité, après l'avoir mélangé de sable pur, puis on extrait le résidu par l'alcool absolu ; on fait alors passer dans la solution un courant d'anhydride carbonique pour transformer la soude en carbonate, on évapore de nouveau à siccité et l'on reprend le résidu par de l'alcool concentré.

Réactifs généraux des alcaloïdes. Ils servent à constater la présence ou l'absence des alcaloïdes, dans le résidu que l'on obtient lorsque l'on a traité les matières suspectes par le procédé Stas-Otto, ou par un procédé quelconque de recherche des alcaloïdes. Ces réactifs ne donnent pas d'indications précises sur la nature de l'alcaloïde qu'ils décèlent. On dissout une très petite partie du résidu dont nous avons parlé, dans un peu d'eau légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique, on place deux gouttes du liquide ainsi obtenu sur un certain nombre de verres de montre, puis on fait arriver dans chacun de ces derniers une goutte d'un réactif général différent. En présence d'un alcaloïde, il se produit un trouble blanc ou coloré, à la limite de contact des deux liquides. Si l'on n'obtient de réaction avec aucune des liqueurs dont nous parlons ci-dessous, le résidu soumis à l'essai ne renferme pas de base végétale.

1. Solution d'iodure potassique ioduré. C'est une solution, dans 100 p. d'eau distillée, de 7 p. d'iodure potassique et de 5 p. d'iode. Elle donne, avec la plupart des alcaloïdes en solution aqueuse, des précipités rouges, bruns, de couleur kermès, qui sont insolubles dans l'acide chlorhydrique dilué et froid. Ce réactif précipite aussi la solution alcoolique de berbérine.

Ne sont pas précipitées : la solanine, la théobromine et, dans les matières amères, la digitaline.

2. Solution de dichromate potassique (1 p. dichromate potassique dans 10 p. d'eau). Elle forme des précipités, généralement de couleur jaunâtre, dans les solutions pas trop acides et pas trop diluées des alcaloïdes. On doit éviter un excès de réactif, qui exerce une action dissolvante sur le précipité. (La digitaline ne forme que très lentement un précipité cristallin.)

Ne sont pas précipitées : la caféine et la solanine.

3. Solution d'acide tannique (1 p. de tannin de la noix de galles dans 10 p. d'eau; on ajoute 1 p. d'alcool qui aide à la conservation). Elle donne des précipités avec la plupart des alcaloïdes en solution légèrement acide. Le précipité se produit bien, surtout dans les solutions sulfuriques. L'acide acétique dilué dissout les tannates d'alcaloïdes, à l'exception du tannate de strychnine.

4. Solution d'acide picrique (1 p. acide picrique pour 100 p. d'eau). Elle donne avec beaucoup d'alcaloïdes des précipités jaunes, cristallins, ou qui deviennent rapidement cristallins. Comme l'acide picrique est peu soluble dans les liqueurs renfermant des acides minéraux, on doit opérer, autant que possible, en solution très faiblement acide.

Sont entièrement précipitées de la solution sulfurique, faiblement acide : buxine, cinchonidine, colchicine, narcotine, brucine, cinchonine, delphinine, papavérine, quinidine, émétine, strychnine, quinine, codéine, narcéine, vératrine.

Sont précipitées partiellement, en solution concentrée : aconitine, atropine, cocaïne, hyosciamine.

L'atropine et la morphine, en solution neutre, donnent un trouble.

Ne sont pas précipités de la solution sulfurique acide, les glucosides, les matières amères et les alcaloïdes suivants : caféine, conicine, pseudo-morphine, théobromine, morphine, solanine.

5. Solution d'iodure mercurico-potassique. On la prépare en dissolvant, dans une petite quantité d'eau, 49,8 g. d'iodure potassique et 13,546 g. de chlorure mercurique ; on dilue ensuite la liqueur d'eau distillée, jusqu'à volume de 1 litre. Cette solution est généralement employée au dosage des alcaloïdes ; elle précipite ces derniers à l'état de sels doubles. Pour procéder au titrage, on acidule légèrement, par l'acide sulfurique, la liqueur renfermant l'alcaloïde (la concentration de cette dernière ne doit pas dépasser 1 p. d'alcaloïde pour 200 p. d'eau), puis on en prend un nombre déterminé de c.c. que l'on traite, goutte à goutte, par la liqueur titrée d'iodure double, jusqu'à cessation de précipité ; l'addition est faite au moyen d'une burette graduée. Pour reconnaître la fin de la réaction, on place dans un verre de montre une petite quantité de la solution primitive d'alcaloïde ; puis, de temps en temps, on y ajoute au moyen d'un agitateur une goutte aussi limpide que possible du liquide soumis au dosage. Aussitôt que celui-ci renferme le plus léger excès du réactif, il se manifeste un trouble dans le verre de montre. Pour être soumise au titrage, la solution d'alcaloïde ne doit pas renfermer trop d'acide sulfurique libre ; de plus, elle doit être privée d'alcool, d'acide acétique et d'ammoniaque.

Chaque c.c. du réactif précipite, suivant Mayer :

Aconitine	0,0268 g.	Quinidine	0,0120 g.	Narcotine	0,02130 g.
Atropine	0,0145 g.	Cinchonine	0,0102 g.	Nicotine	0,00405 g.
Brucine	0,0233 g.	Conicine	0,00416 g.	Strychnine	0,01670 g.
Quinine	0,0108 g.	Morphine	0,0200 g.	Vératrine	0,02690 g.
		Physostigmine	0,01375 g.		

6. Solution d'iodure cadmico-potassique (iodure cadmique, 10 p.; iodure potassique, 20 p.; eau distillée, 60—80 p.). Cette solution donne des précipités blanchâtres ou jaunâtres avec la plupart des alcaloïdes en solution faiblement sulfurique. Ne sont pas précipitées, en solution diluée, la colchicine, la solanine, la théobromine (et les matières amères).

7. Solution d'iodure bismuthico-potassique. On l'obtient en dissolvant à chaud l'iodure de bismuth dans une quantité suffisante de solution concentrée d'iodure potassique, puis en ajoutant une seconde portion de cette dernière solution, égale à la première. Le réactif donne des précipités dans les solutions sulfuriques de la plupart des alcaloïdes ; la liqueur doit être privée d'éther, d'alcool amylique ou de trop grandes quantités d'alcool éthylique.

8. Solution d'acide phosphomolybdique ou de phosphomolybdate sodique. On dissout 10 p. de molybdate ammonique dans 100 p. d'eau distillée et l'on ajoute 50 p. d'acide nitrique pur à 1,185 pes. spéc. On fait digérer la liqueur au bain-marie, pendant plusieurs heures, puis on la laisse refroidir et l'on y ajoute une solution concentrée de phosphate sodique, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Le précipité, rassemblé sur un filtre, est lavé puis

dissous dans une quantité suffisante de solution de carbonate sodique chauffée. La liqueur est évaporée à siccité, le résidu est faiblement incinéré, jusqu'à ce que toute trace d'ammoniaque ait disparu, puis il est mouillé d'acide nitrique et incinéré de nouveau; enfin la masse saline est reprise par 10 p. d'eau et additionnée d'acide nitrique en quantité suffisante pour que le précipité d'abord formé se redissolve. Après un jour de repos, on filtre au besoin la liqueur et on la conserve à l'abri des vapeurs ammoniacales. Le réactif est ajouté aux solutions neutres ou acides des alcaloïdes; il se produit généralement un précipité amorphe, de couleur jaunâtre.

Sont précipitées :

Aconitine pure incol.	Cocaïne	Éméline	Physostigmine
Atropine incol.	Codéine vert.	Ergotine	Pipérine bl.
Buxine bl.	Colchicine bl.	(Helléboréine)	Quinine incol.
Berbérine bl.	Conicine bl.	Jervine	Ptomaine bl.
Brucine incol.	Daturine	(Méthylamine)	Solanine incol.
Caféine	Delphinine	Morphine bl.	Strychnine incol.
Cinchonine incol.	(Digitaline) bl.	Narcotine bl.	Théobromine
	Ecboline	Nicotine bl.	Vératrine incol.

L'aniline se colore rapidement en bleu sous l'influence du réactif.

Lorsqu'après dix minutes on ajoute au précipité et à la liqueur qui le surnage un fort excès d'ammoniaque, l'un et l'autre se colorent ou en bleu ou en vert, ou bien ils sont décolorés; dans la majorité des cas, le précipité se dissout; l'action de l'ammoniaque est indiquée dans le tableau ci-dessus par les désignations : bl. bleu; incol., incolore, etc.

La papavérine n'est pas précipitée.

9. Solution de chlorure de platine (1 p. de chlorure de platine dans 30 p. d'eau distillée). Elle donne avec les solutions des alcaloïdes, neutres ou à peine acides, des précipités jaunâtres ou jaunes, dont quelques-uns se dissolvent bien dans l'acide chlorhydrique (voir tableau ci-joint, page 905).

10. Solution de chlorure d'or (1 p. de chlorure aurique sec dans 30 p. d'eau distillée). Elle donne avec les solutions neutres ou faiblement acides des alcaloïdes, des précipités généralement jaunes.

Sont précipitées :

Aconitine, jaune citron, se réduisant dans les 24 heures.	Morphine, jaune citron, se fonçant en couleur.
Atropine, jaune citron.	Narcéine, jaune, se réduisant ensuite.
Berbérine, jaune citron.	Narcotine, réduction rapide.
Brucine, jaunâtre.	Papavérine, jaune foncé.
Caféine, peu à peu jaune citron, cristallin.	Physostigmine, bleu rougeâtre, se réduisant.
Cinchonine, jaune citron.	Ptomaine, jaune pâle, amorphe.
Cocaïne, jaune citron.	Strychnine, jaunâtre ou jaune sale.
Colchicine, peu à peu jaune, se réduisant dans les 24 heures.	Thébaïne, rouge brun.
Delphinine, jaune citron.	Quinine, jaune citron.
(Digitaline, peu à peu jaune cristallin.)	Quinidine, jaune citron.
Éméline, jaune citron.	Théobromine, lentement cristallin.
Hyoscyamine, jaunâtre blanc.	Vératrine, jaune clair.

Ne sont pas précipitées :

Codéine. Solanine.

Ne sont précipitées qu'en solution concentrée :

Conicine. Nicotine.

Alcaloïde	Précipité	Platine en % du précipité incinéré	Action de l'acide chlorhydrique	Au repos le précipité devient
Berbérine	Jaune	18,11	insoluble	
Brucine	Jaune	16,52	insoluble	crystallin.
Caféine	Forme peu à peu des cristaux aciculaires blancs	24,58	insoluble	crystallin.
Cinchonine	Jaune citron.	27,36	insoluble	
Cocaïne	Blanc jaune	19,33	insoluble	
Codéine	Jaune	19,11		
Colchicine	Se formant peu à peu	"	insoluble	
Conicine	Jaune, ne se produit qu'en sol. alcoolique ou étherée	29,38		
Curarine	Jaune	32,65	insoluble	crystallin.
Delphinine	Se formant peu à peu, gris jaune	17,40	soluble	
Morphine	Se formant peu à peu	19,52	insoluble	crystallin.
Narcéine	Cristaux jaunes, se formant peu à peu	14,52		
Narcotine	Jaune	15,8		
Nicotine	Blanc	34,25	soluble	
Papavérine	Blanchâtre	17,82	soluble	
Pipérine	Jaune	12,70		
Quinine	Blanchâtre	26,26	insoluble	
Quinidine	Blanchâtre	27,38	insoluble	
Septicine	Jaune sale	31,35		crystallin.
Strychnine	Jaune	18,16	insoluble	crystallin.
Thébaïne	Jaune citron	18,71		devenant cristallin.
Théobromine	Séparant peu à peu des flocons bruns	25,55		

Les alcaloïdes suivants ne sont précipités qu'en solution concentrée par le chlorure de platine :

Aconitine.

Codéine.

Narcotine.

Atropine,

Hyoscyamine.

Vératrine.

Ne sont pas précipitées :

Physostigmine.

Solanine.

(Digitalinc.)

11. Solution de chlorure mercurique (1 p. de chlorure mercurique dans 20 p. d'eau). Elle donne des précipités avec la plupart des alcaloïdes.

12. Solution de chlorure de zinc (Jorissen). On l'obtient en dissolvant 1 p. de chlorure de zinc dans 30 p. d'acide chlorhydrique et 30 p. d'eau. On évapore à siccité la solution de l'alcaloïde, dans une capsule de porcelaine blanche, puis on ajoute au résidu 2—3 gouttes du réactif et l'on chauffe au bain de vapeur, jusqu'à dessiccation complète. On obtient une coloration avec les alcaloïdes ou les glucosides suivants :

Aconitine, jaune sale.	Delphinine, rouge brun.	(Salicine), violet rouge.
Berbérine, jaune.	(Digitaline), brun châtain.	(Santonine), violet bleu.
Brucine, jaune sale.	Narcéine, vert olive.	Strychnine, rouge rose.
Cubébine, rouge carmin.	Quinine, vert pâle.	Thébaïne jaune.
		Vératrine, rouge.

On n'obtient pas de réaction caractéristique avec les combinaisons suivantes :

Anémone.	Caféine.	Chélidonine.	Codéine.	Narcotino.
Atropine.	(Cantharidine).	Cinchonine.	Morphine.	Picrotoxine.

La digitaline donne d'abord une coloration verte, passant au brun châtain, puis au noir.

Les substances albuminoïdes prennent d'abord une coloration violette, qui passe rapidement au noir.

Les réactifs suivants sont d'un usage général dans la recherche des alcaloïdes.

13. Réactif d'Erdmann. Pour le préparer, on dilue 10 gouttes d'acide nitrique à 1,185 pes. spéc. de 20 c.c. d'eau distillée, et l'on introduit 20 gouttes de la liqueur ainsi obtenue dans 40 c.c. d'acide sulfurique concentré et pur. On ajoute 1 c.c. du réactif à 0,001—0,002 g. d'alcaloïde sec, placé dans une capsule en porcelaine, et l'on abandonne 15 à 20 minutes dans un endroit possédant la température de 18—22°. Après ce temps, on examine la réaction. (Voir le tableau ci-joint.)

14. Réactif de Frøehde. On l'obtient en dissolvant 0,01 g. de molybdate sodique dans 10 c.c. d'acide sulfurique concentré et pur. Le réactif doit toujours être fraîchement préparé. Il donne avec les alcaloïdes les réactions indiquées au tableau ci-contre (page 907); il donne aussi des colorations caractéristiques avec les différents glucosides suivants :

Colocynthine, peu à peu rouge cerise, puis couleur noisette.	Populine, violet.
Elatérine, jaune.	Salicine, violet, devenant rouge cerise foncé.
Ononine, rouge.	Syringine, rouge de sang; plus tard, violet rouge.
Phloridzine, bleu fugace	

15. Acide sulfurique concentré. On ajoute 10—12 gouttes de cet acide, à 0,001 g. d'alcaloïde placé dans une capsule en porcelaine.

16. Acide nitrique pur de 1,35—1,4 pes. spéc. Il s'emploie comme l'acide précédent.

Réactions des alcaloïdes les plus importants.

ALCALOÏDES.	ACIDE SULFURIQUE concentré pur.	ACIDE NITRIQUE concentré pur (4,40).	RÉACTIF D'ERDMANN.	RÉACTIF DE FROEHDE.
Aconitine.	Jaune pâle.	Incolore.	D'abord, jaunâtre pâle; peu à peu, jaune.	D'abord, jaunâtre pâle; peu à peu, jaune.
Atropine.	Incolore.	Id.	Incolore.	Incolore.
Berberine.	Vert olive sale.	Brun.	Vert olive.	Brun vert.
Brucine.	Incolore.	Rouge sang; peu à peu, jaune.	Rouge; peu à peu, jaune.	Rouge; peu à peu, jaune.
Caféine.	Id.	Incolore.	Incolore.	Incolore.
Quinine.	Id.	Id.	Id.	Id.
Cinchonine.	Id.	Id.	Id.	Id.
Codéine.	A froid, incolore; à chaud, violet.	Jaune.	Jaune brun; peu à peu, vert sale.	Vert, devenant rapidement bleu.
Colactine.	Jaune.	Violet, bientôt brun jaune.	Jaune.	Jaune.
Conicine.	Incolore.	Incolore.	Incolore.	Incolore; peu à peu, jaune.
Curarine.	Rouge.	Rouge pourpre.	Violet.	Violet.
Delphinine.	Brun clair.	Jaunâtre.	Brunâtre.	Rouge brun.
Emétine.	Brunâtre pâle.	Jaune.	Jaune.	Brunâtre pâle.
Morphine.	Incolore.	Rouge jaune.	Rouge brun, devenant rapidement brun.	Beau violet; peu à peu, vert; enfin, brun jaune.
Narcéine.	Jaune; peu à peu, brun jaune.	Jaune, pâissant rapidement.	Brun; peu à peu, violet au bord; enfin, rouge sale.	Jaune brun.
Narcotine.	Jaune pâle; peu à peu, jaune rouge.	Jaune, presque incolore.	Rouge; à chaud, rouge-cerise.	Bleu vert; puis vert et, enfin, jaune rougeâtre.
Nicotine.	Incolore.	Incolore.	Incolore.	Incolore
Papavérine.	Violet bleu.	Jaune orangé.	Violet sale; peu à peu, vert bleu.	Violet bleu; peu à peu, jaune.
Solanine.	Jaune rougeâtre.	Incolore.	Jaune rougeâtre; peu à peu, rouge sale; finalement, violet.	Jaune rouge; puis, rouge brun; enfin, jaune.
Strychnine.	Incolore.	Jaune.	Rouge sang; plus tard, jaune rouge.	Incolore.
Thebaïne.	Rouge sang; puis, jaune rouge.	Id.	Rouge sang; plus tard, jaune rouge.	Rouge, puis rouge jaune.
Théobromine.	Incolore.	Incolore.	Incolore.	Incolore.
Veratrine.	Orangé; peu à peu, rouge sang.	Jaune.	Orangé; peu à peu, rouge sang.	Jaune; peu à peu, rouge cerise.

Alcaloïdes non-oxygénés.

Les alcaloïdes non-oxygénés constituent des liquides incolores, distillables sans décomposition; ils possèdent une réaction fortement alcaline. On n'en connaît qu'un très petit nombre.

Conicine, $C^8 H^{17} N$ ou $C^5 H^9 . C^3 H^7 . NH$.

Coniine, conine, eicutine.

Conium.

Historique. — La conicine a été découverte en 1827 par Giesecke; elle a été étudiée, notamment par Ortigosa, Blyth, Kékulé et de Planta, ainsi que par Hofman et Ladenburg.

Etat naturel. — La conicine existe dans toutes les parties du *Conium maculatum*, et surtout dans les fruits non entièrement mûrs (0,2—0,9 %). Jusqu'à présent, elle n'a pas été rencontrée dans d'autres plantes.

Préparation. — 100 p. de semences de ciguë à demi-mûres sont écrasées et arrosées d'eau bouillante; lorsqu'elles sont convenablement imbibées, on ajoute 4 p. de carbonate sodique en solution dans très peu d'eau, puis on distille le mélange à la vapeur, sous pression, jusqu'à ce que le liquide qui passe ne soit plus alcalin. La conicine se sépare en partie de la liqueur distillée, sous forme d'un liquide oléagineux; une autre partie de cet alcaloïde reste en solution. On neutralise le tout par l'acide chlorhydrique, on évapore à consistance demi-sirupeuse, puis on ajoute à la liqueur 2 fois son volume d'alcool concentré. L'alcool précipite du chlorure ammonique, que l'on sépare par filtration; la liqueur alcoolique qui renferme le chlorhydrate de conicine est soumise à la distillation; lorsque l'alcool est entièrement éliminé, on additionne la solution de conicine d'hydrate sodique en excès, puis on l'agite avec de l'éther; par évaporation, l'éther abandonne la conicine. On déshydrate cette dernière au moyen de carbonate potassique fraîchement incinéré, enfin on la soumet à des rectifications successives, dans un courant d'hydrogène, en recueillant les portions qui passent entre 168° et 169°. Celles qui distillent au delà de cette température se composent d'un mélange de conicine, de méthylconicine et de conhydrine. On peut obtenir ce dernier alcaloïde sous forme de longues aiguilles cristallines, en refroidissant fortement la liqueur obtenue par agitation du liquide alcalin avec l'éther.

Propriétés. — La conicine est un liquide oléagineux incolore, doué d'une odeur désagréable, pénétrante, rappelant celle de la souris, et d'une saveur âcre de tabac. Elle entre en ébullition à 168,5°, sans se décomposer, à condition toutefois que l'opération s'accomplisse dans un courant d'hydrogène. Au contact de l'air, la conicine se décompose en brunissant, elle dégage de l'ammoniaque et finit par se transformer en une masse résinoïde, peu alcaline. La pes. spéc. de la conicine est de 0,88—0,89 à 15°. La conicine se volatilise déjà à la température ordinaire; elle brûle avec une flamme éclairante, fuligineuse; elle est dextrogyre. Lorsqu'elle est entièrement privée d'eau et d'ammoniaque, elle ne possède pas de réaction alcaline, mais ses

solutions aqueuse et alcoolique jouissent de propriétés basiques. La conicine se dissout dans 90 p. d'eau à la température moyenne; elle est moins soluble dans l'eau bouillante; elle se dissout aussi très bien dans l'alcool, l'éther, l'acétone, les huiles et les essences et moins bien dans le chloroforme et le sulfide carbonique.

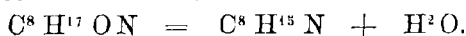
La conicine ne se colore pas lorsqu'on la traite à froid par l'acide sulfurique concentré. L'acide nitrique, ou le dichromate potassique et l'acide sulfurique, chauffés avec la conicine, la décomposent en acide butyrique normal et en acide monocarbopyridique. L'anhydride nitreux donne, avec la conicine refroidie, un composé : $C^8 H^{17} N. N^2 O^5$, qui, agité avec de l'eau, fournit la nitrosoconicine : $C^8 H^{16} (NO) N$, liquide oléagineux, d'une odeur aromatique, que l'hydrogène naissant transforme en conicine, et l'anhydride phosphorique en conylène : $C^8 H^{14}$; ce dernier est un liquide non toxique, bouillant à 125—126°.



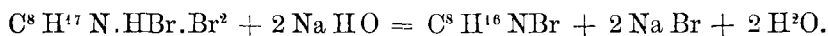
L'acide chlorhydrique gazeux colore la conicine en rouge pourpre, d'abord, puis en bleu indigo foncé; on obtient également un résidu bleu foncé en évaporant la conicine avec de l'acide chlorhydrique très concentré. L'eau de chlore et l'eau de brome produisent un trouble blanc dans la solution aqueuse de l'alcaloïde. Le chlore et le brome donnent avec la conicine refroidie, des composés cristallins. Lorsqu'on ajoute à une solution alcoolique de conicine une solution alcoolique d'iode, jusqu'à ce que le précipité qui se produit d'abord se soit redissous, et lorsqu'on évapore ensuite l'alcool à une température modérée, on obtient un résidu jaunâtre, qui, repris par l'eau et abandonné à l'évaporation lente sur le chlorure calcique, donne des cristaux octaédriques jaunes de periodure de conicine : $(C^8 H^{17} NI)^2 HI$. L'iodeure de méthyle et l'iodeure d'éthyle donnent des iodeures de méthyl- ou d'éthyl-conicine. La conicine précipite les sels métalliques comme le fait l'ammoniaque.

La conicine se comporte comme une base monoatomique; elle donne avec les acides, des sels en partie difficilement cristallisables, solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther; lorsqu'on évapore les solutions de ces sels, surtout en présence d'un excès d'acide, elles se colorent généralement en rouge, en violet, en bleu et enfin en brun.

La ciguë renferme une base oxygénée, la conhydrine : $C^8 H^{17} ON$, dont l'étude ne peut être séparée de celle de la conicine. La conhydrine forme des cristaux incolores, solubles dans l'alcool, assez solubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther; elle entre en fusion à 121° et en ébullition à 224°. Lorsqu'on la chauffe avec l'anhydride phosphorique ou l'acide chlorhydrique fumant, elle donne 2 bases isomères de la formule $C^8 H^{15} N$:



Hofman leur a donné les noms de α -conicéine et de β -conicéine. On obtient également l'une de ces bases au moyen de la conicine; on transforme cette dernière en bromhydrate et on la traite par le brome, molécule à molécule; on obtient un produit d'addition qui, traité par la soude, donne un liquide lourd, très odorant, de la formule: $C^8 H^{16} NBr$:



Lorsqu'on traite le produit de substitution bromé ainsi obtenu par l'acide sulfurique, on obtient l' α -conicéine; lorsqu'on le traite par un alcali, il se forme une amine, qui n'est identique ni avec l' α -conicéine, ni avec la β -conicéine, et que Hofman nomme γ -conicéine.

α -Conicéine. C'est un liquide incolore, peu soluble dans l'eau, fixe au contact de l'air, anhydre; il est sans action sur le tournesol rougi, mais en solution dans l'eau il possède une réaction très alcaline. Son odeur est celle de la conicine. Elle est toxique à un plus haut degré que cette dernière. Point d'ébullition 158°. Elle peut régénérer la conicine.

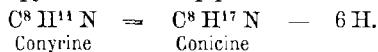
β -Conicéine. Elle est cristalline, fond à 41° et entre en ébullition à 168°; elle se volatilise abondamment à la température ordinaire. Elle est beaucoup moins toxique que l' α -conicéine.

γ -Conicéine. Liquide incolore, plus léger que l'eau, dans laquelle il est peu soluble. Point d'ébullition 173°. Cette base possède l'odeur de la conicine et forme avec les acides des sels cristallins. Elle est excessivement toxique (*).

Hofman a obtenu de la conicine une dernière base, la conicéidine: $C^{16} H^{26} N^2$, qui peut s'unir à 2 mol. d'acide. La conicéidine est cristallisée; elle entre en fusion à 55—56° et en ébullition au delà de 300°. Elle est homologue de la nicotine:

Nicotine.	$C^{16} H^{14} N^2$
Conicéidine	$C^{16} H^{26} N^2$.

Constitution de la conicine. En faisant réagir l'hydrogène sur la conicine, Hofman a obtenu une nouvelle base, la conyrine: $C^8 H^{11} N$, qui est à la conicine ce que la pyridine est à la pipéridine:



La conyrine est un liquide transparent, possédant une fluorescence bleue, dont l'odeur ressemble à celle de la pyridine et de la picoline. Elle est plus légère que l'eau, entre en ébullition à 166—168°. Elle peut régénérer la conicine. La conyrine traitée par l'iode de méthyle donne un iodure de méthylconyrine: $C^8 H^{11} N.CH^3I$, qui possède la constitution des bases-ammonium.

La conyrine est une base pyridique; elle possède la formule de la collidine, mais elle se distingue des collidines isomères préparées jusqu'à présent, par sa fluorescence et son point d'ébullition moins élevé. Une seule d'entre les collidines, qu'ont préparée Cahours et Etard, en faisant passer des vapeurs de nicotine à travers un tube chauffé au rouge, présente sensiblement le même point d'ébul-

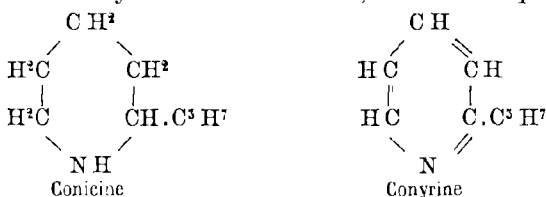
(*) Kronecker a expérimenté les chlorhydrates des nouvelles bases et de la conicine, en solution aqueuse à 10 o/a. La dose toxique a été trouvée chez le lapin (par kilogramme).

Conicine.	0,080—0,100 g.
α -Conicéine.	0,010—0,020 g.
γ -Conicéine.	0,006—0,007 g.

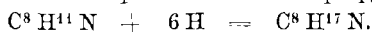
0,04 g. de β -conicéine et de conydrine se sont montrés sans action.

lition, mais, par oxydation, cette collidine donne de l'acide nicotianique, tandis que la conyryne donne un autre acide carbopyridique, l'acide picolique.

La formation d'acide picolique permet d'admettre un groupe propylique dans la conyryne et la conicine; la conyryne serait ainsi l'ortho- ou l' α -propylpyridine, et la conicine un hexahydrure de cette dernière, l'ortho- ou l' α -propylpipéridine:

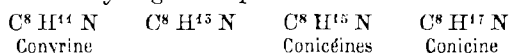


La conyryne étant capable de régénérer la conicine, pour arriver à la synthèse de la conicine, il suffira d'obtenir la transformation de la pyridine en propylpyridine. Ladenburg, en partant de la pyridine, a préparé 2 propylpyridines isomères; il les a soumises à l'action de l'hydrogène naissant produit par le sodium en solution alcoolique et il a obtenu 2 propylpipéridines :



L'une de ces propylpipéridines bout, comme la conicine, à 165–168°. Sa solubilité dans l'eau se rapproche de celle de ce dernier alcaloïde; elle se précipite lorsque l'on chauffe modérément sa solution aqueuse; son odeur ressemble à celle de la conicine; elle constitue également un poison violent; toutefois elle ne paraît pas identique avec la conicine. Si donc l'on admet avec Hofman que la conicine est l' α -propylpipéridine, les 2 bases préparées par Ladenburg seraient la β - et la γ -propylpipéridine.

La conyryne est réunie à la conicine par des termes intermédiaires qui diffèrent entre eux et des deux alcaloïdes que nous venons de citer, par un contenu de 2 atomes d'hydrogène en plus ou en moins.



Les conicéines peuvent exister sous 6 formes isomériques dont 3 sont actuellement connues. Quant à la base : $\text{C}^8 \text{H}^{15} \text{N}$, elle peut fournir des isoméries encore plus nombreuses; elle n'est représentée jusqu'à présent que par la conicéidine : $\text{C}^{16} \text{H}^{26} \text{N}^2$, formée de 2 mol. condensées de la formule : $\text{C}^8 \text{H}^{15} \text{N}$.

Usages de la conicine. La conicine est parfois employée comme telle, ou à l'état de chlorhydrate ou à celui de bromhydrate, dans différentes affections scrofuleuses, cancéreuses, nerveuses, dans les inflammations des organes respiratoires, etc.; à la dose de 0,001–0,003 g. en une fois (l'alcaloïde pur) ou à la dose maxima de 0,01 g. pour le bromhydrate (Dujardin-Beaumetz). A cause de sa conservation difficile, la conicine est peu employée.

Méthylconicine : $\text{C}^8 \text{H}^{16} (\text{CH}_3) \text{N}$. On la rencontre dans les portions de la conicine brute qui distillent entre 169 et 180°. C'est un liquide qui ressemble à la conicine.

Nicotine, $\text{C}^{10} \text{H}^{14} \text{N}^2$.

Nicotinum.

La nicotine a été entrevue, en 1809, par Vauquelin, et isolée, en 1828, par Posselt et Reimann. Elle a été étudiée plus tard par

différents chimistes, notamment par Stas, Melsens, Schlœsing, Cahours et Etard, etc.

On rencontre la nicotine en quantités très variables dans différentes espèces du genre *Nicotiana* et notamment dans le *Nicotiana tabacum*.

Préparation. — On prépare la nicotine en épuisant les feuilles de tabac par de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique; on évapore la solution à demi-volume environ, puis on l'additionne d'un excès de carbonate sodique ou de chaux et on la soumet à la distillation directe. On retire la nicotine du liquide distillé en procédant comme pour la conicine.

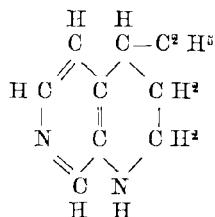
Laiblin obtient la nicotine en faisant macérer, pendant une nuit, le tabac avec de l'eau, en portant ensuite à l'ébullition, en filtrant, en concentrant la liqueur, puis en l'additionnant d'un excès de chaux et en la distillant à la vapeur.

Propriétés. — La nicotine est un liquide incolore, assez mobile, très vénéneux, brunissant à l'air; elle possède une forte odeur de tabac et une saveur âcre, brûlante, tenace. Sa pes. spéc. est de 1,0111 à 15°. Dans un courant de vapeur, elle entre en ébullition vers 240°; à l'air, elle bout en se décomposant. La nicotine est fortement lévogyre; elle se dissout en toute proportion dans l'eau, mais elle en est séparée par la potasse et la soude; elle est soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses, l'essence de pétrole. Ses solutions sont fortement alcalines. A froid, les acides sulfurique et nitrique concentrés dissolvent la nicotine sans la colorer; l'acide nitrique fumant, l'acide chromique et le permanganate potassique donnent de l'acide nicotianique (acide α -carbopyridique). Lorsqu'on oxyde la nicotine, en solution étendue et alcaline, à 50—60°, par le ferricyanure de potassium, elle perd 4 atomes d'hydrogène et se transforme en iso-dipyridine : $C^{10}H^{10}N^2$, bouillant à 275°. Lorsqu'on chauffe modérément la nicotine avec un peu d'acide chlorhydrique à 1,12 pes. spéc., il se produit une coloration rouge brun, qui, par addition d'un peu d'acide nitrique à 1,3 pes. spéc., passe au violet, puis à l'orangé. L'eau de chlore et l'eau de brome ne troublent pas la solution aqueuse de la nicotine. Lorsqu'on traite une solution éthérée (1 : 100) de nicotine par un égal volume de solution éthérée d'iode, il se sépare d'abord un liquide oléagineux brun rouge, qui devient peu à peu cristallin; en outre, après un temps plus ou moins long, il se forme dans la solution des cristaux de couleur rubis, translucides, qui possèdent une fluorescence bleue à la lumière réfléchie; ces cristaux — cristaux de Roussin — sont constitués par un periodure de la formule : $C^{10}H^{14}N^2.I^2.HI$. Cette réaction ne se produit pas dans les solutions qui renferment moins de $\frac{1}{500}$ p. de nicotine. Les solutions des acétates de plomb et de cuivre, de chlorure cobalteux, etc., ne précipitent pas la nicotine. Dans ses combinaisons avec les acides, la nicotine joue le rôle d'une base diatomique; elle forme des sels doubles, beaucoup plus stables que les sels simples; le chlorure double de platine et de

nicotine, l'iodure double de mercure et de nicotine, etc., sont cristallisables et insolubles dans l'eau.

La nicotine ne possède pas de caractères chimiques bien tranchés. Traitée par les réactifs généraux, elle donne des précipités en solution beaucoup plus étendue que la conicine. La nicotine et ses sels étant très volatils, leurs solutions doivent être évaporées à une température aussi basse que possible.

Constitution de la nicotine. D'après Cahours et Etard, on doit considérer la nicotine comme une dipyridine unie à 4 atomes d'hydrogène. Sa formule rationnelle serait la suivante :



Cette formule explique la formation de l'acide nicotianique (α -monocarboxyridique) ou de la dipyridine, par oxydation et celle de la propylpyridine, par la distillation sèche.

On pourrait aussi considérer la nicotine comme formée par l'union d'une molécule de pyridine et d'une molécule de pipéridine avec élimination de 2 atomes d'hydrogène : $\text{C}^3 \text{H}^4 (\text{C}^5 \text{H}^{10} \text{N}) \text{N}$.

Dosage de la nicotine. Pour doser la nicotine dans du tabac, on découpe celui-ci et on le dessèche pendant 2 heures, à la température de 50° à 60° , puis on le pulvérise soigneusement; on prend 20 g. de poudre, on les traite dans un mortier, par 10 c.c. de solution alcoolique d'hydrate sodique (Na HO 1 g.; alcool à 95 %, 10 c.c.), on imprègne soigneusement la masse au moyen du pilon, puis on l'introduit dans un appareil extracteur à l'éther (extracteur de Soxhlet), après l'avoir légèrement tassée dans un cornet de papier à filtrer; on la soumet à l'extraction continue pendant 4—5 heures. On chasse l'éther et l'on ajoute au résidu, 50 c.c. d'une solution d'hydrate sodique (1 : 250). Le liquide est alors distillé à la vapeur; on recueille 400 c.c. de liquide, un peu plus, si le tabac est très riche en nicotine, et l'on titre l'alcaloïde en solution, au moyen d'une solution normale d'acide sulfurique; on emploie l'acide rosolique comme indicateur. 1 molécule ou 98 d'acide sulfurique répond à 2 molécules ou à 324 de nicotine (Kissling).

On connaît encore quelques autres alcaloïdes non oxygénés : ce sont la spartéine, du *Spartium Scoparium*; la lobéline, de la *Lobelia inflata*, l'hygrine, que l'on rencontre à côté de la cocaïne dans les feuilles de Coca et peut-être aussi la capsicine, retirée de différents *Capsicum*. Toutefois, l'existence de cette dernière base, signalée par Tresh, est encore douteuse.

II. Alcaloïdes oxygénés.

Aconitine, $C^{55}H^{43}NO^{12}$.

Benzylaconine.

Aconitinum.

Historique. — L'aconitine a été préparée pour la première fois, en 1833, par Geiger et Hesse; toutefois, le produit isolé par ces chimistes était loin d'être pur. En 1862, Groves paraît l'avoir obtenue à l'état de cristaux microscopiques, mais c'est à Duquesnel que l'on est redevable d'un excellent mode de préparation de l'aconitine cristallisée. Wright et Luff, en 1876, lui ont attribué la formule que nous donnons ci-dessus.

État naturel. — L'aconitine se rencontre à l'état d'aconitate dans les feuilles et les tubercules de différents *Aconitum*, notamment dans ceux de l'*A. Napellus*. Les *A. ferox*, *A. Lycoctonum*, *A. Stærkeanum*, etc., renferment aussi de petites quantités d'aconitine.

Préparation de l'aconitine pure. La racine de l'*Aconitum Napellus* pulvérisée est épuisée par l'alcool à 90 % contenant une petite quantité d'acide tartrique; après filtration, on évapore la liqueur alcoolique en ayant soin d'opérer à une température aussi basse que possible; on achève au besoin l'expulsion de l'alcool en abandonnant le liquide à l'évaporation spontanée, dans un endroit chaud et sec. On ajoute à l'extrait une quantité d'eau suffisante pour en séparer la résine et les graisses, et on l'abandonne pendant plusieurs jours, à la clarification. On filtre ensuite, et l'on agite fortement le liquide filtré avec de l'essence de pétrole (ou l'éther) afin d'enlever les dernières traces de résine et de graisse qu'il aurait entraînées; on répète une ou plusieurs fois l'agitation avec l'essence de pétrole et l'on ajoute au liquide ainsi purifié du bicarbonate sodique jusqu'à cessation de l'effervescence. On rassemble l'aconitine impure qui s'est précipitée, on la lave et on la dissout dans l'éther; on agite alors la solution étherée avec de l'eau faiblement acidulée par l'acide tartrique et l'on précipite de nouveau l'alcaloïde par le bicarbonate sodique; on le dissout une seconde fois dans l'éther et on abandonne la solution étherée à l'évaporation spontanée. Les cristaux obtenus de cette façon ne représentent pas encore l'aconitine pure; ils sont mélangés de corps amorphes que l'on ne peut écarter par l'éther. L'alcaloïde est transformé en bromhydrate, que l'on purifie par des cristallisations successives, et dont on précipite pour la dernière fois l'aconitine par le carbonate sodique; le précipité est repris par l'éther ou par l'éther mélangé d'essence de pétrole; par évaporation, le liquide abandonne l'alcaloïde à l'état cristallin. (Procédé Duquesnel, complété par Wright et Luff.)

Propriétés. — L'aconitine pure forme des cristaux incolores, tabulaires, entrant en fusion à 184°, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzol; insolubles dans l'essence de pétrole. La solution aqueuse de l'aconitine est alcaline; elle possède une saveur très âcre, persistante, mais nullement amère. L'amertume que possèdent la plupart des aconitines impures est due à leur mélange avec des quantités variables de picroaconitine: $C^{15}H^{43}NO^{10}$. L'aconitine est très vénéneuse; elle se ramollit dans l'eau bouillante; elle se dissout dans les acides sulfurique, nitrique

et phosphorique concentrés sans donner de coloration. La plupart des réactifs généraux précipitent la solution diluée d'aconitine; toutefois, les solutions de chlorure platinique, de chlorure mercurique et d'acide picrique ne précipitent que les solutions concentrées de cet alcaloïde.

Lorsque l'on abandonne pendant longtemps l'aconitine au contact d'une solution diluée et froide d'hydrate alcalin, elle absorbe de l'eau et se dédouble en acide benzoïque et en aconine : $C^{26}H^{39}NO^{11}$ (Napelline de Hübschmann) :



Ce dédoublement se produit plus rapidement à chaud, ou lorsqu'on chauffe pendant 24 heures à 140° un mélange d'aconitine et d'eau, ou bien encore lorsqu'on fait réagir sur l'aconitine une solution alcoolique d'hydrate sodique. L'aconitine est donc la benzylaconine.

Suivant Wright et Luff, les acides minéraux dilués et la solution concentrée d'acide tartrique enlèvent une molécule d'eau à l'aconitine et la transforment en apoaconitine : $C^{35}H^{41}NO^{11}$. L'aconine, en perdant une molécule d'eau, donnerait l'apoaconine : $C^{25}H^{37}NO^{10}$. Mandelin révoque en doute l'existence de l'apoaconitine et de l'apoaconine, qu'il n'a pu obtenir.

Le chlorhydrate, le bromhydrate et le nitrate d'aconitine, cristallisent aisément.

Essai. — L'aconitine doit être cristallisée, elle doit posséder le point de fusion et la solubilité que nous avons indiqués. Ses altérations les plus fréquentes sont l'aconine et des substances résinoïdes ou colorantes étrangères, qu'elle retient avec énergie. Ces substances, même en petite quantité, l'empêchent de cristalliser, abaissent son point de fusion et augmentent sa solubilité dans l'eau.

L'acide sulfurique concentré dissout l'aconitine sans se colorer et la solution reste incolore lorsqu'on l'additionne de 1 goutte de solution concentrée de sucre. Dans cet essai, les matières étrangères donnent une coloration rougeâtre ou rouge (Mandelin).

Pseudoaconitine, $C^{55}H^{49}NO^{12}$.

Vératrylaconine.

Pseudoaconitinum.

Elle existe dans les tubercules de l'*Aconitum ferox* de l'Inde, en même temps que de petites quantités d'aconitine et d'un autre alcaloïde amorphe peu connu.

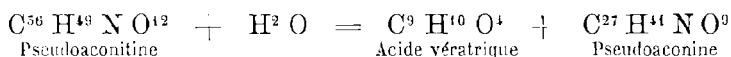
Préparation. — On obtient la pseudoaconitine en traitant les tubercules de l'*Aconitum ferox* de la façon indiquée ci-dessus (préparation de l'aconitine) avec cette modification, qu'au lieu de transformer l'alcaloïde en bromhydrate, on le combine à l'acide nitrique avec lequel il forme un sel bien cristallisé.

Propriétés. — La pseudoaconitine, cristallisée lentement de l'éther, ou mieux d'un mélange d'éther et d'essence de pétrole, forme des aiguilles transparentes, ou des amas de cristaux grumeleux. Lorsqu'on

évapore rapidement sa solution étherée, on l'obtient sous forme d'une poudre amorphe. Desséchée à l'air libre, elle contient une mol. d'eau de cristallisation qui se dégage à 100°. Elle entre en fusion à 104 - 105° en donnant un liquide transparent, visqueux. A 135°, elle perd de l'eau en se transformant en une base amorphe. Elle est peu soluble dans l'eau et les alcalis, mais elle est soluble dans l'alcool et l'éther à un plus haut degré que l'aconitine. Ses solutions possèdent une saveur très brûlante, mais non amère; son activité se rapproche de celle de l'aconitine (Mandelin).

Seul d'entre les sels de cet alcaloïde, le nitrate de pseudoaconitine cristallise aisément : $C^{56}H^{19}NO^{12} \cdot HN O^5 + 3H^2O$. Les solutions de pseudoaconitine sont précipitées par les réactifs généraux des alcaloïdes, même à un état de dilution plus grand que les solutions d'aconitine; les acides sulfurique et phosphorique concentrés ne donnent pas de coloration avec la pseudoaconitine.

Lorsqu'on chauffe la pseudoaconitine à 100° avec une solution alcoolique d'hydrate sodique, elle se dédouble en acide diméthylprotocatéchique (acide vératrique) : $C^9H^{10}O^4$, et en pseudoaconine : $C^{27}H^{41}NO^9$, base incristallisable d'une saveur amère, d'une réaction fortement alcaline, qui se dissout bien dans l'eau :



Suivant Mandelin, l'aconitine et la pseudoaconitine se distinguent l'une de l'autre : 1. par les produits qu'elles donnent lorsqu'on les fond avec la potasse ou qu'on les fait bouillir avec une solution alcoolique concentrée de cette base : l'aconitine donne de l'acide benzoïque, la pseudoaconitine de l'acide protocatéchique (*); 2. lorsqu'on évapore à siccité, dans une petite capsule, une petite quantité de pseudoaconitine avec quelques gouttes d'acide nitrique fumant, on obtient un résidu jaune qui, traité par une solution d'hydrate potassique dans l'alcool absolu, donne une belle coloration pourpre; 3. lorsqu'on chauffe modérément la pseudoaconitine avec l'acide sulfurique concentré et que l'on ajoute 1-2 gouttes d'acide sulfovanadique, il se produit une coloration rouge violet. Ces réactions, qui donnent avec l'aconitine un résultat négatif, sont dues à la présence du groupe de l'acide vératrique dans la pseudoaconitine.

Aconitines officinales.

Les produits connus en pharmacie sous le nom d'aconitine, varient considérablement dans leurs propriétés thérapeutiques, d'après le mode employé à leur préparation. Suivant Mandelin, la cause de la différence d'action des aconitines du commerce provient

(*) Pour obtenir la réaction avec de très petites quantités de pseudoaconitine, on opère de la façon suivante : on fond l'alcaloïde avec un excès de potasse et très peu d'eau, dans une petite cuillère d'argent; lorsque le mélange est en fusion tranquille, on le retire du feu, on le dissout dans un peu d'eau, on acidule le liquide par l'acide chlorhydrique et on l'agite avec l'essence de pétrole (ou l'éther). Par évaporation, le dissolvant abandonne l'acide protocatéchique formé aux dépens de l'acide vératrique, et lorsqu'on ajoute quelques gouttes de solution très diluée de chlorure ferrique, on obtient la couleur verte caractéristique de l'acide protocatéchique.

de ce qu'elles renferment de plus ou moins grandes quantités d'aconine (ou de pseudoaconine) et de produits de dédoublement de l'aconitine (alcaloïdes amorphes); toutes les aconitines préparées à l'état cristallisé par le procédé Duquesnel modifié, posséderaient la même action thérapeutique (*), et sont les seules qui devraient être prescrites par les pharmaciens.

L'aconitine du codex français est celle qui se rapproche le plus de l'alcaloïde pur : $C^{55}H^{43}NO^{12}$. Elle est préparée par le procédé de Duquesnel; c'est celui que nous avons indiqué (page 914) moins la modification introduite par Wright et Luff, qui consiste à purifier l'alcaloïde en le transformant en bromhydrate.

L'aconitine française de Hottot et Liégeois, bien que moins pure que la précédente, est aussi de bonne qualité. Elle est amorphe. Son procédé de préparation, adopté par la pharmacopée belge (1885) est décrit ci-dessous.

L'aconitine n'existe pas dans la pharmacopée germanique; aussi, l'aconitine allemande, *Aconitinum Germanicum*, varie-t-elle dans des limites étendues, suivant le procédé employé à sa préparation. On l'obtient assez généralement de la façon suivante : on épuise à diverses reprises les tubercules pulvérisés, au moyen d'alcool, on distille l'alcool, on acidule le résidu par l'acide sulfurique dilué, on ajoute de l'eau et on le filtre; on l'agite ensuite avec de l'éther ou de l'essence de pétrole pour enlever les dernières traces de l'huile, puis on isole l'alcaloïde par le carbonate sodique, on le lave, on le reprend par l'éther, on le transforme de nouveau en sulfate, enfin on le précipite graduellement par l'ammoniaque en séparant les premières portions précipitées, qui sont souvent colorées.

Les recherches de Plugge ont montré qu'il existait de très grandes différences dans l'activité thérapeutique des différents produits allemands. En général, l'aconitine allemande forme une poudre amorphe jaunâtre, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, insoluble dans l'essence de pétrole. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré, en donnant une liqueur jaune, qui, dans l'espace de 2 ou 3 heures, passe au jaune rouge, au rouge brun, au brun, puis au violet rouge. Lorsqu'on l'évapore dans une capsule en porcelaine, sur une très petite flamme, avec 1—2 c.c. d'acide phosphorique en solution, il se produit, à un certain degré de concentration, une couleur d'un violet brun plus ou moins distincte. L'aconitine allemande est retirée de l'*Aconitum Napellus* et contient les alcaloïdes de cette plante, ainsi que les produits de dédoublement dont nous avons parlé.

L'aconitine anglaise ou aconitine de Morson, *Aconitinum Anglicum* est retirée de l'*A. ferox*. Elle renferme 65—70% de pseudoaconitine, 0,6—1,2% d'aconitine, 25—30% de pseudoaconine et de bases amorphes. C'est une poudre d'un blanc sale, beaucoup moins soluble que l'aconitine allemande dans l'alcool, l'éther et le chloroforme; elle ne se colore ni par l'acide sulfurique, ni par l'acide phosphorique. Lorsqu'on la fond avec de la potasse caustique, de même que la pseudoaconitine pure, elle fournit de l'acide protocatéchique (comme produit de décomposition de l'acide vératric, préalablement formé). Nous avons vu que l'aconitine de l'*A. Napellus* donne, dans les mêmes conditions, de l'acide

(*) Cette assertion paraît en contradiction avec les recherches de Duquesnel et Laborde, d'après lesquelles il existerait une notable différence dans l'activité de l'aconitine suivant qu'elle est retirée de tubercules recueillis en Suisse, dans le Dauphiné ou dans les Pyrénées. M. de Linn n'a pu confirmer les résultats de Duquesnel et Laborde et attribue l'activité différente, soit à l'état de pureté plus ou moins incomplet des alcaloïdes expérimentés, soit à l'idiosyncrasie des animaux expérimentés. En effet, dans le même genre, les individus se montrent affectés à un degré variable par une même dose d'aconitine. Ce fait se constate surtout chez les grenouilles et les autres animaux à sang froid.

benzoïque. La pharmacopée belge (1885) a adopté l'aconitine amorphe de Hottot et Liégeois.

Préparation. — On fait macérer pendant 8 jours 1 p. de racine d'aconit réduite en poudre fine, avec 3 p. d'alcool à 85 %, acidulé d'acide sulfurique (1 % environ). Après ce temps, on exprime, on filtre, on distille l'alcool au bain-marie et l'on abandonne le résidu aqueux au refroidissement; on enlève l'huile qui surnage, puis on agite le résidu avec de l'éther pour lui enlever le reste de l'huile, on le reprend par l'eau et on le neutralise par la magnésie. On délaye le mélange dans l'eau et on l'agite à plusieurs reprises avec un égal volume d'éther à 0,725 pes. spéc. On décante l'éther et on l'abandonne à l'évaporation à l'air libre. On dissout le résidu dans l'acide sulfurique dilué, on décolore la liqueur par le charbon et on l'agite à plusieurs reprises avec l'éther, jusqu'à ce que ce dissolvant n'enlève plus de matières étrangères. La solution de sulfate d'aconitine ainsi obtenue est additionnée d'ammoniaque, ajoutée goutte à goutte. Les premières gouttes précipitent une aconitine impure, colorée, que l'on sépare par filtration. On continue alors l'addition d'ammoniaque au liquide filtré, jusqu'à ce que ce dernier en dégage l'odeur. On filtre, on lave avec un peu d'eau et l'on fait sécher à l'air libre.

Le produit ainsi obtenu est une poudre blanche, amorphe, inodore, amère, âcre, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

Dose maxima (pharm. belge, 1885) : 0,004 g. en une fois; 0,03 g. en un jour.

Plugge a recherché la valeur physiologique des différentes aconitines du commerce. Il a trouvé que le nitrate d'aconitine de Petit, à Paris, possédait une action 8 fois plus énergique que celui de Merck, et 170 fois, au moins, plus forte que celui de Friedländer.

Suivant Hottot, l'aconitine anglaise de Morson tue une grenouille en 30 minutes, à la dose de 5 milligrammes.

L'aconitine de Hottot tue une grenouille en 3 minutes, à la dose de 3 millig.

» de Duquesnel » » $\frac{1}{20}$ minute » »

Les doses maxima doivent être fixées comme suit :

Aconitine cristallisée pure (Mandelin) :	dose maxima	0,0001 g.
» de Duquesnel :	» »	0,00025 g.
» de Hottot :	» »	0,0003 g.
» de Morson :	» »	0,0016 g. (Hager).

(Husemann donne à cette dernière la dose maxima de 0,0003 g., qui paraît trop réduite.)

Aconitine allemande : dose maxima 0,004 g.

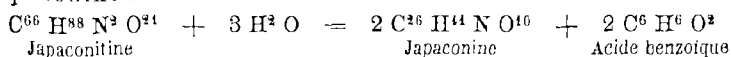
Picraconitine : $C^{34}H^{45}NO^{10}$. Elle se rencontre en quantités variables dans les tubercules de l'*Aconitum Napellus*. C'est une base amorphe, très amère, non vénéneuse, qui forme des sels cristallisables. Les alcalis la transforment en picraconine : $C^{24}H^{41}NO^9$.

Suivant Hübschmann, l'*Aconitum Lycoctonum* renferme deux alcaloïdes particuliers, la lycoctonine et l'acolyctine.

L'*Aconitum heterophyllum* contient un alcaloïde non vénéneux, l'atésine : $C^{46}H^{74}N^2O^4$, qui se prépare comme l'aconitine.

Enfin, l'aconit du Japon (*Aconitum Fischeri*?) renfermerait un alcaloïde particulier, la japaconitine : $C^{65}H^{88}N^2O^{21}$ (ou bien, d'après Paul et King-

zett : $C^{29}H^{43}NO^9$), que la potasse alcoolique transforme en acide benzoïque et en japaconine :



Suivant Mandelin, la japaconitine est identique avec l'aconitine.

Les graines de la staphisaigre (*Delphinium Staphisagria*) renferment les alcaloïdes suivants : delphinine, delphinoïdine, delphisine, staphisagrine (Dragendorff et Marquis).

Delphinine : $C^{22}H^{35}NO^6$. Elle se présente sous forme de cristaux rhombiques, parfois très grands, très peu solubles dans l'eau, solubles dans 21 p. d'alcool à 98 %, dans 11 p. d'éther et dans 16 p. de chloroforme; sa solution possède d'abord une saveur amère; après quelque temps, elle produit sur la langue une sensation de froid et finit par émousser le sens du goût. Sa solution aqueuse est précipitée par l'eau de brome et l'eau d'iode, par l'iodure potassique ioduré, par l'acide phosphomolybdique, par l'iodure mercurico-potassique, l'iodure bismuthico-potassique et le chlorure d'or. L'acide sulfurique concentré dissout la delphinine en se colorant en brunâtre; plus tard, cette coloration passe au rougeâtre et au violet; le réactif de Froehde ne donne pas de coloration caractéristique.

Delphinoïdine : $C^{22}H^{35}NO^6$. Elle est amorphe et forme des sels amorphes; elle se dissout dans 6500 p. d'eau, dans 3 p. d'éther absolu et en toute proportion dans l'alcool; elle est également soluble dans le chloroforme; elle donne les principales réactions que l'on avait autrefois attribuées à la delphinine : une coloration brune, passant au rouge brun par l'acide sulfurique concentré, et par le réactif de Froehde, une coloration brune, passant rapidement au rouge sang et plus tard au rouge cerise foncé. La solution de la delphinoïdine dans l'acide sulfurique concentré se colore en violet, puis en rouge cerise, lorsqu'on l'additionne d'un peu d'eau de brome ou d'une petite quantité d'un bromure (réaction donnée également par la digitaline). Lorsqu'on traite la delphinoïdine pulvérisée par 1 goutte de sirop de sucre très concentré, puis par 1 goutte d'acide sulfurique concentré, il se produit une coloration brune, passant bientôt au vert foncé.

Delphisine : $C^{27}H^{46}N^3O^4$. Elle forme des amas verruqueux de cristaux elle possède la plupart des rapports de solubilité de la delphinoïdine et donne les mêmes colorations par les réactifs.

Staphisagrine : $C^{22}H^{35}NO^6$. Elle est amorphe et se dissout dans 200 p. d'eau, 850 p. d'éther, en toute proportion dans l'alcool absolu et le chloroforme. L'acide sulfurique concentré et le sirop de sucre la colorent en brun, mais non pas en vert; l'acide sulfurique et l'eau de brome ne donnent qu'une coloration très fugace; l'acide nitrique fumant dissout la staphisagrine en se colorant en rouge jaune intense; enfin l'acide chlorhydrique concentré donne une coloration vert jaunâtre pâle.

Les différents alcaloïdes dont nous venons de parler sont contenus ensemble, pour 1 % environ, dans la racine de staphisaigre.

Différentes plantes de la famille des Ménispermacées (Colombo, Pareira-Brava), renferment la berbérine dont nous parlons ci-dessous. La coque du Levant, *Anamirta Cocculus*, contient, à côté de la picrotoxine, matière amère, très vénéneuse, deux alcaloïdes cristallisables : la ménispermine et la paraménispermine, dont le premier est soluble dans l'éther. Ces composés sont encore très incomplètement connus.

La racine de Pareira-Brava contient un alcaloïde auquel on avait donné le nom de pélosine, mais qui est identique avec la buxine du buis commun. (Voyez : buxine.)

Berbérine, $C^{20} H^{17} N O^4 + 4 H^2 O$.

Berberinum.

La berbérine a été découverte en 1826 par Chevalier et Pelletan, dans l'écorce du *Zanthoxylum Clava*. Ces chimistes lui donnèrent le nom de Zanthopicrite; en 1835, Buchner la retira de la racine de l'épine-vinette (*Berberis vulgaris*). On l'a rencontrée ultérieurement dans le colombo, dans l'écorce de *Geoffreya Jamaïcensis* (jamaïcine), dans l'*Hydrastis Canadensis*, dans différents *Coptis*, dans le *Podophyllum peltatum*, etc. C'est un des rares alcaloïdes que l'on rencontre dans différentes familles naturelles, souvent fort éloignées les unes des autres dans la classification. La berbérine a été l'objet des travaux de Fleitmann, de Stas, de Henry, etc.

Préparation. — On prépare la berbérine en faisant bouillir avec de l'eau, l'écorce de la racine de berbérin (qui en renferme 1,3%), ou la racine d'*Hydrastis Canadensis* (4%). Le décocté est filtré, après déposition, puis évaporé à consistance d'extrait liquide; ce dernier est bouilli plusieurs fois avec de l'alcool à 90%. Les liqueurs sont débarrassées, par distillation, de la plus grande partie de l'alcool qu'elles contiennent; le résidu de cette opération est filtré, acidulé par l'acide chlorhydrique, enfin abandonné à la cristallisation dans un endroit frais. Après plusieurs jours, on recueille les cristaux jaunes de chlorhydrate de berbérine qui se sont déposés, on les lave au moyen d'un peu d'eau froide, puis on les purifie en les faisant cristalliser de l'eau bouillante ou de l'alcool, enfin on les décompose en évaporant à siccité leur solution aqueuse, avec un excès de carbonate barytique; le résidu est repris par l'alcool concentré et bouillant, puis évaporé et abandonné à la cristallisation.

Propriétés. — La berbérine cristallise en aiguilles jaunes brillantes, inodores, d'une saveur amère, d'une réaction neutre; elle renferme 4 mol. d'eau de cristallisation (Schmidt), qu'elle perd à 100°. A 120°, elle fond en une masse résinoïde. Elle ne se dissout à froid que dans 500 p. d'eau et dans 250 p. d'alcool, mais elle est beaucoup plus soluble dans ces dissolvants bouillants; elle est insoluble dans l'éther, l'essence de pétrole et le sulfide carbonique. Lorsqu'on chauffe la berbérine avec 10 p. d'acide nitrique concentré, elle donne de l'acide berbéronique: $C^{20} H^{2} N (COOH)^3$ (acide tricarbo-pyridique).

La solution aqueuse de la berbérine et de son chlorhydrate se colore en rouge sang sous l'influence du chlore et du brome. Lorsqu'on traite une solution alcoolique d'un sel de berbérine par l'iode en léger excès, il se forme des cristaux brillants, verts par réflexion, rouge brun par transparence, d'un iodure: $C^{20} H^{17} N O^4 I^2.HI$. L'hy-

drogène naissant transforme la berbérine en hydroberbérine : $C^{20}H^{21}NO^4$; et cette dernière, en présence de l'iodure d'éthyle, se comporte comme une base tertiaire; elle forme un iodure d'éthylhydroberbérine, dont on obtient l'hydrate sous forme d'aiguilles incolores, fondant à 165° . Sous l'action de l'iodure d'éthyle, la berbérine ne donne que de l'iodhydrate de berbérine.

Lorsqu'on fond la berbérine avec la potasse, il se dégage de l'hydrogène, et, en même temps, il se développe l'odeur de quinoline. La masse fondue renferme deux acides aromatiques : $C^8H^8O^4 + H^2O$ et $C^9H^8O^5 + H^2O$. Lorsqu'on oxyde la berbérine au moyen du permanganate potassique en solution faiblement alcaline, il se dégage de l'anhydride carbonique et l'on obtient comme produit principal un acide entrant en fusion à 165° : $C^{10}H^{10}O^6 + 2H^2O$; cet acide est bibasique et, à part son point de fusion, est identique avec l'acide hémipique. La berbérine, bien qu'elle ne possède pas de réaction alcaline, forme des sels cristallisables, généralement de couleur jaune, dont la saveur est amère. Le phosphate de berbérine a été employé comme antiphlogistique.

Alcaloïdes des Papavéracées.

Morphine, $C^{17}H^{19}NO^5 + H^2O$.

Morphinum, morphium.

Historique. — La morphine a été entrevue, au xvii^e siècle, par Boyle, qui l'obtint à l'état très impur, et lui donna le nom de *Magisterium Opii*. En 1803, Seguin, Derosne et Sertuerner retirèrent presque simultanément de l'opium des combinaisons cristallisées; toutefois, la morphine ne fut caractérisée comme base qu'à la fin de l'année 1816, dans un opuscule de Sertuerner " Sur le morphium, nouvelle base salifiable et sur l'acide méconique, constituants principaux de l'opium. „

État naturel. — La morphine existe en quantités assez considérables (jusque 14 % et au delà) dans l'opium fourni par différentes variétés du *Papaver somniferum*. Suivant Charbonnier, on pourrait en retirer de l'*Argemone Mexicana*, qui appartient également à la famille des Papavéracées.

Préparation. — On obtient la morphine, en même temps que les autres alcaloïdes de l'opium, de la façon suivante : On épuise, au moyen d'eau chaude, l'opium découpé, on clarifie le liquide obtenu, puis on le traite par une solution de chlorure calcique. Il se précipite du méconate calcique que l'on sépare par filtration; le liquide filtré renferme les bases de l'opium à l'état de chlorures; on l'évapore jusqu'à consistance sirupeuse légère et on l'abandonne au repos dans un endroit frais. Après quelques jours, il s'est déposé une masse cristalline qui se compose essentiellement de chlorures impurs de morphine et de codéine. Les cristaux sont recueillis, pressés entre des feuilles de papier à filtrer et

purifiés par des cristallisations successives; on ajoute aux solutions un peu de charbon animal pour les décolorer. On filtre; le liquide filtré renferme les chlorures de morphine et de codéine; on le traite par un excès d'ammoniaque qui précipite la morphine seule; celle-ci est reprise plusieurs fois par l'alcool bouillant. Quant à la solution ammoniacale de codéine, elle est fortement évaporée; à un certain degré de concentration, il se sépare des cristaux de chlorhydrate de codéine que l'on débarrasse par des cristallisations répétées des petites quantités de chlorure ammonique et de chlorhydrate de morphine qu'ils renferment. Le chlorhydrate de codéine est traité ensuite par une solution d'hydrate potassique, qui en précipite l'alcaloïde; le précipité est recueilli, lavé au moyen d'un peu d'eau froide, puis cristallisé d'abord de l'éther et ensuite de l'eau bouillante.

Les eaux-mères séparées des chlorures de morphine et de codéine, contiennent une partie de la narcotine ainsi que la thébaïne, la papavérine, la narcéine, la méconine et des alcaloïdes plus rares; la plus grande partie de la narcotine est demeurée dans le résidu de l'opium. Pour obtenir la narcotine, la thébaïne, la papavérine et la narcéine, on dilue les eaux-mères, on les filtre pour les débarrasser de la résine qui pourrait s'être précipitée, puis on les additionne d'ammoniaque, jusqu'à cessation de précipité. Le précipité renferme la narcotine, la thébaïne et la plus grande partie de la papavérine; le liquide filtré, la narcéine, un peu de papavérine et la méconine.

Le précipité est transformé en une bouillie liquide, au moyen d'une solution concentrée d'hydrate potassique; après quelque temps, on ajoute de l'eau et l'on filtre; la narcotine est obtenue comme résidu; on la lave au moyen d'eau et on la reprend par l'alcool bouillant.

La liqueur alcaline séparée de la narcotine est neutralisée par l'acide acétique, puis traitée par l'acétate basique de plomb; la thébaïne reste en solution, la papavérine se précipite (avec un peu de narcotine qui a passé dans la solution). Le précipité est chauffé à l'ébullition avec l'alcool; on filtre ensuite, on évapore à siccité le liquide filtré et on additionne le résidu d'un excès d'acide oxalique en solution. L'oxalate acide de papavérine est peu soluble dans l'eau (1 : 388 p. d'eau à 10°); on le purifie par des cristallisations répétées, jusqu'à ce qu'il donne une solution incolore dans l'acide sulfurique, puis on traite l'oxalate par le chlorure calcique qui le transforme en chlorure; ce dernier est décomposé par l'ammoniaque.

Pour retirer la thébaïne de la solution qui la renferme, on traite celle-ci par l'acide sulfurique dilué afin d'en précipiter tout le plomb, puis on isole l'alcaloïde par l'ammoniaque. On le purifie en le transformant en tartrate que l'on soumet à des cristallisations répétées, puis que l'on précipite par l'ammoniaque. La thébaïne se sépare; on la purifie en la faisant cristalliser de l'alcool.

Revenons maintenant au liquide séparé de la narcotine et de la thébaïne, qui renferme en solution la narcéine, la méconine, ainsi qu'un peu de papavérine. Ce liquide est traité par une solution d'acétate de plomb, et filtré; on précipite le plomb, du liquide filtré, par l'acide sulfurique; on filtre de nouveau, puis on sursature la liqueur par l'ammoniaque et on l'abandonne à l'évaporation spontanée, dans un lieu modérément chauffé. Lorsqu'elle commence à se recouvrir d'une pellicule cristalline, on la transporte dans un endroit frais et on l'y abandonne pendant quelques jours. Après ce temps, on rassemble les cristaux de narcéine, on les lave à l'eau froide, on les dissout dans l'eau bouillante, on ajoute un peu de charbon animal et l'on fait cristalliser.

Enfin les eaux-mères de la narcéine, concentrées et agitées avec de l'éther, abandonnent à ce dissolvant la papavérine et la méconine. Ces deux dernières bases sont traitées par l'acide chlorhydrique dilué qui ne dissout que la papavérine.

Propriétés de la morphine. La morphine cristallise en prismes rhombiques ou en aiguilles brillantes, incolores; elle renferme 1 mol.

d'eau de cristallisation qu'elle perd à 120°. Lorsqu'on la chauffe graduellement, elle entre en fusion vers 230°; à une température supérieure, elle se décompose. La morphine se dissout dans 1000 p. d'eau à 15°, dans 500 p. d'eau bouillante, dans 100 p. d'alcool à 90 °/₀, froid, dans 36 p. du même alcool bouillant, dans 13 p. d'alcool absolu bouillant. Elle est insoluble dans l'éther et le benzol, et réclame, pour entrer en solution, plus de 100 p. de chloroforme. Les hydrates alcalins et alcalino-terreux dissolvent de grandes quantités de morphine que l'on peut séparer de nouveau par addition de chlorure ammonique; 120 p. d'ammoniaque environ dissolvent 1 p. de morphine. L'acide sulfurique concentré dissout la morphine sans se colorer, mais la solution ainsi obtenue présente après 12—24 heures quelques propriétés caractéristiques; ainsi, elle se colore en rouge sang intense lorsqu'on l'additionne d'une trace d'acide nitrique, de nitrate ou de chlorate potassique. Cette réaction est due à la présence, dans la solution sulfurique, de l'apomorphine. On l'obtient plus rapidement en chauffant à 100° pendant $\frac{1}{2}$ heure la solution sulfurique de morphine, ou bien encore en la portant pendant quelques minutes à la température de 150°. Lorsque l'on introduit dans l'acide sulfurique concentré une petite quantité d'un mélange (1 : 6) de morphine et de sucre de canne, il se manifeste une coloration rouge intense, persistant pendant plusieurs minutes et qui passe ensuite au bleu violet ou bleu vert, puis au jaune. La solution de morphine dans l'acide sulfurique concentré devient d'un brun très foncé lorsqu'on la traite par très peu de nitrate bismuthique basique. Lorsqu'on chauffe jusqu'à première ébullition une trace de morphine avec quelques gouttes d'un mélange, à volumes égaux, d'acide sulfurique concentré et d'eau, qu'on laisse refroidir la liqueur, puis qu'on la sursature goutte à goutte par de l'ammoniaque à 10 °/₀, en refroidissant continuellement le vase et qu'enfin on l'agite avec du chloroforme, ce dissolvant se colore en rouge cerise.

Lorsqu'on ajoute à une solution de morphine ou d'un sel de cet alcaloïde un peu d'acide iodique ou d'un mélange d'acide sulfurique dilué et d'iodate potassique, de l'iode est mis en liberté; on peut le reconnaître par le chloroforme ou l'empois d'amidon. Le réactif de Froehde donne avec la morphine et ses sels une coloration violette passant au bleu, puis au vert sale et au jaune (sensible pour $\frac{1}{200}$ de millig.). Ces réactions sont dues aux propriétés réductrices de la morphine. Lorsqu'on ajoute à une solution de morphine dans beaucoup d'eau de chlore, un très petit morceau de cyanure potassique, la solution se colore au bout d'un certain temps en rouge intense. Une solution neutre, pas trop étendue, d'un sel de morphine donne une coloration bleue, lorsqu'on l'additionne d'une petite quantité de solution diluée (2 : 100) de chlorure ferrique privée d'acide en excès et renfermant plutôt un peu d'oxychlorure.

Les deux réactions suivantes peuvent encore servir à caractériser la morphine (Jorissen). On introduit dans un tube à réaction un peu de morphine solide et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré; on chauffe à une température modérée jusqu'à ce que le mélange soit devenu opaque et ait pris une teinte d'un brun verdâtre foncé; on laisse alors tomber quelques gouttes du produit obtenu dans environ 10 c.c. d'eau distillée, le liquide se colore en bleu et si on l'agite avec du chloroforme, il communique à ce dissolvant une coloration bleue; si, au lieu du chloroforme, on emploie l'éther, ce dernier se colore en pourpre. On chauffe au bain de vapeur dans une petite capsule un peu de morphine solide avec de l'acide sulfurique concentré et un très petit cristal de sulfate ferreux. Lorsque le liquide a pris une teinte violacée, on le fait tomber, goutte à goutte, dans une capsule contenant quelques c.c. d'ammoniaque. A la surface de contact des deux liquides il se forme une zone rouge, passant au bleu sur les bords; si l'on agite le mélange on obtient un liquide bleu.

L'acide nitrique concentré dissout la morphine en se colorant d'abord en rouge sang, puis en jaune; cette solution ne devient pas violette par le chlorure stanneux ni par le sulfhydrate ammoniac (distinction d'avec la brucine). L'acide nitreux transforme la morphine en nitrosomorphine : $C^{17}H^{18}(NO)NO^3 + H^2O$. L'acide chlorhydrique concentré, chauffé à 140—150°, transforme la morphine en apomorphine : $C^{17}H^{17}NO^2$, en lui enlevant les éléments de l'eau; l'acide sulfurique concentré et la solution concentrée de chlorure de zinc produisent à la longue une transformation semblable. Lorsqu'on dissout un fragment de ferricyanure potassique dans une solution diluée de chlorure ferrique et qu'on ajoute un peu de solution de morphine, le ferricyanure potassique est réduit et un précipité de bleu de Prusse ne tarde pas à se former. En solution diluée, la morphine n'est précipitée ni par le tannin, ni par l'acide picrique, ni par le dichromate potassique, ni par la solution de chlorure mercurique.

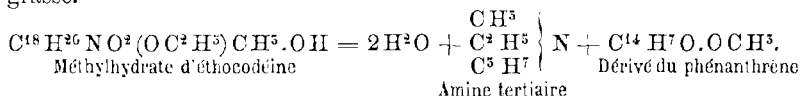
Lorsqu'on oxyde avec précaution la morphine, soit par le permanganate potassique, soit par le nitrite d'argent, etc., on obtient une poudre blanche cristalline, presque insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme : l'oxydimorphine : $C^{34}H^{56}N^2O^6$.

Par fusion avec la potasse, la morphine dégage de la méthylamine, en même temps il se forme de petites quantités de bases pyridiques et quinoliques. Lorsqu'on la chauffe avec 10 p. de zinc en poudre, la morphine dégage beaucoup d'ammoniaque et de triméthylamine; il passe à la distillation un liquide brun, épais, composé essentiellement de phénanthrène, de pyrrol, de pyridine et probablement aussi de phénanthrène-quinoline. Lorsqu'on chauffe la morphine, en tube fermé, à 100°, avec de l'iodure méthylé et un peu d'alcool absolu, et qu'on laisse ensuite refroidir, il se sépare de l'iodure de méthyl-

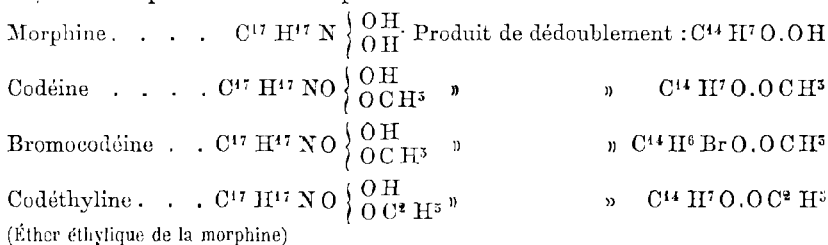
morphinium : $C^{17}H^{19}NO^5.CH^5I + H^2O$, aiguilles brillantes incolores facilement solubles dans l'eau bouillante. L'oxyde d'argent humide, transforme ce composé en hydrate de méthylmorphinium : $C^{17}H^{19}NO^5.CH^5.OH$. D'après cette transformation, la morphine doit être considérée comme une amine tertiaire.

Lorsqu'on chauffe une mol. de morphine avec une mol. d'hydrate potassique en solution alcoolique et 2 mol. d'iodure méthylique, il se produit une action vive, avec formation d'iodure potassique et d'iodométhylcodéine : $C^{17}H^{18}(CH^5)NO^5.CH^5I$; lorsqu'on n'emploie à la réaction qu'une mol. d'iodure de méthyle, il se forme de petites quantités de codéine (Grimaux).

Constitution de la morphine. E. von Gerichten et Schroetter considèrent la morphine comme un dérivé du phénanthrène. Ils se basent sur les considérations suivantes: Lorsqu'on fait réagir le zinc sur la morphine, il se forme du phénanthrène et de la phénanthrène-quinoline. Lorsqu'on chauffe la bromocodéine en tube fermé avec l'iodure d'éthyle, on obtient un produit d'addition dont l'oxyde d'argent enlève l'iode pour former la base-ammonium correspondante. Lorsqu'on fait bouillir cette dernière, on obtient une base tertiaire l'éthobromocodéine : $C^{18}H^{19}Br(C^2H^5)NO^5$. Celle-ci, traitée par l'iodure de méthyle, donne à son tour un iodure quaternaire, auquel correspond un hydrate (une base-ammonium). Or, ce dernier, lorsqu'on le chauffe au bain-marie, se dédouble en un dérivé du phénanthrène qui ne renferme pas d'azote : $C^{15}H^{10}O^2$, et en une amine tertiaire à trois radicaux alcooliques de la série grasse.



Le composé $C^{15}H^{10}O^2$, distillé avec du zinc, donne le phénanthrène. Or, la codéthylène (éther monoéthylque de la morphine), traitée par l'iodure d'éthyle, peut donner un hydrate d'ammonium quaternaire, qui, lorsqu'on le chauffe, subit un dédoublement tout semblable. Il se forme de la méthyléthylpropylamine et un dérivé du phénanthrène : $C^{16}H^{12}O^2$, homologue du précédent et qui, comme lui, donne du phénanthrène lorsqu'on le distille avec le zinc :



Dosage de la morphine dans l'opium. 1. Procédé de Flückiger. L'opium officinal doit renfermer 10 % de morphine (pharmacopées belge et germanique; 10—12 % de l'opium séché à 100° pour le codex français). L'opium du commerce renferme jusque 18 %, d'eau; on le découpe en petits fragments et on le dessèche à une température qui ne doit pas dépasser 60° jusqu'à ce qu'il se laisse facilement pulvériser. Dans cet état, il renferme encore quelques % d'eau qu'on doit éviter de chercher à lui enlever par l'application d'une température plus élevée. On prélève 8 g. de la poudre que l'on introduit

dans un filtre de 8 centimètres de diamètre et qu'on lave graduellement avec 18 g. (25 c.c.) d'éther, en ayant soin de tenir l'entonnoir fermé. On secoue légèrement celui-ci jusqu'à ce qu'il ne laisse plus échapper de gouttelettes, puis on dessèche l'opium au bain-marie et on l'introduit dans un petit ballon renfermant 80 g. d'eau à 15°. On laisse en contact pendant 12 heures en agitant souvent et très fortement, puis on filtre à travers le filtre déjà employé, que l'on a réservé à cet effet. On recueille dans un petit matras, 42,5 g. de liquide (répondant à 4 g. d'opium), puis on ajoute 12 g. d'alcool à 0,827 pes. spéc. (92 vol. % environ), 10 g. d'éther et 1 g. d'ammoniaque à 10 %. On bouche soigneusement le ballon et on l'abandonne pendant 12 heures à un endroit possédant une température de 10.—15°, en ayant soin de l'agiter souvent. Après ce temps, on mouille d'éther un filtre pesé du diamètre de 8 centimètres environ, puis on verse sur ce filtre la couche éthérée qui, dans le matras, surmonte la couche aqueuse et le précipité. On agite fortement le liquide aqueux avec 10 g. d'éther que l'on décante après repos sur le filtre, on ajoute seulement alors le liquide aqueux et les cristaux, puis on lave à deux reprises, avec un mélange de 2 g. d'alcool dilué, 2 g. d'eau et 2 g. d'éther. On dessèche le filtre et son contenu à une température modérée d'abord, puis finalement à 100° après avoir ajouté les cristaux restés dans le petit ballon. La morphine ainsi obtenue renferme 1 mol. d'eau (5,94 %): $C^{17}H^{19}NO^5 - | H^2O$. Son poids doit atteindre 0,4 g.

Le lavage préalable de l'opium à l'éther, lui enlève une partie de la narcotine qu'il renfermait. Le restant demeure ultérieurement en solution dans l'éther. C'est pour cette raison que l'on doit laver le liquide aqueux à l'éther et verser cet éther tout d'abord sur le filtre. Si l'on procédait autrement, c'est-à-dire si l'on versait le tout sur le filtre, l'éther se volatiliserait au moins partiellement, pendant cette lente filtration, et déposerait de la narcotine qui altérerait la morphine.

On doit filtrer après 12 heures de repos. Après ce temps, toute la morphine est précipitée ; il se forme, lorsqu'on prolonge le contact, un dépôt sablonneux de méconate calcique qui se mêle à la morphine.

2° Procédé de Hager. Il est basé sur la propriété que possède la morphine de contracter avec la chaux, une combinaison soluble dans l'eau, mais dont l'ammoniaque précipite l'alkaloïde. Ce procédé réclame un flacon allongé, marqué de 2 points de repère indiquant, l'un 50 c.c., l'autre 65 c.c. de contenance. On délite 2,5 g. de bonne chaux vive au moyen de 25 gouttes d'eau chaude environ, puis on y ajoute 6,5 g. d'opium séché et pulvérisé ; on fait du tout un mélange intime que l'on introduit dans un petit matras (d'une contenance de 100—120 c.c.) renfermant 65 g. d'eau distillée. On agite convenablement, on bouche mollement le matras, puis on le pèse et on le plonge pendant une heure dans de l'eau à peu près bouillante (à 90°) ; on agite souvent, pendant la digestion, puis on pèse ensuite le matras et on restitue goutte à goutte à son contenu, la petite quantité d'eau qu'il a perdue par l'évaporation. On mêle et on jette le tout sur un filtre confectionné au moyen d'un disque de papier de 10,5 centimètres de diamètre. On reçoit dans le flacon dont nous avons parlé, 50 c.c. de liquide filtré. S'il manquait quelques gouttes pour parfaire ce volume, on pourrait frapper légèrement sur l'entonnoir afin de les obtenir. Les 50 c.c. de liquide répondent à 5 g. d'opium, lorsqu'ils sont suffisamment refroidis, on y ajoute 2 g. d'éther et 8 à 10 gouttes de benzol ; l'éther hâte la séparation de la morphine et le benzol empêche les cristaux de morphine d'adhérer aux parois du vase.

On agite vigoureusement, puis on ajoute 4,5 g. de chlorure ammonique, on agite de nouveau fortement, après avoir bouché le flacon ; enfin on abandonne au repos pendant 4 heures (pas davantage) à un endroit dont la température ne doit pas dépasser 10—15°. On agite assez souvent pendant ce laps de temps, pour empêcher les cristaux d'adhérer au flacon. On rassemble les cristaux de

morphine sur un filtre pesé, on les lave avec un peu d'eau, puis on les dessèche; on les lave alors une seconde fois au moyen d'un peu d'éther ou de chloroforme, on les dessèche de nouveau et finalement on les pèse. La quantité de morphine obtenue, multipliée par 20, donne en % la quantité de cet alcaloïde contenue dans l'opium soumis à l'examen.

On peut se dispenser du lavage au chloroforme ou à l'éther, mais alors, on doit diminuer de 1/10^e, le rendement obtenu en morphine. La quantité de narcotine précipitée avec la morphine est peu considérable; elle contrebalance la morphine restée en solution. Si, toutefois, on prolongeait le repos au delà de 4 heures, il pourrait se précipiter des quantités notables de narcotine et le résultat du dosage deviendrait incertain.

J.-F. Geisler a modifié le procédé de Hager de la façon suivante. Il ajoute aux 50 c.c. de liquide filtré, 10 g. d'éther et 10 g. d'alcool, puis 4,5 g. de chlorure ammonique; il agite fortement et abandonne au repos pendant 12—24 heures. La morphine se sépare en cristaux incolores; la narcotine reste en partie dans l'éther.

Essai de la morphine. La morphine donne une solution incolore avec l'acide sulfurique concentré et froid. Pour le surplus, on la neutralise par l'acide chlorhydrique dilué et on soumet le sel obtenu aux mêmes essais que le chlorhydrate de morphine (voyez ci-dessous).

Usages. — La morphine n'est employée qu'à l'état de sel, comme calmant et soporifique dans la névralgie, l'asthme, la toux, les maladies de cœur. La dose maxima de l'alcaloïde (pharm. belge, 1885) est de 0,03 g. en une fois; en un jour, 0,1 g. La morphine peut être toxique pour les enfants, à la dose de 0,01—0,05 g., et pour les adultes, à la dose de 0,15—0,3 g.

Sels de morphine.

La morphine s'unit aux acides pour former des sels, dont la plupart sont cristallisables; elle peut même enlever leur acide à différents sels métalliques, en précipitant l'hydrate ou l'oxyde. Les sels de morphine sont solubles dans l'eau et l'alcool, mais ils sont insolubles dans l'éther, le chloroforme, le sulfide carbonique et l'alcool amylique. Les hydrates potassique et sodique, ajoutés aux solutions des sels de morphine, en précipitent l'alcaloïde, qui se redissout dans un excès du précipitant; l'ammoniaque exerce une action analogue; toutefois, elle redissout beaucoup moins aisément la morphine. Les carbonates et les bicarbonates alcalins produisent, dans les solutions des sels de morphine, des précipités cristallins, insolubles dans un excès du précipitant.

Chlorhydrate de morphine, $C^{17}H^{19}NO^3.HCl + 3H^2O$.

Morphinum hydrochloricum, morphium hydrochloricum.

Préparation. — On obtient le chlorhydrate de morphine en arrosant la morphine pure de 8 p. d'eau distillée, puis en ajoutant de l'acide chlorhydrique à 25 %, jusqu'à neutralisation exacte, pas au delà (environ la moitié du poids de la morphine employée). On filtre la liqueur chaude et on l'abandonne à la cris-

tallisation; les cristaux recueillis sont pressés entre des feuilles de papier à filtrer et desséchés à la température ordinaire. Les eaux-mères, évaporées à une température modérée, peuvent donner une nouvelle quantité de cristaux.

Propriétés. — Le chlorhydrate de morphine se présente sous forme de cristaux blancs, satinés, souvent réunis en houppes, qui ne s'effleurissent pas à l'air, possèdent une saveur très amère et une réaction entièrement neutre. On le rencontre aussi sous forme de masses cubiques, agglomérées, composées de très petits cristaux. Le chlorhydrate de morphine se dissout dans 20—25 p. d'eau à la température ordinaire, dans 20 p. de glycérine et 50 p. d'alcool à 90 %. À la température de l'ébullition, il est soluble dans 1 p. d'eau et dans 10 p. d'alcool. À 100°, il abandonne entièrement son eau de cristallisation. Le chlorhydrate de morphine peut former des sels doubles avec différents chlorures métalliques (chlorures mercurique, zincique).

Essai. — Le chlorhydrate de morphine doit se volatiliser complètement lorsqu'on le chauffe sur la lame de platine. Sa solution aqueuse ne doit pas rougir le papier bleu de tournesol. 1 g. du sel, desséché à 100°, pendant plusieurs heures, jusqu'à pesanteur constante, ne doit pas perdre plus de 0,145 g. de son poids (14,5 %). On chauffe jusqu'à solution, dans un tube à réaction, 0,2 g. de sel avec 4 g. d'eau, exactement pesés; on refroidit ensuite la solution à la température de 15°; il ne doit pas se former de trouble dans la liqueur. On traite un peu de chlorhydrate de morphine solide par un excès d'acide sulfurique concentré et froid; on obtient une solution incolore — absence de narcotine, de codéine, de salicine, de sucre, etc. —. 2 c.c. de la solution (1 : 20), mélangés d'un égal volume de solution d'acide picrique, donnent un liquide limpide et transparent; un trouble serait indice de quinine, de codéine, de narcéine, de narcotine, etc. La solution aqueuse de chlorhydrate de morphine, acidulée par l'acide acétique ou par l'acide sulfurique dilué, n'est pas précipitée par la solution de tannin — absence de narcotine —. Elle ne doit pas devenir trouble lorsqu'on la traite par une solution diluée d'hydrate sodique en léger excès — absence d'alkaloïdes étrangers, de bases du quina, etc. —. On remplit un tube à réaction au $\frac{1}{3}$ de chloroforme à 1,490 pes. spéc., puis on ajoute une prise d'essai de chlorhydrate de morphine et l'on agite fortement; après une heure, les cristaux du sel sont rassemblés à la partie supérieure de la couche de chloroforme; les corps étrangers, tels que : sucre, mannite, chlorure ammonique, sels minéraux, ont gagné le fond du tube. On traite la solution aqueuse de chlorhydrate de morphine par l'ammoniaque; il se produit d'abord un précipité qui se dissout entièrement dans un excès de précipitant — absence de narcotine —; la liqueur agitée avec de l'éther ne doit rien céder à ce dissolvant — absence de codéine —. Une solution ammoniacale de chlorhydrate de morphine, préparée de la même façon et abandonnée à l'air libre pendant quelque temps, ne tarde pas à se colorer en vert, lorsque le produit renferme de l'apomorphine; si l'on agite alors la liqueur avec l'éther ou le chloroforme, ces dissolvants se colorent, le premier en rouge, le second en violet.

Usages. — Le chlorhydrate de morphine possède la même action physiologique que la morphine. Dose maxima (pharm. belge, 1885, et german.): 0,03 g. en une fois; 0,1 g. en un jour.

Sulfate de morphine, $(C^{17}H^{19}NO^5)^2H^2SO^4 + 5H^2O$.*Morphinum sulfuricum, morphiium sulfuricum.*

Le sulfate de morphine cristallise en aiguilles blanches, qui se dissolvent dans 14,5 p. d'eau, à la température ordinaire, en donnant une solution neutre, d'une saveur très amère. A 100°, il perd entièrement son eau de cristallisation. On le prépare comme le chlorhydrate de morphine, en employant l'acide sulfurique dilué.

Essai. — Chauffé à 100°, jusqu'à pesanteur constante, le sulfate de morphine ne doit perdre, au maximum, que 12 % de son poids. Pour le surplus, l'essai s'accomplit comme celui du chlorhydrate.

Usages. — Ils sont analogues à ceux du chlorhydrate. Dose maxima (pharm. belge, 1885) : 0,03 g. en une fois; 0,1 g. en un jour.

Acétate de morphine, $C^{17}H^{19}NO^5.C^2H^4O^2 + H^2O$.*Morphium aceticum, morphiium aceticum.*

Préparation. — Il est difficile d'obtenir un acétate de morphine de composition constante, les solutions de ce sel précipitant généralement un mélange d'acétate et de morphine. On arrose 10 p. de morphine pulvérisée, de 30 p. d'eau bouillante, puis on ajoute 7 p. d'acide acétique à 30 %; on filtre la solution et on l'évapore à 20 p., à la température de 50—60°; la solution refroidie est neutre ou faiblement acide; on y introduit une petite quantité d'acétate de morphine solide et on la place dans un endroit frais; après quelque temps, elle se prend en une masse cristalline, que l'on presse dans du papier buvard et que l'on dessèche à la température ordinaire.

La pharmacopée belge (1885) introduit dans une capsule en porcelaine 2 p. de morphine, 1 p. d'acide acétique et 1 p. d'eau; elle chauffe au bain-marie jusqu'à solution, évapore à siccité, en agitant continuellement, et pulvérise le résidu obtenu.

Propriétés. — L'acétate de morphine se présente ordinairement sous forme d'une poudre blanchâtre ou jaunâtre, plus ou moins cristalline, qui dégage l'odeur d'acide acétique; on le rencontre parfois, cristallisé en aiguilles isolées. A l'état aussi neutre que possible, il se dissout dans 20 p. d'eau et dans 30 p. d'alcool à 90 %; à chaud, il est beaucoup plus soluble, surtout en présence d'un peu d'acide acétique libre. A la longue, l'acétate de morphine perd son acide acétique et devient partiellement insoluble dans l'eau; en même temps, il prend une coloration brunâtre; lorsqu'on soumet sa solution aqueuse à des évaporations successives au bain-marie, on finit par obtenir de la morphine légèrement colorée.

Essai. — Pour présenter un bon état de conservation, l'acétate de morphine doit être presque incolore et doit se dissoudre dans 20—30 p. d'eau; la solution ainsi obtenue doit être presque limpide ou le devenir par addition de 1 goutte d'acide acétique. Les autres essais sont les mêmes que ceux du chlorhydrate.

Usages. — Ils sont analogues à ceux des autres sels de morphine.

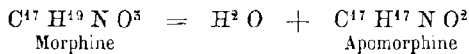
Avec raison, la pharmacopée germanique a supprimé ce sel instable que le pharmacien allemand doit remplacer par le chlorhydrate. Dose maxima (pharm. belge, 1885) : 0,03 g. en une fois; 0,1 g. en 24 heures.

Apomorphine, $C^{17}H^{17}NO^2$.

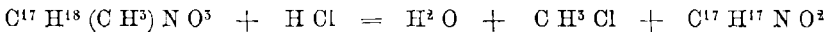
Apomorphinum.

Cette base a été découverte, en 1869, par Matthiesen et Wright, qui l'obtinrent en chauffant, en tube fermé, la morphine avec un excès d'acide chlorhydrique. On a constaté depuis que la morphine se transforme en apomorphine sous l'influence de l'acide sulfurique, du chlorure de zinc en solution concentrée, et que la codéine elle-même, traitée par l'acide chlorhydrique, donnait également l'apomorphine.

Préparation. — On chauffe pendant 2—3 heures, à la température de 140—150°, en tube fermé, 1 p. de morphine pure et 10 p. d'acide chlorhydrique à 25 %; on laisse refroidir, puis on ajoute au contenu du tube du bicarbonate sodique en léger excès, puis l'on agite immédiatement avec de l'éther ou du chloroforme, en évitant autant que possible le contact de l'air. L'apomorphine passe dans le dissolvant et est ainsi séparée de la morphine non transformée, qui reste insoluble; on ajoute à la solution d'apomorphine un peu d'acide chlorhydrique concentré; le chlorhydrate d'apomorphine ne tarde pas à cristalliser; on peut en isoler la base par le bicarbonate sodique :



La transformation de la codéine en apomorphine est exprimée par la formule suivante :



Propriétés. — L'apomorphine fraîchement précipitée constitue une masse amorphe, blanche, difficilement soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme; à l'air, elle ne tarde pas à se décomposer en se colorant en vert; elle donne avec l'eau et l'alcool des solutions de couleur émeraude, avec l'éther et le benzol, une liqueur rouge, avec le chloroforme une solution violette. Les solutions aqueuse et alcoolique d'apomorphine sont colorées, par le chlorure ferrique, en rose rouge, puis en violet, puis en noir. Par l'acide nitrique, elles se colorent en rouge sang; par l'acide chlorhydrique concentré, en brun rouge. Elles réduisent, surtout à chaud, les sels des métaux nobles; elles donnent un précipité pourpre avec le chlorure aurique; enfin elles donnent un précipité jaune, lorsqu'on les traite par l'acide picrique; ce précipité se produit même dans les solutions diluées.

Chlorhydrate d'apomorphine, $C^{17}H^{17}NO^3.HCl$.*Apomorphinum hydrochloricum.*

Le chlorhydrate d'apomorphine se présente dans le commerce sous forme de lamelles cristallines, brillantes, blanc verdâtre, ou grisâtre; ou bien sous forme d'une poudre cristalline, grisâtre pâle, neutre, soluble dans environ 30 p. d'eau, 20 p. d'alcool, insoluble dans l'éther, le chloroforme et le benzol, presque insoluble dans l'alcool amylique. Il se dissout dans un excès d'hydrate sodique en solution, et la liqueur ainsi obtenue, conservée à l'air libre, ne tarde pas à se colorer en rouge pourpre, puis en noir. A l'air humide et à la lumière, le chlorhydrate d'apomorphine se colore rapidement en vert.

Essai. — La solution aqueuse de chlorhydrate d'apomorphine doit être neutre, incolore ou très peu colorée. Un sel qui, traité par 100 p. d'eau, donnerait une liqueur vert émeraude, doit être rejeté. Examiné sous le microscope, à un grossissement faible, le chlorhydrate d'apomorphine doit se montrer composé de cristaux prismatiques allongés, mais non pas d'une masse amorphe. Sous le même grossissement, les cristaux de chlorhydrate de morphine paraissent aiguillés, pointus, beaucoup plus fins.

Le commerce fournit un sel amorphe, qui est de qualité inférieure.

Usages. — Le chlorhydrate d'apomorphine se donne à l'intérieur, et surtout en injections sous-cutanées, comme émétique; il provoque rapidement les vomissements, sans produire aucun des effets accessoires que l'on remarque dans l'administration des autres vomitifs. Une dose interne de 0,008—0,01 g., ou une injection sous-cutanée de 0,002—0,005 g., provoque des vomissements chez les enfants, dans l'espace de 5—15 minutes. Les mêmes effets se produisent chez les adultes après une injection de 0,006—0,008—0,01 g. La pharmacopée germanique a adopté ce médicament; elle en fixe la dose maxima à 0,01 g. en une fois et à 0,05 g. en un jour.

Codéine, $C^{17}H^{18}(CH^3)NO^3 + H^2O$.

Méthylmorphine.

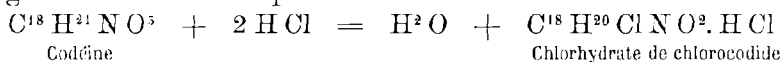
Codeinum.

La codéine (de $\kappa\acute{o}\delta\epsilon\iota\zeta$ ou $\kappa\acute{o}\delta\eta$, capsule de pavot) a été découverte, en 1832, par Robiquet. On la rencontre en quantités variables (0,2—0,8 %) dans les différents opiums du commerce. Nous avons indiqué son mode de préparation dans l'un des articles précédents (page 921 et suiv.).

Propriétés. — La codéine, cristallisée de l'eau ou de l'éther aqueux, se présente sous forme d'octaèdres rhombiques, souvent volumineux, qui renferment une molécule d'eau de cristallisation. Elle peut cristalliser de l'éther anhydre ou du benzol, en cristaux rhombiques,

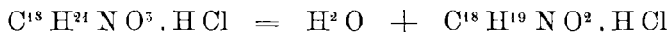
anhydres. A l'air sec, les cristaux hydratés s'effleurissent; à 100°, ils abandonnent entièrement leur eau de cristallisation. La codéine se dissout dans 80 p. d'eau à 15° et dans 15 p. d'eau bouillante, en donnant une solution lévogyre, d'une saveur amère, d'une réaction très alcaline; elle entre en fusion dans l'eau bouillante, en formant des gouttelettes oléagineuses, qui se prennent en cristaux par refroidissement. La codéine est soluble dans les alcools éthylique et amylique, dans l'éther, le chloroforme, le benzol, le sulfide carbonique; elle est peu soluble dans l'essence de pétrole; elle se dissout aussi bien dans l'ammoniaque que dans l'eau, mais elle est presque insoluble dans les hydrates potassique et sodique. L'acide sulfurique pur, concentré, donne avec la codéine une solution incolore, qui bleuit après quelques jours, ou immédiatement lorsqu'on la chauffe. Lorsque l'on porte à la température de 150° une solution de codéine dans l'acide sulfurique concentré, qu'on la laisse refroidir, puis qu'on y laisse tomber 1 goutte d'acide nitrique, il se produit une coloration rouge de sang; lorsqu'on chauffe la codéine avec de l'acide sulfurique concentré, renfermant une très petite quantité de solution de chlorure ferrique, la liqueur se colore en bleu foncé. Le réactif de Froehde donne, avec la codéine, une coloration jaune, passant au vert foncé, puis au bleu. Lorsque l'on ajoute 2—3 gouttes de solution concentrée de saccharose à une solution de codéine dans l'acide sulfurique concentré et que l'on chauffe modérément, la liqueur prend une belle coloration pourpre.

L'acide nitrique dilué et chaud transforme la codéine en nitrocodéine : $C^{18}H^{20}(NO^2)NO^2$. L'acide chlorhydrique donne de l'apomorphine (voyez ci-dessus); l'acide chlorhydrique fumant donne du chlorhydrate de chlorocodide : $C^{18}H^{20}ClNO^2.HCl$. La chlorocodide est une masse amorphe, soluble dans l'eau et l'alcool, qui régénère la codéine lorsqu'on la chauffe à 130° avec de l'eau :



Lorsqu'on fait réagir pendant 12—15 heures, l'acide chlorhydrique fumant sur la codéine, on obtient de la chlorocodide, du chlorure de méthyle et du chlorhydrate d'apomorphine.

Le chlorhydrate de codéine, chauffé pendant peu de temps à 180°, avec une solution de chlorure de zinc, donne du chlorhydrate d'apocodéine : $C^{18}H^{16}NO^2.HCl$



Lorsqu'on fait réagir sur la codéine un grand excès d'acide iodhydrique concentré, en présence du phosphore, il se forme de l'iodeure de méthyle et de petites quantités d'une base peu stable, dont la composition répond à celle de la morphine. Le chlore à l'état naissant et le brome forment des produits de substitution. Lorsqu'on

abandonne pendant quelque temps au repos une solution alcoolique de parties égales d'iode et de codéine, il se sépare des cristaux rouge rubis par transparence, violet foncé par réflexion, dont la composition répond à la formule : $C^{18}H^{21}NO^3I^2.HI$.

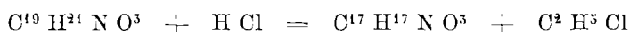
La codéine est une monamine tertiaire; lorsqu'on la chauffe à 100° , avec de l'iodure d'éthyle et un peu d'alcool, il se forme de l'iodure d'éthylcodéine : $C^{18}H^{21}NO^3.C^2H^5I$, qui, par refroidissement, cristallise en aiguilles blanches; l'oxyde d'argent humide transforme cette dernière combinaison en hydrate d'éthylcodéine : $C^{18}H^{21}NO^3.C^2H^5OH$. Lorsqu'on chauffe la codéine avec de l'hydrate potassique, elle donne de la méthylamine et de la triméthylamine.

Essai. — Chauffée sur la lame de platine, la codéine brûle sans laisser de résidu. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré et pur, sans donner de coloration — absence de narcotine, de sucre, etc. — même lorsqu'on chauffe pendant quelques secondes à la température de 80° . Elle se dissout dans 80 p. d'ammoniaque à 10 % et dans 10 p. d'éther. 0,11 g. de codéine doivent se dissoudre dans 2 c.c. d'eau à 100° . La solution aqueuse de codéine, faiblement acidulée par l'acide sulfurique dilué, ne doit pas être colorée en bleu par le chlorure ferrique; cette même solution ne doit pas mettre d'iode en liberté lorsqu'on l'additionne d'un peu d'acide iodhydrique — absence de morphine —. Lorsqu'on dissout la codéine dans un peu d'alcool absolu chauffé, qu'on évapore la solution sur un porte-objet, que l'on place ensuite sous le microscope, on remarque des cristaux particuliers, lamelleux, taillés sur les bords, plus ou moins profondément échançés.

Usages. — L'action de la codéine ressemble à celle de la morphine, mais elle est moins énergique. La codéine procurerait le sommeil sans causer de maux de tête. On la prescrit à la dose de 0,01—0,03—0,05 g., 1 à 3 fois par jour, en remplacement de la morphine. Contre la toux des enfants de 2—10 ans, à la dose de 0,003—0,005—0,01 g., 2 à 3 fois par jour. Les pharmacopées belge et germanique norment la dose maxima à 0,05 g. en une fois. En un jour, 0,2 g.

Thébaïne, *Thebainum* : $C^{19}H^{21}NO^3$. La thébaïne a été découverte en 1835 par Thibouméry; elle a été étudiée par Pelletier, Anderson, Hesse, etc. L'opium en renferme 0,2 à 0,5 %. La thébaïne cristallise d'une solution alcoolique diluée, en lamelles incolores, analogues à celle de l'acide benzoïque; obtenue par cristallisation de l'alcool concentré, elle forme des prismes épais, entrant en fusion à 193° . La thébaïne possède une réaction alcaline; elle n'a pas de saveur; elle est presque insoluble dans l'eau froide, mais elle se dissout bien dans l'alcool, le chloroforme et le benzol, beaucoup moins bien dans l'éther (1 : 140). Ses solutions sont précipitées par l'ammoniaque, par les hydrates potassique et calcique et par le bicarbonate sodique. L'acide sulfurique concentré donne avec la thébaïne une coloration rouge foncé; les réactifs de Froehde et d'Erdmann se comportent d'une façon analogue; l'acide nitrique concentré dissout la thébaïne en se colorant en jaune. L'acide phosphomolybdique, l'iodure de potassium ioduré, l'iodure bismuthico-potassique, l'iodure mercuricopotassique, précipitent les solutions diluées de thébaïne (1 : 1000). Lorsqu'on traite la thébaïne par un excès d'acide sulfurique dilué, elle donne des sulfates de deux bases isomères, amorphes, la thébaïcine et la thébénine. En

chauffant la thébaïne, en tube fermé, à 90°, avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide bromhydrique, on obtient un sel cristallin, dont les alcalis et les carbonates alcalins séparent une nouvelle base (morphothébaïne) : $C^{17}H^{17}NO^3$:



La thébaïne appartient à la catégorie des médicaments tétaniques; ses propriétés physiologiques présentent une certaine ressemblance avec celles de la strychnine; elle est rarement employée. Sa dose maxima devrait être fixée à 0,2 g. en une fois; en un jour, à 0,5 g.

Papavérine, *Papaverinum* : $C^{31}H^{24}NO^4$. La papavérine a été découverte en 1848 par Merk; elle a été plus tard l'objet des recherches d'Anderson et de Hesse. Elle est contenue dans l'opium pour 0,5—1 %.

La papavérine cristallise en prismes incolores, inodores, qui entrent en fusion à 147° et possèdent une réaction neutre. Elle se dissout, aisément dans l'alcool bouillant, le chloroforme et l'acétone, difficilement dans l'alcool froid, l'éther et le benzol. L'acide sulfurique concentré dissout de petites quantités de papavérine pure, sans se colorer; toutefois, lorsqu'on chauffe la solution, il se produit une coloration violet foncé. Lorsque l'on traite d'assez grandes quantités de papavérine par l'acide sulfurique concentré, il se manifeste une élévation de température et la solution se colore immédiatement; l'alcaloïde impur se colore à froid par l'acide sulfurique. Le réactif de Froehde donne avec la papavérine une coloration verte, qui, par la chaleur, passe rapidement au bleu, au violet, puis au rouge cerise; l'acide nitrique concentré donne une solution rouge foncé; l'eau de chlore, une solution verte, qui, lorsqu'on l'additionne d'ammoniaque, se colore en rouge brun, puis en brun. La papavérine donne des précipités, par la plupart des réactifs généraux des alcaloïdes.

La papavérine est employée parfois comme hypnotique, surtout chez les personnes atteintes de folie. On la donne, sous forme d'hydrochlorate, à la dose de 0,05—0,3 g.

Narcotine, $C^{23}H^{23}NO^7$.

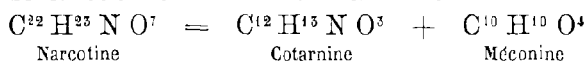
Narcotinum.

La narcotine a été isolée en 1803 par Derosne; ce fut Robiquet qui détermina sa nature d'alcaloïde (1817). L'opium en renferme 4—8 %.

Préparation. — On prépare la narcotine en traitant par de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique le marc d'opium obtenu comme résidu de la préparation des autres alcaloïdes. On filtre après une macération de plusieurs heures, puis on traite le liquide filtré par un excès de solution de carbonate sodique; il se forme un précipité que l'on recueille, qu'on lave, que l'on dissout dans l'alcool bouillant et que l'on fait cristalliser par refroidissement. On répète plusieurs fois les cristallisations de l'alcool bouillant en ajoutant un peu de charbon animal, si les cristaux se montrent colorés.

Propriétés. — La narcotine cristallise de l'alcool en prismes allongés, brillants, incolores, insipides, d'une réaction neutre, qui entrent en fusion à 176°. Elle est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool et le chloroforme bouillants; elle se dissout dans 166 p. d'éther, 22 p. de benzol

et 300 p. d'alcool amylique. L'acide sulfurique concentré donne avec la narcotine une solution jaune verdâtre, passant au jaune rouge, et, après quelques jours, au rouge cerise; par la chaleur, la solution sulfurique passe rapidement au rouge; à une température voisine du point d'ébullition de l'acide sulfurique, on voit se former des stries bleu violet, qui partent de la surface du liquide. Le réactif d'Erdmann dissout la narcotine en se colorant en rouge, le réactif de Froehde, en se colorant en vert. L'acide nitrique concentré transforme la narcotine en une matière résinoïde, rouge, qui, lorsqu'on la chauffe avec la potasse, dégage de la méthylamine. Lorsqu'on chauffe à 49° un mélange de 1,25 de narcotine avec 3,5 d'acide nitrique à 1,40 pes. spéc. et 10 p. d'eau, on obtient une solution qui, par refroidissement, sépare des cristaux aciculaires de la formule: $C^{30}H^{29}NO^{13}$ (téropiamon). Ces cristaux sont peu solubles dans l'eau froide, mais ils se dissolvent aisément dans l'alcool et l'éther bouillants; lorsqu'on les chauffe avec de l'hydrate potassique, ils absorbent de l'eau et se décomposent en ammoniaque et acide opianique: $C^{10}H^{10}O^5$. Lorsqu'on sursature par un excès d'hydrate potassique la solution-mère dont on a retiré le produit dont nous venons de parler, on obtient un précipité de cotarnine; il reste en solution des acides opianique: $C^{10}H^{10}O^5$, hémipinique: $C^{10}H^{10}O^6$, apophyllique: $C^8H^7NO^4$, et de la méconine: $C^{10}H^{10}O^4$. Sous l'influence du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique dilué, la narcotine donne de la cotarnine et de l'acide opianique; lorsqu'on la fait bouillir longtemps avec l'eau, elle se dédouble en cotarnine et en méconine:



La narcotine forme avec les acides des sels non cristallisables, d'une réaction acide, solubles dans l'eau et l'alcool, qui ne sont pas colorés en bleu par le chlorure ferrique. Les alcalis et les carbonates alcalins en précipitent la narcotine, sous forme d'une poudre cristalline, blanche, insoluble dans un excès de précipitant. La narcotine est précipitée par la plupart des réactifs généraux, notamment par l'acide phosphomolybdique, l'iodure potassique ioduré, l'iodure mercuricopotassique et l'iodure bismuthico-potassique.

Usages. — La narcotine paraît être l'alcaloïde le moins actif de l'opium; on la prescrit à la dose de 0,1—0,2—0,25 g. plusieurs fois par jour, comme calmant, sédatif et fébrifuge. Dose maxima: 0,3 g. en une fois. En un jour, 1,5 g.

Cotarnine: $C^{12}H^{15}NO^5 + H^2O$. Ainsi que nous venons de le voir, la cotarnine est un produit d'oxydation et de dédoublement de la narcotine. On l'obtient en introduisant 3 p. de peroxyde de manganèse dans une solution bouillante de 2 p. de narcotine, 30 p. d'eau et 3 p. d'acide sulfurique. Après refroidissement, on filtre pour séparer l'acide opianique qui s'est précipité, on neutralise le liquide

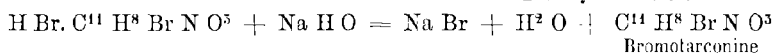
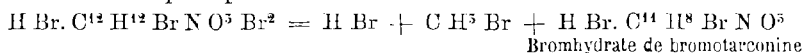
par la chaux, puis on précipite la cotarnine par l'hydrate sodique et on la fait cristalliser du benzol.

La cotarnine forme des cristaux aciculaires, incolores, solubles dans l'alcool et l'éther, peu solubles dans l'eau froide, entrant en fusion à 100°. L'acide nitrique dilué et bouillant la transforme en acide apophyllique : $C^8 H^7 N O^4$. Lorsqu'on chauffe ce dernier acide à 250° avec l'acide chlorhydrique, il donne du chlorure de méthyle et de l'acide cinchoméronique : $C^5 H^5 N (CO.OH)^2$.

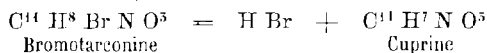
Le brome transforme la cotarnine en dibromure de bromocotarnine :



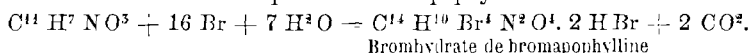
Ce dernier produit chauffé à 160° et épuisé par l'eau, donne des cristaux dont le carbonate sodique sépare de la bromotarconine :



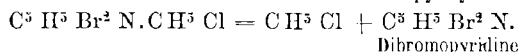
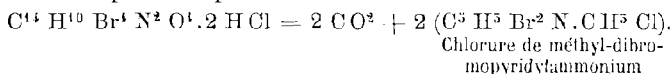
Le chlorhydrate de bromotarconine, traité par un excès de brome, puis par le carbonate sodique, donne la cuprine, masse de couleur cuivrée qui se dissout en vert dans l'eau et l'alcool, et en bleu dans les acides :



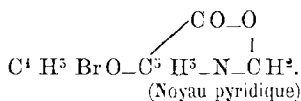
Le brome transforme la cuprine en bromapophylline :



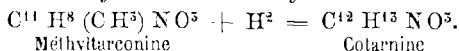
L'acide chlorhydrique en réagissant sur la bromapophylline donne lieu aux dédoublements représentés par les formules suivantes :



La bromotarconine : $C^{14} H^8 Br N O^5$, peut être représentée par la formule suivante :



La cotarnine serait un hydrure de la méthyltarconine :



Acide apophyllique : $C^8 H^7 N O^4$. Il est cristallisé, entre en fusion à 241–242°. Par l'acide chlorhydrique, il donne du chlorure de méthyle et de l'acide cinchoméronique. L'acide apophyllique est donc un éther méthylique acide de l'acide cinchoméronique : $C^5 H^5 N \left\{ \begin{array}{l} CO.OH \\ CO.O.CH^3. \end{array} \right.$

Narcéine, $C^{25} H^{29} N O^3$.

Narceinum.

La narcéine, découverte en 1832 par Pelletier, est contenue pour 0,1 0,4 % dans l'opium. Elle se présente sous forme d'aiguilles allongées, ou de prismes brillants, blancs, inodores, d'une saveur

légèrement amère, puis styptique; elle se montre indifférente au papier réactif; elle entre en fusion à 145°; chauffée à une température supérieure, elle dégage l'odeur de triméthylamine; elle se dissout dans environ 1300 p. d'eau à la température ordinaire, mais elle est plus soluble dans l'eau bouillante; par refroidissement, la solution aqueuse, saturée à chaud, se prend en une masse cristalline. La narcéine est peu soluble dans l'alcool froid (800 p. d'alcool à 90 %), ainsi que dans le chloroforme et l'alcool amylique. A chaud, elle se dissout bien dans ces différents réactifs. Enfin, elle est soluble dans les hydrates alcalins. Elle est entièrement insoluble dans l'éther, le benzol et l'essence de pétrole.

L'acide sulfurique concentré donne, avec la narcéine, une solution brunâtre, qui passe au rouge sang dans les 24 heures, ou immédiatement lorsqu'on la chauffe. Le réactif de Froehde donne une coloration vert brun, passant au vert, puis au rouge sang; le réactif d'Erdmann et l'acide nitrique concentré dissolvent la narcéine en se colorant en jaune. Lorsqu'on arrose d'eau de chlore un peu de narcéine placée dans un verre de montre, puis que l'on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque, il se manifeste une coloration rouge foncé, qui ne disparaît pas par un excès d'ammoniaque. L'eau d'iode colore la narcéine en bleu intense. Lorsqu'on traite une solution diluée de narcéine par une solution de 10 p. d'iodure de zinc et de 20 p. d'iodure potassique dans 70 p. d'eau, il se précipite des cristaux capilliformes, blancs, qui bleuissent après quelque temps. La narcéine est une base très faible; cependant, elle forme avec les acides des sels cristallisables.

Usages. — La narcéine paraît posséder seulement les propriétés hypnotiques des alcaloïdes de l'opium; elle ne produirait guère les effets accessoires de la morphine. On la donne à l'intérieur, à doses beaucoup plus fortes que la morphine : 0,06—0,2 g. et même davantage (Husemann). Contre la toux, Etinger conseille des doses de 0,1—0,2 g. On la prescrit aussi en injections sous-cutanées; toutefois il est difficile d'obtenir des solutions convenables par suite du peu de solubilité de la narcéine dans l'eau. Harley conseille la solution suivante, au vingtième : narcéine, 0,3 g.; dissolvez en chauffant dans 4,5 g. de glycérine; ajoutez acide chlorhydrique 0,1 g. et eau distillée en quantité suffisante pour parfaire 6 g. de solution (*).

(*) La pharmacopée belge (1885) norme la dose maxima de la narcéine à 0,03 g. en une fois, et à 0,1 g. en un jour. Cette dose est évidemment beaucoup trop réduite. Dans 22 cas, Frommüller n'a pas obtenu de narcose, ou n'a obtenu qu'une narcose insignifiante avec des doses de 0,12—1,2 p. à l'intérieur, et de 0,013—0,08 g. en injection sous-cutanée; il pense qu'une dose, même de 4 g. peut être absorbée sans danger. Schroff a donné des doses de 0,02—0,2 g. sans produire le sommeil; Bouchut a vu des doses de 0,01—0,75 g. rester sans effet, même chez des enfants.

Outre les alcaloïdes importants dont nous avons parlé, l'opium renferme encore de petites quantités des bases suivantes :

Hydrocotarnine : $C^{12}H^{15}NO^3 + \frac{1}{2}H^2O$. Elle est cristalline et se comporte, en présence de l'acide sulfurique, comme la narcotine ; sa solution n'est pas colorée par le chlorure ferrique.

Pseudomorphine (Oxymorphine) : $C^{17}H^{17}NO^3 + H^2O$ (Hesse). Elle renferme 1 mol. d'eau de cristallisation qu'elle ne perd qu'à 130° (d'où la formule donnée autrefois). La pseudomorphine est insoluble dans la plupart des dissolvants, mais elle se dissout bien dans les hydrates alcalins et dans l'hydrate calcique ; la solution de ses sels est colorée en bleu par le chlorure ferrique ; elle donne, avec l'acide sulfurique, une coloration d'un vert olive ; avec l'acide nitrique, une coloration rouge orangé.

Protopine : $C^{20}H^{19}NO^3$. Elle est cristalline et fond à 202° ; l'acide sulfurique donne une solution jaune, passant au rouge, puis au pourpre ; l'acide nitrique froid la dissout sans se colorer ; lorsqu'on chauffe, la liqueur se colore en jaune. L'acide sulfurique renfermant du sel ferrique, la colore en violet foncé.

Laudanine : $C^{20}H^{25}NO^4$. Elle est cristallisée et forme, avec les acides aussi bien qu'avec les bases, des combinaisons cristallisables. L'acide nitrique concentré la dissout en se colorant en rouge orangé ; l'acide sulfurique renfermant un peu de sel ferrique, en prenant une couleur rose.

Codamine : $C^{20}H^{25}NO^4$. Elle est cristallisée et insipide ; mais les sels qu'elle forme sont amorphes et possèdent une saveur amère ; elle donne avec l'acide nitrique une coloration vert foncé, et avec l'acide sulfurique, contenant un peu de sel ferrique, une coloration bleue ; lorsqu'on chauffe, cette dernière coloration passe au vert, puis au violet.

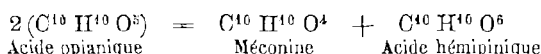
Méconidine : $C^{21}H^{23}NO^4$. Elle constitue une masse amorphe, jaune brunâtre, qui se décompose par les acides ; elle donne avec l'acide sulfurique une coloration vert olive ; avec l'acide nitrique, une coloration rouge orangé.

Cryptopine : $C^{21}H^{23}NO^5$. Elle est cristalline. L'opium n'en renferme que des traces. L'acide sulfurique la dissout en se colorant en jaune, puis en violet. L'acide sulfurique contenant de l'oxyde ferrique, donne immédiatement une coloration violette ; l'acide nitrique, une coloration orangée.

Laudanosine : $C^{21}H^{27}NO^4$. Elle peut cristalliser en aiguilles incolores, d'une saveur amère, d'une réaction très alcaline. Elle donne avec l'acide nitrique une liqueur incolore devenant rapidement jaune ; avec l'acide sulfurique renfermant du sel ferrique, elle donne une coloration brune, qui, à 150° , passe au vert, puis au violet foncé.

Rhœadine : $C^{21}H^{21}NO^6$. Elle existe en petite quantité dans l'opium, dans les capsules mûres du *Papaver somniferum* et surtout dans le *Papaver Rhæas*, ou pavot rouge ; elle y existe dans toutes les parties de la plante, en proportion plus forte toutefois dans les capsules. La rhœadine est cristallisée ; elle possède une réaction à peine alcaline ; elle n'est pas toxique. L'acide sulfurique concentré donne avec la rhœadine une coloration d'un vert olive ; l'acide nitrique concentré, une coloration jaune ; les acides chlorhydrique et sulfurique de moyenne concentration décomposent la rhœadine en formant une matière rouge d'un pouvoir colorant très intense (1 p. de rhœadine décomposée par un acide, colore encore distinctement en rose 800000 p. d'eau). Cette coloration disparaît par les bases et reparaît par les acides.

Méconine (opianyle) : $C^{10}H^{10}O^4$. L'opium en renferme 0,3 %. Elle se forme, à côté de la cotarnine, lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps la narcotine avec l'eau, ou lorsqu'on fait réagir l'hydrogène naissant sur l'acide opianique :



Elle est cristallisée, elle se dissout difficilement dans l'eau froide, mais elle est soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther; elle se dissout dans les bases, en donnant des sels d'un acide inconnu à l'état de liberté, l'acide méconinique: $C^{16}H^{19}O^5$.

Lanthopine: $C^{23}H^{25}NO^4$. Elle forme une poudre cristalline, à peine soluble dans l'alcool, l'éther et le benzol, assez soluble dans le chloroforme; elle est neutre et insipide. L'acide sulfurique la dissout en se colorant en violet pâle; cette coloration passe au brun par la chaleur.

Gnoscopine: $C^{24}H^{30}N^2O^{11}$. Elle cristallise en aiguilles minces qui sont peu solubles dans l'alcool froid et insolubles dans l'eau.

Chélidonine: $C^{19}H^{17}N^5O^3$. Elle existe à côté de la chélérythrine dans les différentes parties du *Chelidonium majus*, et notamment dans les racines. On l'obtient en traitant les racines par de l'eau acidulée d'acide sulfurique; on sature le liquide par un excès d'ammoniaque, puis on lave le précipité qui s'est formé, on le presse entre des feuilles de papier à filtrer et on le dissout dans de l'alcool acidulé par l'acide sulfurique. On volatilise alors l'alcool, on précipite une seconde fois la chélidonine par l'ammoniaque, on dessèche le précipité et on le traite par l'éther, afin de le débarrasser de la chélérythrine, puis on dissout encore le résidu dans l'eau acidulée d'acide sulfurique, et l'on en précipite la chélidonine à l'état de chlorhydrate par l'acide chlorhydrique. Le chlorhydrate de chélidonine est peu soluble dans l'eau, il est insoluble dans l'acide chlorhydrique. La chélidonine cristallise en tables incolores, brillantes, inodores, d'une saveur amère, qui renferment 2 mol. d'eau de cristallisation; elle fond à 130°. Elle est insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool et l'éther.

La chélidonine ne paraît pas être toxique.

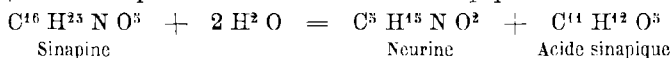
Chélérythrine (Sanguinarine): $C^{19}H^{17}NO^4$. Elle existe dans le *Chelidonium* et dans les racines de *Sanguinaria Canadensis* et dans celles du *Glaucium luteum*. Elle forme des amas verruqueux, de cristaux incolores, et possède une saveur amère; sa poudre provoque l'éternuement. A 65°, elle fond en une masse résinoïde. Elle est insoluble dans l'eau, mais elle est soluble dans l'alcool et l'éther. Les sels qu'elle forme cristallisent difficilement; ils sont colorés en orangé.

La chélérythrine possède les propriétés actives et toxiques de la chélidonine et de la sanguinaire. C'est un narcotique; 0,02 g. tuent un lapin en 10 heures.

Fumarine. Elle existe dans la plante fraîche du *Fumaria officinalis*. Elle cristallise en prismes rhombiques, d'une saveur amère, d'une réaction alcaline. Elle est peu soluble dans l'eau et l'éther, mais elle se dissout dans l'alcool, le chloroforme et le benzol. L'acide sulfurique la dissout en se colorant en violet foncé, puis en vert brun; l'acide nitrique froid la dissout sans se colorer.

Sinapine: $C^{16}H^{23}NO^5$. Elle existe à l'état de rhodanure dans les graines de la moutarde blanche (*Sinapis alba*) et probablement aussi dans celles du *Sinapis nigra* et du *Turritis glabra*. Enfin, elle se produit dans la décomposition de la sinalbine renfermée dans la moutarde blanche: $C^{50}H^{44}N^2S^2O^{16}$. On l'obtient en épuisant la moutarde blanche pulvérisée, par l'alcool à 85 %, bouillant; on filtre à chaud et l'on exprime le résidu également à chaud. Par le refroidissement, la sinalbine se dépose; on la sépare, puis on retire l'alcool par distillation, enfin on filtre, à travers un filtre mouillé, le liquide obtenu comme résidu, afin de le débarrasser de l'huile qui surnage, puis on l'abandonne au repos pendant quelque temps. Après une huitaine de jours, on recueille les cristaux qui se sont formés, on les débarrasse aussi bien que possible de l'eau-mère qui les baigne,

on les presse après les avoir mouillés d'alcool, puis on les dissout dans l'alcool bouillant, on décolore la liqueur par un peu de charbon, et on les fait cristalliser; les cristaux obtenus se composent de rhodanure de sinapine (environ 0,1 %). Il est difficile d'en isoler la base, qui se décompose aussitôt qu'elle est à l'état de liberté. Les sels formés par la sinapine sont notablement plus stables. Le rhodanure de sinapine : $C^{16}H^{23}NO^5$. CNSH, est cristallisé; il est incolore, inodore et possède une saveur amère; il entre en fusion à 130°. Il est soluble, surtout à chaud, dans l'eau et l'alcool, mais il est insoluble dans l'éther et le sulfide carbonique. Lorsqu'on le fait bouillir avec les alcalis caustiques en solution, il se décompose en neurine et en acide sinapique :



Ratanhine : $C^{10}H^{15}NO^5$. Elle existe dans l'extrait obtenu de la racine fraîche du *Krameria triandra*. On dissout cet extrait dans l'eau puis on précipite la solution par l'acétate de plomb, on filtre, on précipite l'excès de plomb par le sulfide hydrique et on l'évapore à petit volume. Il se dépose des cristaux que l'on purifie, en les faisant cristalliser de l'eau bouillante. La ratanhine est cristallisée; elle se dissout dans plus de 100 p. d'eau bouillante; elle est peu soluble dans l'alcool, elle est insoluble dans l'éther; elle forme des combinaisons cristallisées avec les acides et les bases fortes. Elle ressemble beaucoup à la tyrosine et, comme cette dernière, paraît être un acide amidé.

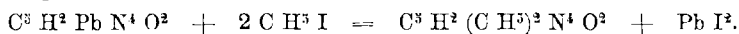
Théobromine, $C^5H^2(CH^3)^3N^4O^2$.

Diméthylxanthine.

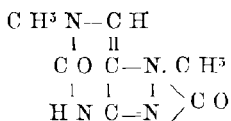
La théobromine a été découverte en 1842 par Woskresensky, dans les semences du *Theobroma Cacao*. Elle a été étudiée ultérieurement par Glasson, Roehleder, Strecker, Schmidt, etc. La graine de cacao contient 1,0—1,6 % de théobromine.

Préparation. — (E. Schmidt et Pressler.) On divise la graine de cacao, et on l'exprime fortement, afin d'en expulser l'huile aussi complètement que possible; la masse est alors transformée en une poudre fine que l'on mélange avec la moitié de son poids d'hydrate calcique, et que l'on fait bouillir dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, avec 5 ou 6 p. d'alcool à 80 %. On répète 2 ou 3 fois la coction avec l'alcool et l'on filtre à chaud les liqueurs réunies. Par le refroidissement, une grande partie de la théobromine se précipite sous forme de poudre cristalline blanche. On distille l'alcool et l'on évapore la liqueur à petit volume; le restant de la théobromine se sépare en cristaux pulvérulents, légèrement colorés. On purifie ces cristaux ainsi que les précédents, par cristallisation de l'eau bouillante ou de l'alcool à 80 %, bouillant.

On obtient artificiellement la théobromine en chauffant pendant 12 heures, à 100°, avec de l'iodeur méthylique, la combinaison argentique ou la combinaison plombique de la xanthine :

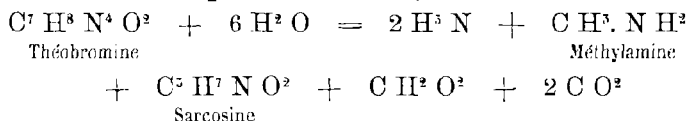


La théobromine est donc de la diméthylxanthine (Fischer); elle est homologue de la caféine. Sa constitution est représentée par la formule suivante :



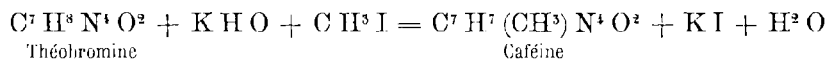
Propriétés. — La théobromine se présente sous forme d'une poudre blanche, composée d'aiguilles cristallines microscopiques; elle possède une saveur amère qui ne se développe que lentement. A 290°, elle se sublime sans se fondre au préalable. La théobromine se dissout dans 1 600 p. d'eau à la température ordinaire, dans 148,5 p. d'eau bouillante; elle réclame pour entrer en solution plus de 4000 p. d'alcool absolu froid et plus de 400 p. d'alcool absolu bouillant; elle est beaucoup plus soluble dans l'alcool aqueux; ses solutions possèdent une réaction neutre.

Par coction avec l'acide nitrique, la théobromine donne de la méthylamine et de l'acide monométhylparabanique : $C^3H(CH^3)N^2O^5$. Traitée par l'acide sulfurique et le peroxyde de plomb, elle se décompose en anhydride carbonique, en ammoniacque et acide amalique (voyez ci-dessous). L'acide chlorhydrique fumant dédouble la théobromine en anhydride carbonique, en acide formique, en ammoniacque, en méthylamine et en sarcosine : $C^2H^7NO^2$; pour obtenir cette transformation, il est nécessaire de chauffer le mélange d'acide et de théobromine à la température de 250°, pendant 6 heures :



Il se produit une décomposition semblable lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps la théobromine avec une solution aqueuse d'hydrate barytique. Lorsqu'on évapore rapidement à l'ébullition une solution de 1 p. de théobromine dans 100 p. d'eau de chlore, on obtient un résidu, qui devient d'un beau pourpre violet lorsqu'on le le place sous cloche, au contact des vapeurs produites par une très petite quantité d'ammoniacque concentrée.

Lorsqu'on chauffe le théobrominate d'argent avec l'iodure de méthyle, ou lorsqu'on chauffe à 100°, en tube fermé, un mélange de théobromine, d'iodure de méthyle et d'hydrate potassique, on obtient la caféine ou méthylthéobromine :



La théobromine contracte des combinaisons, aussi bien avec les bases qu'avec les acides; ses combinaisons avec les acides sont généralement cristallisables, mais peu stables.

L'action physiologique de la théobromine est analogue à celle de la caféine; elle est toutefois moins active que cette dernière.

Caféine, $C^8 H (C H^3)^5 N^1 O^2 + H^3 O$.

Méthylthéobromine, triméthylxanthine, théine, guaranine.

Coffeinum.

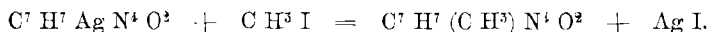
La caféine a été découverte dans le café, presque simultanément par Runge, en 1820, par Robiquet, Pelletier et Caventou, en 1821. Mulder et Jobst ont identifié avec la caféine, la théine, découverte dans le thé par Oudry. Steenhouse isola le même alcaloïde du thé du Paraguay. La caféine a été étudiée par Liebig et Pfaff, puis par Strecker, E. Schmidt, Fischer, etc.

Etat naturel. — La masse que l'on retire des graines écrasées du *Paullinia sorbilis*, la pâte de guarana, renferme de 1—5 %, de caféine (guaranine). Les graines du caféier (*Coffea Arabica*) en contiennent en moyenne 2 %; le thé, 1,5 % et jusque 3—4 %; le thé du Paraguay (*Ilex Paraguayensis*) 0,5—1,0 %; les graines du *Cola acuminata*, 2,1 %. Quelques autres plantes, encore, renferment des quantités variables de caféine.

Préparation. — On prépare généralement la caféine au moyen des résidus de thé, ou du thé lui-même, ou des fèves de café; ces dernières doivent avoir subi une torréfaction préalable. La substance convenablement pulvérisée est épuisée par l'eau bouillante; le décocté est filtré, traité par l'acétate basique de plomb en léger excès, ou mis à digérer avec de la litharge léviguée, en quantité suffisante pour précipiter tout le tannin qui accompagne la caféine. On filtre, on traite le liquide filtré par le sulfide hydrique, afin d'en précipiter l'excès de plomb, on filtre de nouveau, on évapore à petit volume et l'on abandonne à la cristallisation. On purifie les cristaux en les redissolvant dans l'eau bouillante ou dans l'alcool bouillant, le benzol ou le chloroforme; au besoin, on ajoute aux solutions un peu de charbon animal pour les décolorer. On peut retirer de la caféine des eaux-mères, en évaporant ces dernières à consistance sirupeuse, puis en les extrayant par le benzol bouillant ou par le chloroforme.

On peut encore obtenir la caféine en faisant un mélange intime de 1 p. de thé ou de café pulvérisé, avec $\frac{1}{4}$ p. de chaux vive, transformée en hydrate; on épuise la masse par l'alcool à 80 % (ou le chloroforme). On distille le liquide pour en retirer l'alcool, puis on étend d'eau bouillante le résidu de la distillation, on en sépare les corps gras par filtration et on évapore le liquide filtré à cristallisation; les cristaux sont purifiés de la façon indiquée ci-dessus.

Artificiellement, on obtient la caféine en chauffant pendant 24 heures, à 100°, en tube fermé, le théobrominate d'argent avec l'iode méthylque, en proportion moléculaire; le produit résultant de la réaction est ensuite bouilli avec de l'alcool concentré :



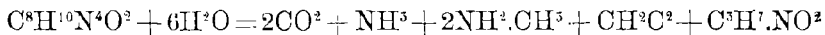
La caféine est donc la méthylthéobromine et, par conséquent, la triméthylxanthine.

Propriétés. — La caféine cristallise en aiguilles allongées, flexibles, d'un éclat satiné; elle renferme 1 mol. d'eau de cristallisation qu'elle abandonne à 100°; les cristaux s'effleurissent déjà à la température ordinaire. La caféine entre en fusion à 230,5°, mais elle se sublime déjà à 180°; elle bout à 381°, en se décomposant en partie. Elle se

dissout dans 80 p. d'eau à la température moyenne, dans 2 p. d'eau bouillante, dans 50 p. d'alcool à 90 %, 540 p. d'éther, 9 p. de chloroforme; elle est peu soluble dans l'alcool absolu, le sulfide carbonique, l'essence de pétrole et le benzol. Les acides nitrique et sulfurique concentrés et froids dissolvent la caféine sans se colorer; lorsqu'on fait bouillir la caféine avec 3—4 p. d'acide nitrique concentré, on obtient une liqueur jaune, qui, lorsqu'on l'évapore à siccité, abandonne un résidu rougeâtre. Au contact de l'ammoniaque, ce résidu se colore en rouge pourpre; cette coloration est due à la formation d'acide amalique. Lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps la caféine avec l'acide nitrique, on obtient une solution qui, par refroidissement, dépose des cristaux incolores, brillants, de cholestrophane ou acide diméthylparabanique : $C^5(CH^1H^1)^2N^1O^5$; les alcalis caustiques chauffés décomposent cet acide en acide oxalique et en diméthylurée; il se produit également de la cholestrophane, lorsqu'on oxyde la caféine par le dichromate potassique et l'acide sulfurique : $C^8H^{10}N^4O^2 + 3O + 2H^2O = C^5(CH^1H^1)^2N^1O^5 + 2CO^2 + NH^3 + NH^2.CH^1$

Caféine	Cholestrophane	Méthylamine
---------	----------------	-------------

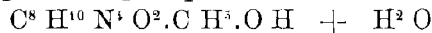
Lorsqu'on la soumet pendant six heures à l'action de l'acide chlorhydrique fumant, la caféine donne, entre autres produits, de la sarcosine : $C^5H^7N^1O^2$:



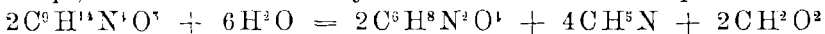
Ces produits de dédoublement sont les mêmes que ceux que fournit la théobromine, dans les mêmes conditions.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans un mélange épais de caféine et d'eau, il se forme un composé de substitution chloré : $C^3H^3ClN^1O^4$, puis de l'acide amalique, enfin de la cholestrophane.

La caféine s'unit à l'iodure de méthyle, et lorsqu'on traite l'iodure de méthylcaféine ainsi formé par l'oxyde d'argent humide, on obtient l'hydrate correspondant, qui a pour formule :



Lorsqu'on dissout ce composé dans l'acide chlorhydrique concentré et qu'on abandonne, pendant 14—20 jours, la solution à l'évaporation spontanée, il se dépose peu à peu de l'acide amalique; en même temps, il se forme de la méthylamine et de l'acide formique :



Une autre partie de l'hydrate est transformée en chlorure de méthylcaféine : $C^8H^{10}N^4O^2.CH^3Cl + H^2O$ (E. Schmidt).

L'acide amalique : $C^{12}H^{14}N^4O^8$, est la tétraméthylalloxanthine : $C^8(CH^1H^1)^4N^4O^7 + H^2O$. On l'obtient en traitant par l'alcool absolu, le produit fourni, comme il est dit plus haut, par l'action du chlore sur la caféine; la portion insoluble dans l'alcool est reprise par l'eau bouillante; par refroidissement, cette dernière abandonne des cristaux incolores, qui rougissent à l'air et ne se dissolvent pas dans l'alcool absolu. L'acide amalique est coloré en rouge

pourpre par l'ammoniaque, en bleu par les hydrates alcalins, en bleu indigo par les alcalis unis aux sels ferreux; comme l'alloxanthine, il colore la peau en rouge. Par coction avec l'eau, l'acide amalique perd de l'anhydride carbonique et donne de la diméthylloxamide : $C^2O^2(NH.C^2H^3)^2$.

Lorsqu'on traite la caféine par 10 p. d'eau de chlore, que l'on évapore la liqueur à siccité, au bain-marie, et qu'on traite le résidu par les vapeurs ammoniacales, comme il est dit plus haut, il se produit une coloration pourpre violet; cette réaction est basée sur la formation de l'acide amalique, elle sert à caractériser la caféine.

Lorsqu'on traite 5 g. de caféine par de l'acide chlorhydrique, puis par 1,9 g. de chlorate potassique, il se forme de la diméthylalloxane : $C^1(CH^3)^2N^2O^1 + 2H^2O$, et de l'apocaféine : $C^7H^7N^5O^5$. Cette dernière se présente sous forme de cristaux prismatiques, entrant en fusion vers 148°, solubles dans l'eau bouillante et l'alcool; par coction avec l'eau, l'apocaféine perd de l'anhydride carbonique en formant de l'hypocaféine : $C^6H^7N^5O^5$; celle-ci peut absorber les éléments de l'eau et donner l'acide cafurique : $C^6H^9N^5O^4$; enfin, ce dernier acide traité par l'acétate de plomb fournit, entre autres produits, de la méthylurée : $C^2H^6N^2O$.

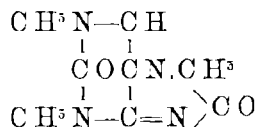
La caféine forme avec les corps halogènes des produits d'addition et des produits de substitution; lorsqu'on la fait bouillir avec une solution concentrée d'hydrate barytique ou avec une solution alcoolique d'hydrate potassique, elle se transforme en caféidine : $C^7H^{12}N^4O$, en perdant de l'anhydride carbonique :



La caféidine fraîchement isolée constitue un liquide oléagineux qui, peu à peu, se transforme en cristaux; elle est soluble dans l'eau, l'alcool et le chloroforme; lorsqu'on la chauffe avec l'eau de baryte, elle se décompose en méthylamine, ammoniaque, acide formique et sarcosine.

Les réactifs généraux qui précipitent le mieux la caféine d'une solution légèrement acide, sont l'acide phosphomolybdique, l'acide tannique, l'iodure potassique ioduré et l'iodure bismuthico-potassique. Le chloroforme, l'alcool amylique et le benzol enlèvent la caféine à ses solutions acides; l'essence de pétrole ne l'enlève ni aux solutions acides, ni aux solutions alcalines.

Fischer représente la constitution de la caféine, par la formule suivante :



Essai. — La caféine doit se présenter sous forme de cristaux allongés, aciculaires, feutrés. Chauffée sur la lame de platine, elle doit se volatiliser sans laisser de résidu. 0,1 g. de caféine doit se dissoudre aisément dans 0,5 g. d'eau,

à la température du bain-marie, et la liqueur doit rester limpide lorsqu'on l'additionne de 7,5 g. d'eau froide et qu'on ramène la température du mélange à 15°; la solution aqueuse est neutre et ne doit pas être modifiée par une addition d'ammoniaque. La caféine doit donner des solutions incolores avec les acides sulfurique et nitrique concentrés — absence d'alcaloïdes étrangers, de salicine, de sucre, etc. —.

Lorsqu'on évapore, sur un porte-objet, une solution aqueuse de caféine, ou mieux une solution aqueuse additionnée d'eau de chlore, et que l'on observe à un grossissement de 100 diamètres environ, on trouve la caféine cristallisée partiellement en longues aiguilles fines, partiellement en dihexaèdres. Le résidu obtenu par évaporation d'une solution de caféine dans le chloroforme, donne une cristallisation analogue; ici, les cristaux hexaédriques forment généralement le centre et le point d'attache des cristaux aciculaires, disposés radialement.

La solution aqueuse, saturée, de la caféine ne précipite pas par addition de 2 gouttes de solution d'iodure potassique ioduré; elle ne précipite que lorsqu'on ajoute une très petite quantité d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique — absence d'alcaloïdes étrangers —.

Enfin, la solution de caféine, traitée par la solution de tannin, donne un précipité qui se dissout dans un excès du précipitant — absence d'alcaloïdes étrangers —.

Pour doser la caféine dans le thé ou le café, on traite la poudre par la moitié de son poids d'hydrate calcique de la façon indiquée ci-dessus; on mouille alors le mélange d'eau, on le dessèche au bain-marie et on le pulvérise. On le chauffe alors au bain-marie avec du chloroforme, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. On filtre à chaud au moyen d'un entonnoir couvert, et l'on répète deux fois encore l'extraction par le chloroforme; les liquides réunis sont débarrassés complètement du chloroforme par distillation; le résidu est arrosé de 10 p. d'eau bouillante, chauffé jusqu'à séparation complète de la résine et des corps gras, puis filtré à travers un filtre mouillé; le filtre est lavé au moyen d'un peu d'eau bouillante; enfin l'on évapore le liquide filtré dans une petite capsule pesée. Le résidu est desséché à 100° et pesé après refroidissement. Il se compose de caféine presque entièrement pure.

Usages. — La caféine est un stimulant du système nerveux; elle augmente la sécrétion de l'urée, de l'urine et de la bile. On la donne, dans la migraine, à la dose de 0,03—0,05 g., de $\frac{1}{2}$ en $\frac{1}{2}$ heure ou d'heure en heure; ou bien à la dose de 0,05—0,1—0,2 g. au bout de deux ou quatre heures. La dose de 0,5 g. produit des vomissements, une excitation énergique et des symptômes d'intoxication. La pharmacopée germanique fixe la dose maxima de la caféine à 0,2 g. en une fois; en un jour, à 0,6 g. Suivant Hager, cette dernière dose pourrait être portée à 0,8 g.

La caféine forme avec les acides des sels, généralement cristallins, mais qui sont très peu stables et se décomposent à l'air et lorsqu'on les dissout dans l'eau et dans l'alcool.

Chlorhydrate de caféine: $C^8H^{10}N^4O^2.HCl + 2H^2O$. Il cristallise en prismes. Au contact de l'air, les cristaux se troublent en subissant une décomposition partielle; à 100°, la décomposition est complète. Lorsqu'on le dissout dans l'eau ou l'alcool, le chlorhydrate de caféine se décompose entièrement en caféine et en acide chlorhydrique.

Sulfate de caféine: $C^8H^{10}N^4O^2.H^2SO^4$. Il se précipite lorsqu'on traite

une solution alcoolique bouillante de caféine par l'acide sulfurique. Il se décompose à l'air.

L'acétate, le valérianate, le citrate et le salicylate de caféine n'ont qu'une existence éphémère. Les cristaux que l'on obtient en traitant l'alcaloïde par les acides correspondants, se décomposent à l'air, ainsi qu'au contact de l'eau, de l'alcool, de l'éther. Quant aux produits fournis par la droguerie sous le nom de sels de caféine, ils se composent, soit de caféine pure, soit de caféine renfermant une petite quantité d'acide, soit enfin de mélanges de caféine avec des acides citrique, salicylique, valérianique, etc. Hager conseille de délivrer un mélange de 2 p. de caféine avec 1 p. d'acide citrique, lorsque le médecin prescrit le citrate de caféine.

Pilocarpine, $C^{11} H^{16} N^2 O^2$.

Pilocarpinum.

La pilocarpine a été découverte en 1875, par Gerrard et Hardy, dans les feuilles du Jaborandi. Elle y existe (jusqu'à 1 %) en même temps qu'un autre alcaloïde, la jaborine, qui se forme aisément par décomposition de la pilocarpine. Outre le véritable Jaborandi (*Pilocarpus pennatifolius*), différents *Pilocarpus* et le faux Jaborandi (*Piper reticulatum*) renferment des quantités variables de pilocarpine.

Préparation. — On extrait les feuilles divisées du Jaborandi au moyen d'alcool à 84 %, additionné d'une égale quantité d'ammoniaque concentrée; on neutralise les liqueurs par l'acide tartrique, on distille l'alcool et l'on reprend le résidu par l'alcool ammoniacal. On distille de nouveau l'alcool et l'on agite le résidu aqueux avec du chloroforme qui enlève la pilocarpine. Cette dernière est transformée en nitrate, après évaporation du chloroforme; le nitrate est purifié par des cristallisations successives, puis décomposé par l'ammoniaque. La pilocarpine est alors reprise une dernière fois par le chloroforme.

Propriétés. — La pilocarpine se présente sous forme d'une masse visqueuse semi-liquide, d'une réaction alcaline, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Elle ne se dissout pas dans le benzol. L'acide sulfurique concentré dissout la pilocarpine sans se colorer, mais si l'on ajoute un petit fragment de dichromate potassique, la liqueur se colore en vert brunâtre, puis en vert. Soumise à la distillation sèche avec de l'hydrate potassique, la pilocarpine pure se décompose en donnant de la triméthylamine; distillée seule, la pilocarpine donne des bases pyridiques; par distillation avec la potasse, la pilocarpine non purifiée donne de petites quantités d'une base volatile, peut-être identique avec la conicine: $C^8 H^{17} N$, et qui ne paraît pas préexister mais qui est probablement un produit de décomposition de la pilocarpine ou de la jaborine. On doit considérer la pilocarpine comme une diamine tertiaire; traitée par l'iodure de méthyle, elle fournit une base-ammonium. Les sels que forme la pilocarpine sont peu stables et se décomposent facilement en donnant de la jaborine.

Usages. — La pilocarpine sert surtout à la préparation des sels suivants.

Chlorhydrate de pilocarpine, $C^{11} H^{16} N^2 O^2 \cdot H Cl$.

Pilocarpinum hydrochloricum.

Le chlorhydrate de pilocarpine forme des cristaux aciculaires ou foliacés, qui attirent l'humidité de l'air, se dissolvent dans l'eau et l'alcool, mais sont peu solubles dans l'éther et le chloroforme. Il donne avec l'acide nitrique fumant une coloration verte, et forme des sels doubles avec le chlorure d'or et le chlorure de platine.

Essai. — Le chlorhydrate de pilocarpine, bien que neutre, rougit le papier de tournesol. L'ammoniaque ne forme pas de précipité dans sa solution aqueuse diluée; la solution d'hydrate sodique ne donne de trouble que dans sa solution assez concentrée. L'acide sulfurique concentré dissout le sel sans se colorer d'une façon sensible et si l'on ajoute quelques fragments de bichromate potassique, la liqueur devient graduellement verte.

Usages. — Le chlorhydrate de pilocarpine est le sel le plus employé de ceux que forme l'alcaloïde. Dose maxima (pharmacopées germ. et belge de 1885), 0,03 g. en une fois; en un jour, 0,06 g. Les doses d'injection sont de 0,03—0,05—0,07 g. Une injection sous-cutanée de 0,08 g. peut produire quelques symptômes d'intoxication. Le chlorhydrate de pilocarpine produit une salivation et une transpiration abondante; dans l'œil, il produit une contraction de la pupille; son action est directement opposée à celle de l'atropine. La pilocarpine est un antidote de la belladone, et comme tel a déjà rendu différents services.

Nitrate de pilocarpine : $C^{11} H^{16} N^2 O^2 \cdot HNO^3$. *Pilocarpinum nitricum*. Il est cristallisé et se dissout dans 8 p. d'eau froide et 7 p. d'alcool absolu bouillant.

Jaborine. Elle préexiste probablement dans le faux Jaborandi; elle reste dans les eaux-mères qui proviennent de la préparation de la pilocarpine. C'est une base forte, peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'éther, qui forme des sels incristallisables, solubles dans l'eau et dans l'alcool. La composition de la jaborine n'est pas encore connue. Cet alcaloïde produit sur l'organisme une action identique à celle de l'atropine.

Physostigmine, $C^{15} H^{21} N^3 O^2$.

Ésérine.

Physostigminum, Eserinum.

La physostigmine a été découverte en 1864 par Jobst et Hesse dans la fève de Calabar (*Physostigma venenosum*). Holmes a signalé le même alcaloïde dans les graines du *Physostigma cylindrospermum*.

Préparation. — On fait un extrait alcoolique liquide de la fève de Calabar, et on le traite par un excès de bicarbonate sodique en solution. On agite alors

le mélange avec de l'éther, puis on ajoute à l'éther de l'acide sulfurique très dilué et l'on agite de nouveau, très fortement. On sépare rapidement le liquide acide, dont on chasse les dernières traces d'éther au moyen de la pompe pneumatique, puis on le filtre à travers un filtre mouillé qui retient de petites quantités de substances grasses; enfin, le liquide filtré, limpide, est additionné d'un excès de bicarbonate sodique, puis agité avec l'éther; par évaporation, ce dernier abandonne l'alcaloïde. On répète au besoin les solutions dans l'éther jusqu'à ce que le produit donne avec l'acide acétique dilué une liqueur limpide et incolore.

Propriétés.—La physostigmine constitue une masse molle, amorphe, qui devient cassante lorsqu'on la dessèche dans l'exsiccateur, se ramollit à 40°, pour fondre à 45°. Lorsqu'on la maintient pendant quelque temps à la température de 100°, elle se colore en rouge et donne alors des solutions rouges avec les acides. La physostigmine se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, le benzol, le chloroforme et le sulfide carbonique; elle est moins soluble dans l'eau froide; elle est insipide, possède une réaction alcaline et s'unit aux acides. Lorsqu'on fait arriver de l'anhydride carbonique dans de l'eau tenant en suspension de la physostigmine, cette dernière entre en solution et, lorsqu'on élimine l'anhydride carbonique par la chaleur, se sépare de nouveau sous forme de gouttelettes oléagineuses. Par la chaleur ainsi que par l'exposition à l'air et à la lumière, les solutions de la physostigmine et de ses sels prennent une coloration rouge. Les hydrates alcalins et le carbonate sodique précipitent la physostigmine de ses solutions salines. L'acide nitrique concentré et l'acide sulfurique colorent la physostigmine en jaune; la solution sulfurique devient rapidement olivâtre. La solution de chlorure de chaux désinfectant colore d'abord la solution de physostigmine en rouge intense, puis la décolore. Lorsqu'on ajoute un peu d'eau de brome à la solution sulfurique de physostigmine, la solution prend une coloration rouge brun. L'eau de brome seule forme un précipité jaune dans les solutions très étendues de physostigmine.

La physostigmine forme avec les acides des sels généralement amorphes, ou difficilement cristallisables, ou qui s'altèrent rapidement. De ce nombre sont le sulfate et le chlorhydrate. Le bromhydrate est un peu plus stable.

Le codex français a adopté le sulfate de physostigmine (sulfate d'ésérine) qu'il fait préparer au fur et à mesure du besoin.

Salicylate de physostigmine : $C^{15}H^{21}H^5O^2, C^7N^6O^5$. *Physostigminum salicylicum*. C'est le sel le moins altérable et le mieux cristallisé de ceux que forme l'alcaloïde.

On l'obtient en dissolvant dans 30 p. d'eau bouillante 2 p. de physostigmine et 1 p. d'acide salicylique, et en faisant cristalliser la liqueur à l'abri de la lumière.

Le salicylate de physostigmine forme des cristaux aciculaires, incolores ou faiblement jaunâtres, qui se dissolvent dans 150 p. d'eau et dans 12 p. d'alcool à 90°; le sel solide se conserve assez bien, mais, en solution dans l'eau ou l'alcool, il ne tarde pas à se colorer en rouge.

Essai. — Le salicylate de physostigmine doit donner, avec 12 p. d'alcool, une

solution limpide, incolore et neutre; avec l'acide sulfurique concentré, il donne un liquide incolore jaunissant après quelque temps.

Le salicylate de physostigmine s'emploie à l'intérieur dans le tétanos et dans la chorée. La pharmac. germanique fixe la dose maxima du sel à 0,001 g. en une fois, et à 0,003 g. en un jour. A l'extérieur, il est employé surtout comme myotique; il contracte la pupille plus fortement que la pilocarpine.

Calabarine. Elle existe, en même temps que la physostigmine, dans la fève de Calabar. C'est une masse amorphe, plus stable que la physostigmine, dont elle se distingue par son insolubilité dans l'éther, ainsi que par ses propriétés physiologiques. Elle produit le tétanos chez les animaux à sang froid. Suivant Harnack et Witkowski, la calabarine peut se former aux dépens de la physostigmine; une solution de ce dernier alcaloïde abandonnée pendant longtemps à elle-même finit par renfermer des quantités assez considérables de calabarine pour qu'on puisse les déceler chimiquement et physiologiquement.

Les graines du *Vicium sativum* renferment 2 alcaloïdes: la vicine: $C^{28}H^{51}N^{11}O^{21}$ et la convicine: $C^{10}H^{14}N^3O^7 + H^2O$ (?), qui sont cristallisables et se dissolvent bien dans l'eau et dans l'alcool.

Lupininc: $C^{21}H^{40}N^2O^3$. Elle est contenue dans la graine du *Lupinus luteus*. Elle forme des cristaux rhombiques moins solubles dans l'eau bouillante que dans l'eau froide, solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et le benzol. Point de fusion 67—80°, point d'ébullition 257—258°.

L'écorce de la racine de grenadier (*Punica Granatum*) renferme, d'après Tanret, quatre alcaloïdes, la pelletiérine, l'isopelletiérine, la pseudopelletiérine et la méthylpeltiérine. Pour retirer ces bases, on mélange l'écorce de grenadier avec l'hydrate calcique et l'on extrait la masse par l'eau, dans un appareil à déplacement. On agite le liquide avec du chloroforme qui enlève les bases et les cède facilement à l'eau acidulée d'acide sulfurique. Les alcaloïdes, en solution à l'état de sulfates, sont traités par un excès de bicarbonate sodique; la pseudopelletiérine et la méthylpeltiérine sont mises en liberté, il suffit d'agiter la solution avec du chloroforme pour les enlever l'une et l'autre. Le liquide aqueux est alors additionné d'un excès d'hydrate potassique et agité une seconde fois avec le chloroforme; la pelletiérine et l'isopelletiérine passent dans ce dissolvant.

La première solution dans le chloroforme est agitée avec de l'eau acidulée d'acide sulfurique qui enlève les alcaloïdes en les transformant en sulfates; la liqueur acide est alors saturée incomplètement par l'hydrate potassique, puis agitée avec du chloroforme; dans ces conditions, la méthylpeltiérine est seule enlevée. La liqueur renfermant la pseudopelletiérine est alors sursaturée par la potasse et agitée avec de l'éther qui dissout l'alcaloïde et l'abandonne par évaporation. La pseudopelletiérine est purifiée par des cristallisations successives de l'éther. Quant à la méthylpeltiérine, on la transforme plusieurs fois en sulfate, on la reprécipite par l'hydrate potassique et on la distille en présence de cet alcali, dans un courant d'hydrogène.

La seconde liqueur qui renferme la pelletiérine et l'isopelletiérine en solution dans le chloroforme, est agitée avec de l'acide sulfurique très dilué; la liqueur renfermant les sulfates est évaporée à siccité et le mélange des deux sels est étendu sur une couche épaisse de papier à filtrer; à l'air, le sulfate d'isopelletiérine devient déliquescant et est absorbé par le papier; le sulfate de pelletiérine, inaltérable à l'air, forme sur le papier un résidu cristallin; on le traite par la potasse et l'on sépare l'alcaloïde que l'on déshydrate sur la potasse fondue et que l'on distille enfin dans un courant d'hydrogène, sous pression réduite.

Pelletiérine, $C^8H^{15}NO$.

Punicine.

Pelletierinum, Punicinum.

La pelletière est un liquide oléagineux, incolore, qui absorbe facilement l'oxygène de l'air en se résinifiant et en se colorant. Elle est alcaline et possède une odeur particulière, narcotique, épicée; elle se volatilise, même à la température ordinaire, et ses vapeurs donnent un nuage blanc lorsqu'elles rencontrent celles de l'acide chlorhydrique. La pelletière possède une pes. spéc. de 0,988 à 0°; elle se dissout dans 20 p. d'eau et en toute proportion dans l'alcool, l'éther et le chloroforme; elle est très alcaline et enlève leur acide à beaucoup de sels métalliques; la plupart des sels qu'elle forme sont déliquescents.

Sulfate de pelletière, *Pelletierinum sulfuricum*: $(C^8H^{15}NO)^2H^2SO^4$. Il forme une masse cristalline blanche, non hygroscopique, qui se dissout très facilement dans l'eau. En solution ou bien au contact de l'air, elle s'acidifie aisément en se colorant :

Tannate de pelletière, *Pelletierinum tannicum*. On l'obtient en précipitant 1 g. de sulfate de pelletière en solution, par une solution de 3,3 g. de tannin, neutralisée exactement par de l'ammoniaque. On peut encore la préparer en mélangeant 3,2 g. de tannin avec 1 g. de pelletière. Obtenu par le premier procédé, le tannate de pelletière constitue une masse amorphe jaune brun; préparé par le second, il forme une poudre grise ou gris jaune. Il se dissout difficilement dans l'eau, mais il est soluble dans les acides dilués. Le produit commercial est ordinairement un mélange de sels des quatre bases du grenadier.

Le sulfate de pelletière se donne généralement à la dose de 0,4—0,5 g.; le tannate à celle de 1,5—2 g.; on favorise la solution de ce dernier sel dans l'eau, en ajoutant un peu d'acide citrique.

Les sels de pelletière sont employés comme taniafuges.

Alcaloïdes du quinquina.

Les écorces de quinquina renferment les alcaloïdes suivants : quinine, quinidine, cinchonine, cinchonidine, cinchonamine, homoquinine, quinamine, couquinamine, cinchamidine, aricine, cusconine, cusconidine, cuscamine, cuscamidine, paricine. A l'exception de la paricine, de la cusconidine et de la cuscamidine, ces alcaloïdes sont cristallisables. Les écorces de quinquina renferment encore d'autres bases amorphes peu connues. Hesse admet la possibilité de la présence dans le quinquina de la quinoline, alcaloïde volatil que l'on rencontre dans les produits de la distillation de la quinine, de la cinchonine, etc. Le même chimiste a retiré des eaux-mères provenant de la préparation des alcaloïdes du quinquina, une base plus légère que l'eau, qui passe à la distillation avec la vapeur d'eau, possède une faible odeur et s'unit aux acides pour former des sels; cette base est la cincholine.

Détermination quantitative des alcaloïdes contenus dans une écorce de quinquina.

1° Procédé de la pharmacopée germanique. On introduit dans un ballon 20 g. d'écorce de quinquina finement pulvérisée, 10 g. d'ammoniaque à 10 %, 20 g. d'alcool à 90 % et 170 g. d'éther. On laisse le tout en contact pendant 24 heures, en agitant de temps en temps, puis on abandonne au repos pendant au moins 3 heures. On enlève alors par décantation 120 g. de liquide limpide, correspondant à 12 g. d'écorce, et on les additionne d'acide chlorhydrique dilué, jusqu'à réaction acide. On distille à basse température l'éther et l'alcool, on filtre le liquide aqueux obtenu comme résidu, on lave le filtre au moyen de quelques gouttes d'eau, enfin on ajoute, au liquide filtré, une solution diluée d'hydrate potassique, jusqu'à cessation de précipité. Après déposition, on filtre sur un filtre pesé pour séparer les alcaloïdes et on lave ces derniers avec un peu d'eau froide, jusqu'à ce que le liquide filtré ne produise plus de trouble dans une solution neutre de sulfate de quinine, saturée à froid. On laisse égoutter, on presse le filtre avec son contenu entre des feuilles de papier à filtrer, puis on le soumet à la dessiccation au bain-marie (à 100° environ) jusqu'à pesanté constante. La proportion suivante donne la quantité d'alcaloïdes contenue en 100 grammes d'écorce.

$$12 : \text{quantité trouvée} = 100 : x.$$

Le précipité s'enlève généralement bien du filtre après pression entre des feuilles de papier buvard; on peut donc l'enlever complètement et le dessécher sur un verre de montre pesé, de la façon indiquée ci-dessus.

Le précipité renferme surtout la quinine, la quinidine, la cinchonine et la cinchonidine. Pour en retirer la quinine, on l'agite 2 fois avec de l'éther (10 p.), on filtre, on lave le précipité avec un peu d'éther et l'on évapore les liquides éthérés; le résidu, desséché à 100° jusqu'à pesanté constante, donne la quantité de quinine (généralement mélangée d'un peu de quinidine) contenue dans le précipité.

Suivant Shimoyama, le procédé de la pharmacopée germanique donne des résultats peu concordants.

II. Procédé de H. Meyer. On introduit dans un matras pesé, 10 g. de quinquina finement pulvérisé, 12 g. d'hydrate calcique fraîchement préparé et 180 c.c. d'alcool à 90 %: on fait bouillir le mélange, pendant 1 heure, au bain-marie. Après refroidissement complet, on ajoute de l'alcool à 90 % en quantité suffisante pour que le contenu du matras atteigne 190 g. On agite fortement, on laisse déposer, on filtre et l'on recueille 100 c.c. d'un liquide, dont la pes. spéc. est en moyenne de 0,84.

Comme le mélange renfermait 22 g. de substances solides (10 + 12), le poids total du liquide est de 190 — 22 = 168 g. (84 × 2); par conséquent, 100 c.c. de liquide filtré, à 0,84 pes. spéc., représentent les alcaloïdes contenus dans 5 g. d'écorce. On introduit ces 100 c.c. dans une capsule, on rince les vases avec de l'alcool, puis on ajoute 20 c.c. d'acide sulfurique à 1 %. On chauffe modérément au bain-marie, en agitant continuellement; la quinoïne, l'acide quinoïque, se séparent et restent en suspension dans le liquide, dont le vol. comporte environ 10 c.c. Après refroidissement, on ajoute encore 10 c.c. d'eau distillée et l'on filtre dans un entonnoir à décantation, de 150 c.c. environ de contenu; on lave à plusieurs reprises la capsule et le filtre avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que le liquide filtré ne précipite plus par l'acide picrique. On introduit dans l'entonnoir 50 c.c. de chloroforme et de l'hydrate sodique, jusqu'à forte réaction alcaline, puis on agite. Lorsque la liqueur est entièrement clarifiée, on laisse écouler le chloroforme, on agite de nouveau le liquide aqueux, avec la même quantité de chloroforme, et l'on répète cette opération jusqu'à ce que, par évaporation, le chloroforme ne laisse plus de résidu pondérable. En général, trois agitations

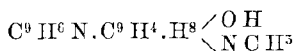
suffisent pour enlever entièrement les alcaloïdes. On évapore le chloroforme ou on le distille dans un petit matras pesé, que l'on chauffe ensuite pendant une heure à la température de 110°, puis que l'on pèse, après refroidissement, dans l'exsiccateur.

Shimoyama, pour éviter les agitations avec le chloroforme, qui réclament un certain temps, fait évaporer la solution alcoolique des alcaloïdes jusqu'à résidu d'environ 20 c.c., on filtre alors, on lave soigneusement la capsule et le filtre et l'on ajoute au liquide filtré 1 g. de magnésie calcinée. On dessèche ensuite la masse au bain-marie en l'agitant continuellement. On introduit la poudre sèche obtenue dans un appareil à extraction continue (extracteur de Soxhlet) et on l'extrait, pendant 1 1/2 heure, par du chloroforme bouillant. On filtre ensuite le liquide dans une petite capsule pesée; on évapore le chloroforme à une température modérée, puis on dessèche les alcaloïdes à 100° et on les pèse.

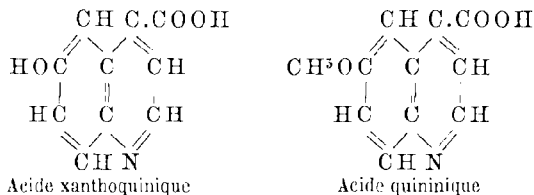
Constitution des alcaloïdes du quinquina.

La quinine et la cinchonine sont des amines tertiaires; en effet, elles peuvent s'unir, par addition, avec les iodures des radicaux alcooliques, et, lorsqu'on traite l'iode ainsi obtenu par l'oxyde d'argent humide, on obtient l'hydrate correspondant (par exemple : $C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot CH^3 \cdot O H$, hydrate de méthylquinine). La quinine, la cinchonine, la quinidine et la cinchonidine contiennent un groupe hydroxyle, ainsi que l'a démontré Hesse. Chauffées avec l'acide chlorhydrique, la quinine et la quinidine donnent du chlorure de méthyle; il n'en est pas de même de la cinchonine et de la cinchonidine, qui renferment le groupe $O C H^2$, en moins que les premières bases. La même différence se remarque dans les produits d'oxydation de la quinine (acide quinique : $C^{11}H^9NO^5$) et de la cinchonine (acide cinchoninique : $C^{10}H^7NO^5$), ainsi que dans les produits obtenus par l'action des alcalis, qui sont, pour la quinine, l'oxylépidine : $C^{10}H^9NO$ (méthyl-oxylépidine), et pour la cinchonine, la quinoline : C^9H^7N .

Les alcaloïdes du quinquina renferment un radical quinolique. En effet, par fusion avec la potasse, la cinchonine fournit de la quinoline et de l'éthylpyridine; la quinine donne de l'oxylépidine. Kœnig admet que la cinchonine se compose d'un radical quinolique normal, uni à l'hydrure d'un second radical quinolique; ce dernier renfermerait de plus un hydroxyle et un groupe méthylique, uni à l'azote :



Par oxydation, la quinine donne l'acide quinique : $C^{11}H^9NO^5$ (acide carbo-méthyl-oxylépidine). Celui-ci, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, donne du chlorure de méthyle et de l'acide xanthoquinine : $C^{10}H^7NO^5$ (acide carboxy-quinolique). Enfin ce dernier acide, sous l'influence de la chaleur, se dédouble en acide carbonique et en paraoxyquinoline. La constitution des acides quinique et xanthoquinique sera donc représentée par les formules suivantes :



Dans lesquelles le groupe carboxylique est fixé au noyau pyridique.
Ces réactions font connaître la constitution de la moitié de la molécule de la quinine et de la quinidine.

Quinine, $C^{20}H^{24}N^2O^2 + 3H^2O$.*Chininum*.

En 1811, un chimiste portuguais du nom de Gomez, en traitant par la potasse un extrait alcoolique de quinquina, en précipita une substance, qu'il fit cristalliser de l'alcool et qu'il nomma cinchonine. C'était un produit complexe, renfermant surtout la quinine et la cinchonine; la découverte de la quinine et sa séparation de la cinchonine sont dues à Pelletier et à Caventou (1820). La composition de la quinine a été étudiée par Liebig et par Regnault.

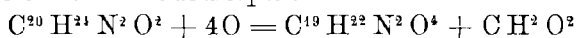
La quinine existe à l'état de quinate et de quinotannate dans l'écorce des *Cinchona Calisaya*, *C. officinalis*, *C. succirubra*, *C. lancifolia* et dans le *C. Ledgeriana* de Java. L'écorce du faux quinquina, connu sous le nom de *China cuprea*, contient aussi de notables quantités de quinine. Le contenu en quinine des différentes écorces est très variable; dans les écorces américaines, il dépasse rarement 5%; on peut en retirer 2 ou 3%. L'écorce du *C. Ledgeriana* renferme parfois jusque 13% de quinine.

Préparation. — On prépare la quinine en précipitant, par un excès d'ammoniaque, une solution de sulfate de quinine dans 40 p. d'eau, obtenue à la faveur d'une petite quantité d'acide sulfurique; il se sépare d'abord une masse blanche, caséuse, amorphe, de quinine anhydre, qui, en peu de temps, se change en hydrate cristallin : $C^{20}H^{24}N^2O^2 + 3H^2O$. On recueille les cristaux, on les lave à l'eau froide et on les dessèche, à l'abri de la lumière, à une température qui ne doit pas dépasser 30°.

Propriétés. — La quinine obtenue de cette façon, constitue une poudre cristalline, s'effleurissant à l'air, d'une réaction alcaline, d'une saveur amère. Par cristallisation lente de l'alcool dilué, on peut obtenir la quinine en aiguilles fines, satinées. Lorsqu'elle cristallise d'une solution aqueuse, saturée à chaud, ou d'une solution dans l'alcool concentré, l'éther ou le benzol, la quinine est entièrement anhydre. A la température de 57°, la quinine entre en fusion dans son eau de cristallisation; à 100°, elle perd entièrement cette eau et redevient solide, pour se liquéfier de nouveau à 177°. Chauffée au delà de cette température, elle se décompose. La quinine hydratée se dissout dans 1670 p. d'eau à 15°, dans environ 900 p. d'eau bouillante, dans 1 p. d'éther à 0,73 pes. spéc.; elle est aussi très soluble dans l'alcool, le chloroforme et le sulfure de carbone; la base anhydre se dissout mieux encore dans ces réactifs (2 p. de chloroforme). Le benzol, l'essence de pétrole et la glycérine n'en dissolvent que de petites quantités. Exposées aux rayons solaires, les solutions de quinine ne tardent pas à se colorer, puis à précipiter des flocons rouge brun, amorphes, d'une substance insoluble dans l'alcool et l'éther, la quinirétine.

Les solutions de quinine dans les acides oxygénés (acides sulfu-

rique, nitrique, phosphorique, acétique, tartrique, citrique, benzoïque, etc.) possèdent une belle fluorescence bleue, qui est encore perceptible dans les solutions sulfuriques de quinine au $\frac{1}{100.000}$. Les acides halogénés, non seulement ne donnent pas cette fluorescence, mais la font disparaître, lorsqu'on les ajoute aux solutions de quinine dans les acides oxygénés. L'acide chlorhydrique (1,125 pes. spéc.), chauffé pendant 6—10 heures, vers 145° , avec la quinine, décompose cette dernière en chlorure de méthyle et en apoquinine : $C^{19}H^{22}N^2O^2 + 2H^2O$ (Hesse), base amorphe, amère, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, dont les sels cristallisent difficilement. L'acide sulfurique concentré dissout la quinine sans se colorer (ou bien en prenant une teinte jaune très pâle); l'acide fumant donne de l'acide sulfoquininique : $C^{10}H^{18}N^4O^4.SO^5$; l'acide nitrique concentré donne une liqueur incolore. Lorsqu'on fait bouillir la quinine avec 25 p. d'acide nitrique dilué (1,185 pes. spéc.), jusqu'à ce que le liquide ne précipite plus par addition d'ammoniaque, puis que l'on évapore la liqueur à consistance syrupeuse, on obtient des cristaux d'acide cinchoméronique : $C^8H^5N(CO.OH)^2$ (acide β -dicarboxypyridique). Un mélange d'acides sulfurique et nitrique transforme la quinine en dinitroquinine : $C^{20}H^{22}(NO^2)^2N^2O^2 + H^2O$; l'anhydride chromique forme, entre autres produits, de l'acide quininique (acide carbométhoxyquinolique) : $C^{14}H^9NO^5$. Lorsqu'on traite une solution refroidie de quinine dans l'acide sulfurique, par une quantité déterminée de permanganate potassique, la quinine donne de la quinétine et de l'acide formique :



Lorsqu'on emploie à l'oxydation de grandes quantités de permanganate et surtout lorsque l'on opère avec le concours de la chaleur, on obtient de l'acide tricarboxypyridique. Le chlore sec colore la quinine en rouge carmin; lorsqu'on le fait passer dans de l'eau tenant de la quinine en suspension, on obtient une solution rouge pâle, puis violette, puis rouge foncé, enfin il se sépare une masse mucilagineuse rougeâtre. Lorsqu'on ajoute à une solution de quinine ou de l'un de ses sels $\frac{1}{3}$ de son vol. d'eau de chlore concentrée, et que l'on ajoute immédiatement un excès d'ammoniaque, la liqueur prend une coloration émeraude intense, due à la formation de la thalléioquine. Lorsqu'on neutralise exactement la solution verte par un acide, elle devient bleue; lorsqu'on la sursature, elle prend une teinte qui varie du violet au rouge feu. La thalléioquine est une masse résinoïde, verte, qui se dissout dans l'alcool et le chloroforme, mais qui est insoluble dans l'eau, l'éther et le sulfide carbonique. Lorsqu'on ajoute un peu de ferrocyanure potassique à la solution de quinine dans l'eau de chlore, puis que l'on ajoute seulement alors de l'ammoniaque, on obtient une liqueur rouge foncé. Lorsqu'on fait arriver des vapeurs

de brome en contact avec une solution diluée de quinine ou de l'un de ses sels, que l'on agite rapidement et qu'on ajoute aussitôt de l'ammoniaque, la liqueur se colore en vert bleu; cette réaction est très sensible (1 : 20,000); un excès ou une trop petite quantité de brome l'empêchent de se produire. L'eau de brome précipite les solutions de quinine, pas trop diluées, en formant de la bromo-quinine. Les iodures de méthyle et d'éthyle s'unissent directement à la quinine pour former des produits d'addition, iodure de méthyl-quinine : $C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot CH^3I$, et iodure d'éthylquinine : $C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot C^2H^5I$; ces combinaisons sont cristallisées; l'oxyde d'argent humide les transforme dans les hydrates correspondants : $C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot CH^3 \cdot HO$ et $C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot C^2H^5 \cdot HO$, masses amorphes dont la réaction est fortement alcaline, ce qui caractérise la quinine comme une amine tertiaire. Les hydrates potassique et sodique chauffés à 200° avec la quinine donnent de la quinoline. Lorsqu'on chauffe de la quinine à 180° avec la glycérine, elle se transforme en son isomère, la quinicine, substance amorphe, très alcaline, formant des sels avec les acides et dont la solution sulfurique ne possède pas de fluorescence; la quinicine donne toutefois la réaction de la thalléioquine.

Essai. — La quinine doit posséder les propriétés physiques et organoleptiques que nous avons énumérées ci-dessus. Elle doit se dissoudre dans l'alcool, l'éther, les acides, et brûler sur la lame de platine sans laisser de résidu. L'acide sulfurique doit la dissoudre sans se colorer sensiblement — absence d'alcaloïdes étrangers, de salicine, de sucre, etc. — Elle ne doit pas renfermer plus de 14—15 % d'eau; enfin, lorsqu'on la traite par une base, elle ne doit pas dégager l'odeur d'ammoniaque — absence de sels ammoniacaux —. On recherche les autres alcaloïdes du quinquina, de la façon indiquée ci-dessus à l'article : sulfate de quinine, après avoir neutralisé exactement par l'acide sulfurique, la solution alcoolique de quinine.

Usages. — La quinine n'est guère employée comme telle. Elle sert surtout à la préparation de différents sels.

Sels de la quinine.

La quinine peut s'unir à une ou à deux molécules d'un acide monobasique, pour former des sels généralement cristallisables; elle peut donc remplir le rôle de base monoacide ou de base diacide. Habituellement, on donne le nom de sels neutres aux sels formés par la base monoacide et celui de sels acides, aux sels de la base diacide; ainsi le sel : $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2 \cdot H^2SO^4$, porte le nom de sulfate neutre de quinine, et $C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot H^2SO^4$, celui de sulfate acide de quinine; enfin, la quinine peut former avec l'acide sulfurique un sel suracide de la composition suivante : $C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot (H^2SO^4)^2$. La plupart des sels neutres que forme la quinine sont peu solubles dans l'eau; les sels acides y sont très solubles; leurs solutions sont très amères, lévogyres;

les solutions des sels à acides oxygénés possèdent une fluorescence bleue caractéristique. En solution étendue, les sels de quinine sont précipités par la plupart des réactifs généraux des alcaloïdes.

Chlorhydrate de quinine, $C^{20} H^{24} N^2 O^2 \cdot H Cl \cdot 2 H^2 O$.

Chininum hydrochloricum.

Préparation. — On peut préparer le chlorhydrate de quinine en traitant 32 p. de sulfate, dissoutes dans l'eau, par 9 p. de chlorure barytique; il se précipite du sulfate barytique, et la solution renferme du chlorhydrate de quinine. On la concentre à une température très modérée, et on l'abandonne à la cristallisation. On obtient ordinairement le chlorhydrate de quinine en suspendant de la quinine pure dans 10—12 p. d'eau bouillante, puis en ajoutant de l'acide chlorhydrique dilué, jusqu'à neutralisation exacte; on filtre et on abandonne la solution à la cristallisation.

Propriétés. — Le chlorhydrate de quinine cristallise en longues aiguilles blanches, souvent agglomérées, inaltérables à l'air, mais qui s'effleurissent à l'air sec et chaud. A 100°, les cristaux abandonnent complètement leur eau de cristallisation. Le chlorhydrate de quinine se dissout dans 34 p. d'eau à 15°, dans 25 p. d'eau à 20°, et 2 p. d'eau à 100°, dans 3 p. d'alcool à 90 % et dans 9 p. de chloroforme. Sa solution possède une réaction neutre et une saveur très amère; elle n'est pas fluorescente; au contact de la lumière, le chlorhydrate de quinine peut prendre une coloration brune.

Essai. — Le chlorhydrate de quinine doit donner la réaction de la thalléioquine dans les mêmes conditions que le sulfate. Sa solution doit donner un précipité blanc avec la solution de nitrate d'argent; elle ne doit être modifiée ni par le chlorure barytique—absence d'acide sulfurique—, ni par l'acide sulfurique dilué—absence de chlorure barytique—. Le chlorhydrate de quinine ne doit pas laisser de résidu lorsqu'on le chauffe sur la lame de platine. Desséché à la température de 100° au bain-marie, il ne doit pas perdre plus de 9 % de son poids.

Pour constater l'absence des autres alcaloïdes du quinquina, on mélange 2 g. de chlorhydrate de quinine avec 1 g. de sulfate sodique et 20 g. d'eau, et l'on place le vase dans de l'eau que l'on maintient à la température de 15°. On agit un grand nombre de fois pendant $\frac{1}{2}$ heure. Après ce temps, on filtre, on recueille 5 c.c. de liquide filtré et l'on ajoute de l'ammoniaque à 10 % (0,960 pes. spéc.), jusqu'à ce que le précipité qui se forme soit redissous. On ne doit pas employer plus de 7 c.c. d'ammoniaque. (Voir ci-dessous : essai de Kerner.)

Le chlorhydrate de quinine s'est trouvé plusieurs fois dans le commerce, mélangé de chlorhydrate de morphine. Ce dernier sel serait décelé par la coloration rouge que prend le produit, lorsqu'on en traite 0,05 g. par 10 gouttes d'acide sulfurique et 1 goutte d'acide nitrique.

Usages. — Ils sont analogues à ceux du sulfate, 4 p. de chlorhydrate répondent à 4 $\frac{1}{2}$ p. de sulfate de quinine.

Sulfate de quinine : $(C^{20} H^{24} N^2 O^2)^2 \cdot H^2 SO^4 + 8 H^2 O$.

Sulfate neutre de quinine.

Chininum sulfuricum.

Préparation. — On choisit pour la préparation du sulfate de quinine, les écorces riches en quinine et pauvres en cinchonine; on les pulvérise et on les épuise par de l'eau froide acidulée d'acide sulfurique; ce dernier acide décompose les quinates et les quinotannates d'alcaloïdes renfermés dans l'écorce, en transformant les bases en sulfates solubles dans l'eau. Les liqueurs extractives sont additionnées d'un lait de chaux en excès qui précipite les alcaloïdes, les sels calciques des acides quinique, quinotannique et quinovique et des matières étrangères. Le précipité est lavé, exprimé, puis desséché lentement, mais complètement. On le fait bouillir plusieurs fois avec de l'alcool fort, on clarifie les liqueurs réunies et on les abandonne pendant un certain temps dans un endroit frais; une notable partie de la cinchonine, peu soluble dans l'alcool, cristallise. On la sépare du liquide alcoolique que l'on neutralise exactement par l'acide sulfurique, et que l'on soumet ensuite à la distillation pour en retirer l'alcool. Par le refroidissement, la plus grande partie du sulfate de quinine, peu soluble dans l'eau et dans l'alcool dilué, se sépare; les sulfates plus solubles des autres bases restent dans les eaux-mères, en même temps qu'un peu de sulfate de quinine. On purifie le sulfate obtenu en le dissolvant dans l'eau bouillante, en additionnant la solution de charbon animal et en la faisant cristalliser. On répète plusieurs fois les cristallisations. Les eaux-mères peuvent être précipitées par le carbonate sodique; la quinine qui se sépare est lavée, dissoute dans l'acide sulfurique et abandonnée à la cristallisation.

Propriétés. — Le sulfate de quinine cristallise en longues aiguilles flexibles, d'un éclat satiné, réunies en houppes lâches. Il est inodore, mais il possède une saveur amère très persistante. Il s'effleurit aisément à l'air, aussi est-il très difficile de conserver un sel à 8 mol. contenant 16,18 % d'eau et le sel du commerce ne renferme-t-il souvent que 15 % environ d'eau de cristallisation ($7 \frac{1}{2} H^2 O$). A l'air sec, ou dans l'exsiccateur, il perd 6 de ses mol. d'eau en laissant un sel à 2 mol. On obtient encore un sulfate de quinine de cette dernière composition, lorsqu'on fait cristalliser le sel effleuré de l'alcool concentré et bouillant. A 100°, le sulfate de quinine perd entièrement son eau de cristallisation; mais au contact de l'air humide, le sel déshydraté ne tarde pas à absorber 4,6 % d'eau, et à se transformer en sulfate à 2 mol. Par cristallisation du chloroforme bouillant, on peut obtenir un sel anhydre. A une température supérieure à 150°, le sulfate de quinine entre en fusion, puis, avec l'élévation de la température, il se colore en rouge et finit par dégager de belles vapeurs rouges. Au contact de la lumière, il ne tarde pas à se colorer en jaune, puis en brun. Le sulfate de quinine à 8 mol. se dissout dans environ 800 p. d'eau à 15°, dans 25 p. d'eau bouillante, dans 100 p. d'alcool à 90 % froid, et dans 6 p. du même alcool bouillant. A la température de 15°, il est presque insoluble dans l'éther et le chloroforme privé d'alcool; ses solutions sont neutres au papier réactif; sous l'influence d'une goutte d'acide sulfurique, elles prennent une fluorescence bleue.

Lorsqu'on chauffe à l'ébullition une solution de 8,1 p. de sulfate de quinine dans 192 p. d'acide acétique (à 1,042 pes. spéc.), 48 p. d'alcool à 0,837 pes. spéc. et 0,9 p. d'acide sulfurique concentré, et qu'on fait arriver par petites portions, 6 p. d'une solution alcoolique saturée d'iode (1:10), qu'on laisse enfin refroidir lentement la liqueur, il se sépare des cristaux de sulfate d'iodoquinine ou hérapathite: $4 C^{20}H^{24}N^2O^2 \cdot 3H^2SO^4 \cdot 2HI + 3H^2O$. Ces cristaux sont des tables rhombiques allongées, d'un vert olive pâle, à la lumière transmise, d'un beau vert métallique brillant à la lumière réfléchie, qui possèdent la propriété de polariser la lumière 5 fois plus fortement que la tourmaline. La hérapathite ne se dissout que dans 1000 p. d'eau bouillante, dans 800 p. d'alcool à 90 %, froid, dans 50 p. du même alcool bouillant, dans 750 p. d'acide acétique froid à 1,042 pes. spéc., dans 60 p. du même acide bouillant. À 100°, les cristaux de hérapathite prennent une coloration rouge brun, en perdant une partie de leur eau de cristallisation, mais replacés dans cet état à l'air humide, ils ne tardent pas à récupérer la totalité de leurs 3 mol. d'eau, et reprennent en même temps leur couleur primitive. La quinine est parfois dosée à l'état de hérapathite.

Essai. — L'identité du sulfate de quinine est constatée par les essais suivants: 1° Coloration verte de la thalléioquine lorsqu'on traite 0,1 g. de sulfate de quinine par 20 c.c. d'eau de chlore, puis par un excès d'ammoniaque.

2° Formation d'un précipité blanc lorsque l'on additionne la solution de chlorure barytique.

Le sulfate de quinine ne doit pas laisser de résidu lorsqu'on le chauffe sur la lame de platine. Lorsqu'on le dessèche à 100° jusqu'à pesanteur constante, il ne doit perdre que 16 % de son poids au maximum. L'acide sulfurique et l'acide nitrique concentrés dissolvent le sulfate de quinine sans se colorer — absence d'alcaloïdes étrangers, de salicine, de sucre, de gomme, etc. —. On traite 1 g. de sulfate de quinine par 10 g. d'un mélange de 2 vol. de chloroforme et de 1 vol. d'alcool absolu et l'on chauffe à 40—50°; la solution doit devenir limpide et rester telle après refroidissement — absence de sulfates alcalins, de sulfate magnésique, de phosphates, de salicine, de sucre, d'amidon etc. —. La solution alcoolique ou la solution aqueuse de sulfate de quinine ne doit pas se colorer en violet lorsqu'on l'additionne de quelques gouttes de chlorure ferrique — absence d'acide salicylique —.

Le sulfate de quinine du commerce renferme souvent des sulfates des autres alcaloïdes du quinquina. On les décèle par les procédés suivants :

Essai de Hesse. On emploie à cet essai un tube à réaction à parois épaisses, permettant la fermeture au bouchon, qui porte deux traits de repère, l'un indiquant un vol. de 5 c.c., l'autre un vol. de 6 c.c. (quinomètre). On agit fortement dans un large tube à réaction, 0,5 g. de sulfate de quinine avec 10 c.c. d'eau chauffée à 50—60°; on répète plusieurs fois l'agitation dans l'espace de 10 minutes, puis on laisse refroidir, on filtre et l'on reçoit, dans le quinomètre, 5 c.c. du liquide filtré que l'on additionne de 1 c.c. d'éther (à 0,720 pes. spéc.), de 5 gouttes d'ammoniaque à 10 % (0,960 pes. spéc.).

On ferme le quinomètre au moyen d'un bouchon, on l'agit quelques fois doucement, puis on l'abandonne au repos pendant 2 heures. Après ce temps, on examine à la loupe la zone de séparation de la couche d'eau et de la couche d'éther; on ne doit pas apercevoir de cristaux flottant sur la couche aqueuse. Un

sulfate de quinine qui donne dans cet essai un résultat négatif ne peut plus renfermer au maximum que 0,25 % de sulfate de cinchonine, 0,5 % de sulfate de quinine et 1 % de sulfate de cinchonidine. La présence de cristaux grenus à la limite des deux couches, indiquerait la cinchonine; des cristaux aciculaires, groupés concentriquement, seraient un indice de cinchonine ou de quinine. Si, après 2 heures, l'essai donne des résultats négatifs, on peut desserrer le bouchon de façon à vaporiser lentement l'éther; dans ces conditions, un contenu de 0,5 g. de cinchonidine est encore accusé par la formation de cristaux. Si le sulfate de quinine soumis à l'essai renfermait 0,5 g. de sulfate de cinchonine ou 1 % de sulfate de quinine, on verrait des cristaux se former immédiatement dans la couche étherée.

Essai de Kerner. On agite fortement 2 g. de sulfate de quinine avec 20 c.c. d'eau à la température de 15°; on laisse en contact pendant $\frac{1}{2}$ heure; après ce temps l'on filtre 5 c.c. du liquide dans une éprouvette graduée, et on y ajoute de l'ammoniaque à 10 %, jusqu'à ce que le précipité qui se manifeste d'abord soit redissous. Une addition de 7 c.c. d'ammoniaque doit suffire pour clarifier la liqueur. Si l'on devait en ajouter une quantité supérieure, le sulfate de quinine renfermerait plus de 1 % de sulfate de quinine, de cinchonidine et de cinchonine.

L'essai de Kerner et l'essai de Hesse sont basés sur les faits suivants :
1° Les sulfates de quinine, de cinchonidine et de cinchonine sont beaucoup plus solubles dans l'eau à la température de 15°, que celui de quinine, ainsi :

Le sulfate de quinine	est soluble dans	800 p. d'eau à 15°		
» quinine	»	110 p.	»	»
» cinchonidine	»	98 p.	»	»
» cinchonine	»	54 p.	»	»

Il en résulte que 10 c.c. d'eau à 15° ne peuvent dissoudre que 0,0125 g. de sulfate de quinine, tandis qu'ils dissolvent 0,09 g. de sulfate de quinine, 0,102 g. de sulfate de cinchonidine et 0,185 g. de sulfate de cinchonine; 2° Les alcaloïdes étrangers sont beaucoup moins solubles dans l'ammoniaque que la quinine. Ainsi 5 c.c. de solution de sulfate de quinine saturée à 15° donnent une solution limpide avec 7 c.c. d'ammoniaque à 10 %, tandis que, dans les mêmes conditions, la solution de sulfate de quinine réclame 77 c.c. d'ammoniaque; celle de sulfate de cinchonidine, 62,5 c.c. et celle de sulfate de cinchonine, plus de 1500 c.c. de la même ammoniaque.

Pour rendre cet essai plus sensible encore, Kerner l'a modifié de la façon suivante : On prend 5 g. du sulfate de quinine ayant donné un résultat négatif dans l'essai précédent, on les triture avec un peu d'eau, dans un petit mortier d'agate, de façon à former une bouillie épaisse que l'on étend d'eau jusqu'à ce que le mélange comporte 50 c.c. On laisse en contact, à froid, pendant 12—18 heures, en agitant de temps en temps, ensuite on filtre et l'on reçoit 5 c.c. de liquide filtré dans un tube gradué en fraction de $\frac{1}{10}$ de c.c. On fait alors arriver 3 c.c. d'ammoniaque concentrée (à 0,920 pes. spéc.) et l'on agite. Si la liqueur est limpide, le sulfate de quinine ne peut plus guère renfermer que des traces sans importance de quinine. Dans la plupart des cas, la liqueur est trouble; on ajoute de l'ammoniaque goutte à goutte, en retournant lentement le tube, jusqu'à ce qu'une dernière goutte éclaircisse le mélange; les additions d'ammoniaque doivent être séparées par un intervalle de 10 secondes au moins 0,288 c.c. ou, en arrondissant le chiffre, $\frac{3}{10}$ c.c. d'ammoniaque à 0,92 pes. spéc. répondent à 0,1 % de sulfate de cinchonidine. Si la quantité de ce dernier sel dépassait 1,5 %, l'essai donnerait des résultats inexacts, mais cette quantité de sulfate de cinchonidine serait décelée par le premier procédé de Kerner.

Le polarimètre peut aussi fournir des indications importantes relativement à la présence des alcaloïdes étrangers dans le sulfate de quinine. 0,5 g. de sulfate de quinine sont dissous dans 1 c.c. d'acide sulfurique et une quantité

d'eau suffisante pour que le volume total atteigne 50 c.c. La solution à 1 % ainsi préparée, introduite dans un tube de 22 centimètres, donne au polarimètre de Laurent (saccharimètre), une déviation de -22° (degrés saccharins). Suivant Byasson, la déviation est :

Pour le sulfate de quinine neutre	$-23,3^\circ$
» cinchonidine neutre	$-16,5^\circ$
» quinidine »	$+26,4^\circ$
» cinchonine	$-22,2^\circ$

Le sulfate de quinine du commerce montre généralement une déviation de -22° , rarement quelques dixièmes de degré en moins.

On a déjà rencontré du sulfate de quinine renfermant de la morphine et même de la strychnine; aussi est-il indispensable de soumettre le produit aux essais d'identité.

Usages.—Le sulfate de quinine est un tonique et un antipériodique puissant. Les doses toniques sont de 0,05—0,1—0,15 g. de deux à quatre fois par jour. On le donne comme antiphlogistique, dans les cas de fièvres, pour diminuer la température du corps; les doses sont alors de 1—1,25 g. en deux fois, le soir, à $\frac{1}{2}$ heure ou à $\frac{3}{4}$ d'heure d'intervalle. Comme antipériodique, dans les fièvres intermittentes, on le donne à doses assez fortes, continuées pendant plusieurs jours.

Sulfate acide de quinine, $C^{20} H^{24} N^2 O^2 \cdot H^2 S O^4 + 7 H^2 O$.

Chininum bisulfuricum.

On prépare ce sel en dissolvant 10 p. de sulfate neutre de quinine dans 50 p. d'eau à la température de 60° , à la faveur de 7 p. d'acide sulfurique dilué (1:5). On abandonne la liqueur à l'évaporation sur l'acide sulfurique; les cristaux sont recueillis, desséchés à la température ordinaire et à l'abri de l'air. On peut préparer *ex tempore*, 1 g. de sulfate acide de quinine (pour potions ou pilules), en traitant 0,8 g. de sulfate de quinine par 8 gouttes d'acide sulfurique dilué.

Propriétés.—Le sulfate acide de quinine se présente sous forme de prismes rhombiques, incolores, transparents, brillants; ou bien encore, en cristaux grumelleux, d'apparence analogue à celle du sucre en pain. Il s'effleurit déjà à la température de $20-30^\circ$. Dans l'exsiccateur, sur l'acide sulfurique, il perd 6 de ses molécules d'eau de cristallisation; la 7^{me} ne se dégage qu'à 100° . Le sulfate acide de quinine se dissout dans 11 p. d'eau à 15° , dans 8 p. d'eau à 22° et dans 32 p. d'alcool froid à 90% , en donnant une solution à fluorescence bleue, très amère, d'une saveur à peine acide. Comme tous les autres sels de quinine en solution acide, il se transforme en sel de quinicine lorsqu'on expose sa solution aqueuse aux rayons directs du soleil; il subit la même transformation, lorsqu'on le chauffe à une température de 135° . A une température supérieure, le sulfate acide de quinine se carbonne en dégageant des vapeurs d'un beau rouge.

Essai.—Le sulfate acide de quinine doit présenter les propriétés physiques et organoleptiques que nous avons énumérées ci-dessus. Il doit se dissoudre dans l'eau et dans l'alcool et ne doit pas se colorer lorsqu'on le traite par l'acide

sulfurique concentré ou par l'acide nitrique — absence d'alcaloïdes étrangers —; chauffé graduellement jusqu'à 100°, il ne doit pas perdre plus de 23 % de son poids. On recherche les autres alcaloïdes du quinquina, de la façon indiquée à l'article précédent, après avoir neutralisé par l'ammoniaque 2 g. de bisulfate en solution et après avoir évaporé la liqueur à siccité.

Usages. — On emploie le sulfate acide de quinine aux mêmes usages que le sulfate neutre. A cause de sa solubilité, il sert à la préparation des injections sous-cutanées.

Valérianate de quinine, $C^{20} H^{24} N^2 O^2 \cdot C^5 H^{10} O^2$.

Quininum valerianicum.

Préparation. — On peut préparer le valérianate de quinine, en neutralisant une solution alcoolique chauffée de quinine (3 p. de quinine : 10—15 p. d'alcool concentré) par de l'acide valérianique en très léger excès. On mélange ensuite la liqueur avec 2 fois son poids d'eau bouillante et on l'abandonne à l'évaporation, à une température qui ne doit pas dépasser 50°. Au-dessus de 50°, le sel se prend en une masse résinoïde. Le sel ainsi préparé renferme 1 mol. d'eau de cristallisation (Bonaparte). Il forme des octaédres réguliers ou des hexaédres. Wittstein a obtenu un valérianate de quinine cristallisé en tables rhombiques nacrées ou en aiguilles, qui renfermait 12 mol. d'eau de cristallisation, tandis que Stallmann a préparé un sel cristallisé en aiguilles, qui ne renfermait que $\frac{1}{2}$ mol. d'eau.

Propriétés. — Le valérianate de quinine cristallise en tables incolores, transparentes, brillantes, d'une odeur faible d'acide valérianique; il est soluble dans 110 p. d'eau froide, dans 40 p. d'eau bouillante, dans 6 p. d'alcool froid et dans 1 p. d'alcool chauffé. Il entre en fusion à 80°. A 100°, il perd une partie de son contenu en acide valérianique.

Essai. — Le valérianate de quinine doit brûler sur la lame de platine, sans laisser de résidu; il doit se dissoudre entièrement dans les quantités d'eau et d'alcool indiquées ci-dessus; il ne doit renfermer ni sulfate, ni chlorhydrate de quinine, ce que l'on reconnaît par le chlorure barytique et par le nitrate d'argent. Lorsqu'on arrose le sel d'acide sulfurique concentré, il doit rester incolore, ou ne doit se colorer que faiblement — substances organiques étrangères —; lorsqu'on ajoute ensuite quelques gouttes d'acide nitrique, il ne doit pas se manifester de coloration rouge — absence de morphine —. Pour rechercher les autres alcaloïdes du quinquina, on traite 2 g. de valérianate de quinine par 1 g. de sulfate sodique, de la façon indiquée à l'article chlorhydrate de morphine.

Usages. — Ils sont semblables à ceux des autres sels de quinine. La pharmacopée belge (1885) lui donne un contenu de 76,06 g. en quinine, ce qui correspondrait à un sel anhydre. Le sel à 1 mol. d'eau ne renferme que 75,2 g. de quinine.

Ferrocitrate de quinine.

Chininum ferrocitricum.

Préparation (pharm. german.). On ajoute 3 p. de limaille de fer porphyrisé à une solution de 6 p. d'acide citrique dans 500 p. d'eau; on fait digérer le

mélange pendant 48 heures en agitant souvent, et en chauffant à la température du bain-marie. On filtre alors la solution de citrate, on l'évapore au contact de l'air à une température modérée, jusqu'à consistance de sirop liquide. Après refroidissement, on ajoute 1 p. de quinine fraîchement précipitée (obtenue au moyen d'une solution de 1,3 p. de sulfate que l'on additionne d'un excès de soude). Lorsque la solution est complète, on étend la liqueur limpide sur des surfaces de verre ou de porcelaine que l'on expose à une température modérée.

Propriétés.— Le produit ainsi obtenu forme des lamelles brillantes, translucides, rouge brun, qui possèdent une saveur amère et styptique; il se dissout lentement dans l'eau, mais il y est soluble en toute proportion; il est peu soluble dans l'alcool. Le ferrocitrate de quinine n'est pas un composé bien défini; c'est un citrate ferroso-ferrique renfermant environ 10 % de quinine. Le fer se dissout dans l'acide citrique en donnant du citrate ferreux, qui, pendant l'évaporation, se transforme en citrate ferroso-ferrique plus soluble.

Essai.— Lorsqu'on traite 1 g. de produit dissous dans 4 p. d'eau, par un excès de soude caustique et qu'on agite 2 fois avec de l'éther, on doit obtenir, par évaporation de l'éther, un résidu de 0,09 g. de quinine. On doit conserver ce produit à l'abri de la lumière.

Usages.— Comme roborant et stomachique à la dose de 0,05—0,1—0,2 g., de 2 à 4 fois par jour, en pilules ou en solution dans du vin. Dans les cas de chlorose, les doses sont doublées.

Ethylsulfate de quinine : $C^{20}H^{24}N^2O^2.C^2H^5HSO^4$ (*Sulfovinat de quinine*). On l'obtient en traitant une solution de 38,5 g. de sulfovinat barytique, par une solution alcoolique de 100 g. de sulfate acide de quinine; on filtre et l'on évapore le liquide filtré à une température modérée. C'est une poudre cristalline blanche, soluble dans l'eau et l'alcool.

Ferrocyanhydrate de quinine : $C^{20}H^{24}N^2O^2.H^4Fe(CN)^6.3H^2O$. C'est une poudre cristalline d'un jaune orangé, peu soluble dans l'alcool, que l'on obtient en traitant une solution alcoolique de quinine par une solution alcoolique d'acide ferrocyanhydrique.

La pharmacopée belge de 1885 a conservé ce sel inutile, qu'elle prépare en chauffant 2 p. de sulfate de quinine avec 3 p. de ferrocyanure potassique et 12 p. d'eau, en lavant la masse précipitée et en la faisant cristalliser de l'alcool chauffé.

Chlorhydrate de quinine et d'urée, *Chininum hydrochloratum carbamidatum*. On l'obtient en chauffant modérément une solution de 39,65 p. de chlorhydrate de quinine dans 25 p. d'acide chlorhydrique à 1,07 pes. spéc., puis en ajoutant 6 p. d'urée; on abandonne la liqueur limpide à la cristallisation, dans un endroit frais. On recueille les cristaux, on les lave au moyen de très peu d'eau et on les sèche à la température ordinaire. Le chlorhydrate de quinine et d'urée cristallise en prismes incolores, qui se dissolvent dans 1 p. d'eau, et sont également solubles dans l'alcool. Le sel renferme 69 % de quinine. A cause de sa grande solubilité dans l'eau, il a été employé en injections sous-cutanées.

Benzoate de quinine : $C^{20}H^{24}N^2O^2.C^7H^6O^2$. Il est peu soluble dans l'eau; on l'obtient en neutralisant l'acide benzoïque par la quinine.

Salicylate de quinine : $C^{20}H^{24}N^2O^2.C^7H^6O^5 + H^2O$. On peut l'obtenir en chauffant à l'ébullition un mélange de 10 p. de sulfate de quinine avec 4 p. de salicylate sodique et 200 p. d'eau. On fait cristalliser par refroidissement;

on recueille les cristaux. on les lave avec un peu d'eau, puis on les redissout dans 50 fois leur poids d'alcool chauffé. Par le refroidissement, le sel cristallise en prismes brillants, qui se dissolvent dans 225 p. d'eau froide, 20 p. d'alcool, 120 p. d'éther; ils sont plus solubles dans le chloroforme. On peut aussi préparer le salicylate de quinine en traitant une solution de 10 p. de chlorhydrate de quinine par une solution de 4,4 p. de salicylate sodique. Le précipité qui se forme est redissous dans l'alcool, etc.

La solution du sel se colore en vert lorsqu'on la traite par l'eau de chlore, puis par l'ammoniaque; elle se colore en bleu violet par 1 goutte de solution de chlorure ferrique. Le salicylate de quinine ne doit pas se montrer jaunâtre ou rougeâtre. Il doit se dissoudre entièrement dans le chloroforme et ne doit pas se colorer par l'acide sulfurique concentré. Sa solution ne doit précipiter ni par la solution de chlorure barytique, ni par celle de nitrate d'argent—absence de sulfate et de chlorhydrate de quinine —.

Tannate de quinine.

Quininum tannicum.

La composition du précipité que l'on obtient en traitant par le tannin une solution de sel de quinine varie considérablement avec les quantités relatives employées de l'un et l'autre précipitant. Pour obtenir un produit uniforme, il est nécessaire d'employer toujours les mêmes quantités de tannin et de sel de quinine. On peut préparer le tannate de quinine en dissolvant 3 p. de sulfate de quinine dans 600 p. d'eau froide, à la faveur de 1 p. d'acide sulfurique dilué, puis en ajoutant, sous agitation, une solution de 9 p. de tannin dans 90 p. d'eau; on laisse déposer, on recueille le précipité qu'on lave à l'eau froide, puis que l'on sèche entre des feuilles de papier à filtrer, à une température qui ne doit pas dépasser 30 -40°.

Le codex français prépare le tannate de quinine en dissolvant de la quinine fraîchement précipitée dans de l'acide acétique à 50 %, puis en ajoutant à la liqueur froide une solution froide de tannin, jusqu'à ce que le précipité qui s'est d'abord formé soit redissous. Il ajoute ensuite du carbonate sodique jusqu'à neutralisation exacte.

La pharmacopée belge fait bouillir 100 p. de sulfate de quinine, avec 23 p. d'acétate potassique et 3200 p. d'eau; elle ajoute ensuite, en agitant, 213 g. d'acide tannique dissous dans 426 g. d'eau chaude. On laisse refroidir, on décante, on lave le précipité, on le sèche au-dessous de 60°.

Propriétés. — Le tannate de quinine est une poudre amorphe, jaunâtre, d'une odeur faible, d'une saveur un peu amère et astringente; il se dissout dans 800 p. d'eau froide, 30 p. d'eau bouillante, 50 p. d'alcool froid, 2—3 p. d'alcool bouillant. Il renferme de 20—25 % de quinine.

Essai. — On détermine le contenu en quinine en desséchant au bain-marie un mélange de 2 p. de tannate avec 4 p. de chaux vive et 20 p. d'eau. On extrait ensuite la masse sèche au moyen du chloroforme; par évaporation, ce dernier abandonne la quinine, que l'on dessèche à 100° et que l'on pèse.

Sulfophénate de quinine. On l'obtient en traitant une solution de sulfophénate barytique par une solution de sulfate de quinine. Il est soluble dans l'alcool, mais il est peu soluble dans l'eau.

Quinidine, $C^{20} H^{24} N^2 O^2$.

Conquinine, β -quinine, β -quinidine, pitayne, quinotine, cinchotine, quinoïdine cristallisée.

Quinidinum.

La quinidine a été obtenue en 1833 par Henry et Delondre, qui la prirent pour un hydrate de quinine. En 1848, van Heijningen la retira de la quinoïdine. Elle a été ultérieurement l'objet des recherches de Pasteur, de Kerner, de Hesse, etc.

La quinidine se rencontre dans différentes écorces de quinquina, notamment dans le *Cinchona Pitayensis*, dans le *C. amygdalifolia* et dans un quinquina de Java, cultivé sous le nom de *C. Calisaya*.

Préparation. — La quinidine existe dans les eaux-mères de la préparation du sulfate de quinine, d'où elle passe dans le produit dont nous parlerons ci-dessous sous le nom de quinoïdine. On peut la retirer avec avantage de la quinoïdine du commerce, en extrayant celle-ci à plusieurs reprises, par de l'éther, après pulvérisation. On distille l'éther, puis on dissout le résidu qu'il a abandonné, dans de l'acide sulfurique dilué; on filtre le liquide, on le neutralise exactement par l'ammoniaque, puis on l'additionne d'une solution de tartrate sodico-potassique, jusqu'à cessation de précipité. Le précipité se compose de tartrates de quinine et de cinchonidine; on le sépare par filtration, puis on décolore le liquide filtré par le charbon et on le traite par une solution diluée d'iodure potassique. On abandonne au repos pendant longtemps; il se précipite de l'iodhydrate de quinidine, pulvérulent, que l'on recueille, que l'on exprime et que l'on décompose par l'ammoniaque. La quinidine se précipite; on la dissout dans l'acide acétique, on la décolore de nouveau par le charbon animal et l'on en précipite une dernière fois l'alkaloïde par l'ammoniaque. La quinidine recueillie est cristallisée de l'alcool bouillant.

Propriétés. — La quinidine cristallise de l'alcool en prismes monocliniques, brillants, qui renferment $2 \frac{1}{2}$ mol. d'eau de cristallisation. A l'air libre, les cristaux deviennent opaques en perdant $\frac{1}{2}$ mol. d'eau; les 2 autres mol. ne s'échappent qu'à 120° . La quinidine cristallise de l'eau bouillante en paillettes qui ne renferment que $1 \frac{1}{2}$ mol. d'eau. Elle se dissout dans 2000 p. d'eau à 15° , dans 750 p. d'eau bouillante, dans 26 p. d'alcool froid, dans 4 p. d'alcool bouillant, dans 22 p. d'éther; elle est facilement soluble dans le chloroforme. Ses solutions possèdent une saveur très amère; elles deviennent fluorescentes, comme celles de la quinine, lorsqu'on les additionne d'un acide oxygéné. Les caractères chimiques de la quinidine se rapprochent de ceux de la quinine. Elle donne, comme cette dernière, la réaction de la thalléioquine; chauffée à 180° avec de la glycérine, elle se transforme également en quinicine; sous l'influence des oxydants, elle donne les mêmes produits de décomposition que la quinine. La quinidine doit être considérée comme une amine tertiaire.

La quinidine forme des sels neutres et des sels acides.

Sulfate neutre de quinidine: $(C^{20} H^{24} N^2 O^2)^2 H^2 SO^4 \cdot 2 H_2O$. Il cristallise en aiguilles allongées, nacrés, amères, facilement solubles dans 7 p.

d'eau bouillante, solubles dans 8 p. d'alcool et dans 20 p. de chloroforme. Il ne doit se colorer, ni par l'acide sulfurique concentré, ni par l'acide nitrique. Il doit se dissoudre dans 20 p. de chloroforme. Ses propriétés thérapeutiques sont semblables à celles du sulfate de quinine.

Chlorhydrate de quinidine : $C^{20}H^{24}N^2O^2.HCl \cdot 4H^2O$. Il cristallise en prismes brillants, facilement solubles dans l'eau bouillante, dans l'alcool et le chloroforme.

Essai du sulfate et du chlorhydrate de quinidine (d'après Hesse et de Vrij). — On dissout 0,5 g. du sel dans 40 c.c. d'eau, à la faveur d'une température de 60°, puis on ajoute à la liqueur 3 g. de tartrate sodico-potassique; il se forme un précipité, dans le cas où le produit renferme plus de 6 % de quinine ou de cinchonidine. On filtre après 1 heure de repos, puis on chauffe le liquide filtré et on le traite par 0,5 g. d'iodure potassique; toute la quinidine est précipitée à l'état d'iodure; on filtre après un nouveau repos d'une heure, et l'on ajoute au liquide filtré 1 goutte d'ammoniaque. Il se forme un précipité, s'il existe au moins 2 % de cinchonine.

On obtient encore des résultats plus rigoureux, en chauffant à 60°, 0,5 g. du sel de quinidine, avec 10 c.c. d'eau, puis en ajoutant 0,5 g. d'iodure potassique. On agite, on laisse refroidir, et l'on filtre après une heure de repos; on traite le liquide filtré par 1 ou 2 gouttes d'ammoniaque; un trouble indiquerait la présence de quinine, de cinchonine ou de cinchonidine.

Usages. — Les usages des sels de quinidine sont analogues à ceux du sulfate et du chlorhydrate de quinine.

Tannate de quinidine. C'est une poudre jaunâtre, amorphe, très semblable au tannate de quinine; il ne possède pas de saveur, et à ce titre, peut être administré facilement aux enfants.

Cinchonine, $C^{19}H^{22}N^2O$.

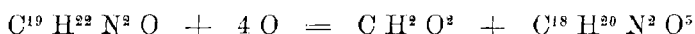
Cinchoninum.

La cinchonine existe dans les différents quinquinas et principalement dans les variétés grises.

Préparation. — On l'obtient comme produit accessoire de la préparation du sulfate de quinine. Lorsque l'écorce mise en œuvre est riche en cinchonine, une partie de cette dernière base cristallise de l'alcool bouillant, par lequel on a repris les alcaloïdes bruts, isolés par la chaux (voir page 957). Toutefois, la plus grande partie de la cinchonine reste à l'état de sulfate dans les eaux-mères de la préparation du sulfate de quinine. Pour l'en retirer, on traite ces dernières par une solution concentrée de tartrate sodico-potassique, qui précipite la cinchonidine à l'état de tartrate; on filtre, on traite le liquide filtré par la solution d'hydrate sodique, qui en sépare la cinchonine et la quinidine, à l'état impur. On recueille le précipité résinoïde qui s'est formé, on le lave avec de l'eau et on le dissout dans la plus petite quantité possible d'alcool bouillant. Par refroidissement, l'alcool abandonne des cristaux de cinchonine, tandis que la quinidine, plus soluble, reste dans la solution-mère. Lorsque cette dernière base existe en quantité notable, il est préférable de la précipiter par l'iodure potassique, du liquide filtré que l'on a séparé du tartrate de cinchonidine. Après avoir séparé l'iodure de quinidine, on précipite par la soude caustique la cinchonine restée en solution. On purifie la cinchonine en la transformant en sulfate, que l'on fait cristalliser de l'eau bouillante, puis que l'on décompose par l'ammoniaque. Enfin, on fait cristalliser la cinchonine de l'alcool bouillant.

Propriétés. — La cinchonine se présente sous la forme de prismes incolores, transparents, ou sous celle d'aiguilles. Elle entre en fusion vers 250°, en se décomposant partiellement, mais on peut la sublimer dans un courant d'hydrogène, sans qu'elle se décompose. Elle possède une réaction alcaline et une saveur amère prononcée. La cinchonine se dissout dans 3670 p. d'eau à 20°, dans 100 p. d'alcool à 90 %, dans 371 p. d'éther et dans 280 p. de chloroforme. Elle est presque insoluble dans l'essence de pétrole, ainsi que dans l'ammoniaque et dans les hydrates alcalins. Les solutions de cinchonine dans les acides oxygénés ne sont pas fluorescentes; elles ne donnent pas la réaction de la thalléioquine. On ne connaît pas jusqu'à présent de réaction caractéristique de la cinchonine. Lorsqu'on chauffe cet alcaloïde à 180°, dans la glycérine, il se transforme en une base isomère, la cinchonidine. Les acides sulfurique et nitrique concentrés dissolvent la cinchonine sans se colorer; l'acide sulfurique fumant la transforme en acide sulfocinchonique : $C^{38}H^{11}N^1O^2.SO^5$. L'acide nitrique, à l'ébullition, la décompose en acide cinchoninique : $C^9H^6N.COOH$ (acide α -monocarboquinolique), en acides di- et tricarboquinoliques et en acide quinolique : $C^9H^6N^2O^1$, etc. Ce dernier acide forme des cristaux incolores, presque insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, que les alcalis et l'ammoniaque colorent en rouge carmin intense.

Lorsqu'on oxyde avec précaution la cinchonine par le permanganate potassique, elle se transforme en cinchoténine : $C^{18}H^{20}N^2O^5$, et en acide formique :



La cinchoténine cristallise avec 3 mol. d'eau et forme avec les chlorures d'or et de platine, des chlorures doubles cristallisables.

Chauffée avec une solution de nitrite potassique dans l'acide sulfurique, la cinchonine se transforme en oxycinchonine : $C^{19}H^{22}N^2O^2$. Le chlore et le brome transforment la cinchonine en produits de substitution dichlorés et dibromés; les iodures de méthyle et d'éthyle, en iodure de méthylcinchonine et en iodure d'éthylcinchonine; ces derniers composés, traités par l'oxyde d'argent humide, donnent les hydrates de méthyl- et d'éthylcinchonine. Ces réactions font de la cinchonine une amine tertiaire.

Lorsqu'on la chauffe avec de l'hydrate potassique, la cinchonine donne de la méthylamine, de la quinoline, de la lépidine, de la cryptidine, de la tétrahydroquinoline : $C^9H^{11}N$, et des bases pyridiques : pyridine, lutidine, parvoline, etc. Il résulte de ce mode de décomposition que la cinchonine renferme probablement un noyau pyridique et un noyau quinolique.

Usages. — La cinchonine sert à la préparation des sels de cinchonine.

Sulfate de cinchonine, $(C^{19}H^{22}N^2O)^2H^2SO^4 + 2H^2O$.

Cinchoninum sulfuricum.

On prépare le sulfate de cinchonine en neutralisant l'acide sulfurique dilué (1 : 20) et chaud par de la cinchonine pulvérisée. Il forme des prismes monocliniques, durs, transparents, brillants, dont la réaction est faiblement alcaline. À 100°, il perd son eau de cristallisation en acquérant la propriété de luire dans l'obscurité. Il se dissout dans 65 p. d'eau à 13°, dans 14 p. d'eau bouillante, dans 6 p. d'alcool à 90 % à la température de 15°, dans 2 p. d'alcool bouillant, dans 60 p. de chloroforme à 15°; il est presque insoluble dans l'éther; il forme aisément avec l'eau des solutions sursaturées.

Essai. — Le sulfate de cinchonine doit se dissoudre dans 60 p. de chloroforme à 15° et dans 22—23 p. de chloroforme à 62°. Le sulfate de cinchonidine ne se dissout que dans 1000 p. de chloroforme. La solution aqueuse de sulfate de cinchonine, saturée à froid, ne doit pas montrer de fluorescence lorsqu'on l'additionne d'acide sulfurique dilué — absence de sulfates de quinine et de quinidine —; cette même solution ne doit être précipitée ni par la solution concentrée de tartrate sodico-potassique — absence de sulfate de cinchonidine —, ni par la solution d'iode potassique — absence de sulfate de quinidine —.

Sulfate acide de cinchonine : $C^{19}H^{22}N^2O.H^2SO^4 + 4H^2O$. Il forme de petits octaèdres rhombiques, qui se dissolvent dans moins de $\frac{1}{2}$ p. d'eau à la température ordinaire. On l'obtient en évaporant à pellicule une solution dans l'acide sulfurique de sulfate neutre de cinchonine.

Chlorhydrate de cinchonine : $C^{19}H^{22}N^2O.HCl + 2H^2O$. Il forme des aiguilles cristallines inaltérables à l'air, qui se dissolvent dans 24 p. d'eau à 10°, dans 1 p. d'alcool à 90 %, dans 25 p. de chloroforme et dans 275 p. d'éther.

Usages. — Les sels de cinchonine ont été employés aux mêmes usages médicaux que les sels de quinine. Associé à l'oxyde de fer, le sulfate de cinchonine paraît être tonique et roborant. De fortes doses de sels de cinchonine (0,8—1,5 g.) seraient accompagnées d'effets accessoires désagréables.

Cinchonidine, $C^{19}H^{22}N^2O$.

α -quinidine, cinchovatine.

Cinchonidinum.

La cinchonidine, retirée en 1847, par Winkler, de l'écorce du *Cinchona Tucujensis*, et par Leers, du *Cinchona lancifolia*, fut confondue par ces auteurs avec la quinidine. C'est Pasteur qui distingua les deux alcaloïdes l'un de l'autre et donna à la cinchonidine le nom qu'elle porte aujourd'hui. Cet alcaloïde accompagne la quinine, dans la plupart des écorces de quinquina du commerce.

Préparation. — On obtient la cinchonidine comme produit accessoire de la préparation de la cinchonine. On dissout dans l'acide chlorhydrique le tartrate brut de cinchonidine obtenu (voir p. 965), puis on sature la solution par l'ammoniaque; on recueille le précipité, on le lave, on le dessèche et on le traite par l'éther, jusqu'à ce que le résidu ne donne plus la réaction de la thaléioquine. On transforme ensuite la cinchonidine en un chlorure que l'on

purifie par des cristallisations successives, puis que l'on décompose par l'ammoniaque. On fait alors cristalliser l'alcaloïde d'une solution alcoolique très diluée.

Propriétés. — La cinchonidine cristallise en prismes brillants, ou en paillettes incolores, qui entrent en fusion vers 200° et se dissolvent difficilement dans l'eau. La cinchonidine est soluble dans environ 20 p. d'alcool à 90 %; elle est très peu soluble dans l'éther; elle se dissout bien dans le chloroforme. Sa solution sulfurique n'est pas fluorescente; elle ne donne pas la réaction de la thalléioquine. Lorsqu'on la chauffe à 180°, avec la glycérine, la cinchonidine donne, de même que la cinchonine, de la cinchonidine. Par oxydation au moyen du permanganate potassique, elle se transforme en cinchoténidine: $C^{18}H^{20}N^2O^3$, et en acide formique; lorsqu'on la fait bouillir avec un excès de permanganate, elle donne des acides tricarbopyridiques; l'anhydride chromique la transforme en acide cinchoninique.

La cinchonidine forme avec les acides des sels neutres, des sels acides et des sels suracides.

Sulfate de cinchonidine. Il cristallise d'une solution aqueuse diluée, avec 6 mol. d'eau: $(C^{20}H^{24}N^2O)^2H^2SO^4 \cdot 6H^2O$, en aiguilles fines, efflorescentes à l'air; d'une solution aqueuse concentrée, avec 3 mol.: $(C^{20}H^{24}N^2O)^2H^2SO^4 \cdot 3H^2O$; il forme alors des prismes durs; il cristallise d'une solution alcoolique avec 2 mol. d'eau.

Le sulfate de cinchonidine se dissout dans environ 100 p. d'eau froide, 4 p. d'eau bouillante, 70 p. d'alcool. Il est peu soluble dans le chloroforme et donne, avec ce dissolvant, une masse gélatineuse. A 100°, il perd son eau de cristallisation. Il brûle sans laisser de résidu. Sa solution n'est pas fluorescente et ne donne pas la réaction de la thalléioquine; elle est précipitée par le tartrate sodico-potassique.

Essai. — 1 g. du sel doit donner une solution limpide, lorsqu'on l'agite avec 7 c.c. d'un mélange de 2 vol. de chloroforme et de 1 vol. d'alcool à 97 %. Pour rechercher les sulfates de quinidine et de cinchonine, on fait digérer 0,5 g. du sel avec 20 c.c. d'eau à 60°; on ajoute 1,5 g. de tartrate sodico-potassique, et, après un repos d'une heure, on filtre, pour séparer le tartrate de cinchonidine qui s'est précipité; on additionne le liquide filtré d'une goutte d'ammoniaque. En présence de sulfate de quinidine ou de cinchonine, il se produit un trouble blanc. Si l'on veut déterminer l'alcaloïde auquel ce trouble est dû, on ajoute à 20 c.c. du liquide filtré, séparé du tartrate de cinchonidine, 0,5 g. d'iode potassique: un trouble ou un précipité indiquerait la présence de quinidine. Après une heure, on filtre et l'on ajoute au liquide filtré 1 goutte d'ammoniaque: un trouble serait dû à de la cinchonine (Hesse).

Sulfate acide de cinchonidine: $C^{19}H^{22}N^2O \cdot H^2SO^4 + 5H^2O$. Il cristallise en longs prismes striés, incolores, efflorescents à l'air, facilement solubles dans l'eau et l'alcool, et qui dégagent une lumière violette, lorsqu'on les pulvérise à l'obscurité.

Chlorhydrate de cinchonidine: $C^{19}H^{22}N^2O \cdot HCl + H^2O$. Il cristallise en pyramides monocliniques doubles, ou en cristaux aciculaires semblables à de l'asbeste. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et le chloroforme, mais il est peu soluble dans l'éther.

Suivant Hager, l'action des sels de cinchonidine serait à l'action des sels de quinine, comme 75 : 100; et 1,33 de sulfate de cinchonidine produirait le même

effet antipyrétique que 1 g. de sulfate de quinine; enfin les effets accessoires de la cinchonidine seraient moins désagréables que ceux de la quinine.

Tartrate de cinchonidine : $2 C^{19} H^{22} N^2 O. C^4 H^6 O^6 + 2 H^2 O$. Il n'est soluble que dans 1265 p. d'eau à 10°; il est presque entièrement insoluble dans une solution de tartrate sodico-potassique.

Salicylate de cinchonidine : $C^{19} H^{22} N^2 O. C^7 H^6 O^5$. Il cristallise en aiguilles incolores; il est peu soluble dans l'eau.

Tannate de cinchonidine. Il est analogue au tannate de quinine et se prépare comme ce dernier.

Le tableau suivant, emprunté à Kerner, indique les caractères principaux des quatre alcaloïdes les plus importants du quinquina :

Déviant le plan de polarisation vers la gauche; formant des tartrates difficilement solubles dans l'eau.

<p>Alcaloïdes isomères de la formule : $C^{20} H^{24} N^2 O^2 + x H^2 O$.</p> <p>—</p> <p>Leurs solutions dans les acides oxygénés possèdent une fluorescence bleue. Les solutions de leurs sels donnent avec l'eau de chlore et l'ammoniaque une coloration verte caractéristique.</p> <p>Les alcaloïdes libres forment des hydrates cristallins qui s'effleurissent aisément à l'air sec.</p>	<p>QUININE</p> <p>Facilement soluble dans l'éther. La plupart de ses sels sont beaucoup moins solubles que les sels correspondants des autres alcaloïdes.</p> <p>Elle forme une hérapathite, caractéristique, difficilement soluble dans l'alcool.</p>	<p>CINCHONIDINE</p> <p>Très difficilement soluble dans l'éther; son chlorhydrate forme de gros cristaux transparents. Elle forme plusieurs sulfates qui renferment des quantités différentes d'eau de cristallisation.</p>	<p>Alcaloïdes isomères de la formule : $C^{19} H^{22} N^2 O$.</p> <p>—</p> <p>Leurs solutions dans les acides oxygénés ne sont pas fluorescentes. Elles ne donnent pas de coloration avec l'eau de chlore et l'ammoniaque. Les alcaloïdes libres cristallisent sans eau, et par conséquent ne s'effleurissent pas à l'air sec.</p>
	<p>QUINIDINE</p> <p>Difficilement soluble dans l'éther. Elle forme un iodhydrate difficilement soluble dans l'eau et dans l'alcool.</p>	<p>CINCHONINE</p> <p>Le plus difficilement soluble dans l'éther. Elle n'est pas précipitée de sa solution assez diluée par l'iodure potassique. Son iodure est faiblement soluble dans l'alcool.</p>	

Déviant le plan de polarisation vers la droite. Tartrates relativement solubles dans l'eau.

Quinamine : $C^{19} H^{24} N^2 O^2$. Elle se rencontre dans l'écorce de différents *Cinchona* : *C. Calisaya*, *C. succirubra*, *C. nitida*, etc.; il forme des cristaux aciculaires allongés, anhydres, fondant à 172°. La quinamine se dissout dans 1500 p. d'eau à la température ordinaire, dans 32 p. d'éther et dans 100 p. environ d'alcool; elle est très soluble à chaud dans l'alcool fort, dans le benzol et dans l'essence de pétrole; elle ne donne pas de thalléioquine; ses solutions acides ne sont pas fluorescentes. Par une longue ébullition avec l'acide sulfurique dilué, elle se transforme en quinamidine amorphe : $C^{19} H^{24} N^2 O^2$.

Conquinamine : $C^{19} H^{24} H^2 O^2$. Elle accompagne la quinamine dans le *Cinchona succirubra* et le *C. rosulenta*. Elle est très analogue à l'alcaloïde précédent.

Paricine : $C^{16} H^{18} N^2 O$. Elle existe dans l'écorce du *Cinchona succirubra*. C'est une poudre amorphe, jaunâtre pâle, qui se dissout bien dans l'éther, lorsqu'elle est fraîchement préparée; à la longue, elle perd cette solubilité.

Cusconine : $C^{25}H^{26}N^2O^4 + 2H^2O$. On la rencontre dans l'écorce de quinquina de Cusco. Elle se présente sous forme de paillettes blanches, mates, entrant en fusion à 110° , qui se dissolvent dans 35 p. d'éther et sont plus solubles encore dans l'alcool et le chloroforme; son sulfate est gélatineux, nullement cristallin. L'acide sulfurique concentré la dissout en se colorant en jaune verdâtre; l'acide nitrique, en se colorant en vert foncé. Lorsqu'on ajoute une petite quantité de cusconine à une solution légèrement chauffée de molybdate ammonique dans l'acide sulfurique concentré, la liqueur prend une coloration bleu intense.

Aricine : $C^{25}H^{26}N^2O^4$. Elle existe également dans l'écorce de Cusco; elle forme des prismes brillants, qui entrent en fusion à 188° , qui sont insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, mais solubles dans le chloroforme. Les sels de cet alcaloïde, notamment l'acétate et l'oxalate acide, sont peu solubles. L'aricine donne les mêmes colorations que la cusconine avec les acides sulfurique et nitrique, ainsi qu'avec l'acide molybdique en solution sulfurique.

Cusconidine. Elle existe également dans l'écorce de Cusco; elle est amorphe, plus ou moins résinoïde.

La cuscamine et la cuscamidine se rencontrent dans l'écorce du *Cinchona Pelletieriana*; elles sont l'une et l'autre cristallisées.

Javanine. Elle existe dans le *Cinchona Calisaya*, var. *Javanica*; elle est cristallisée; l'acide sulfurique dilué la dissout en se colorant en jaune intense.

Les eaux-mères de la préparation de la cinchonidine renferment la cinchamidine : $C^{19}H^{21}N^2O$. Les eaux-mères de la préparation de la quinine contiennent l'hydroquinine : $C^{20}H^{26}N^2O^2$. L'hydroquinidine existe dans les eaux-mères de la quinoïdine.

Cincholine. Elle a été rencontrée par Hesse dans les eaux-mères du sulfate de quinine. C'est un liquide oléagineux, jaunâtre, très alcalin, d'une odeur particulière, plus léger que l'eau, qui distille aisément avec la vapeur d'eau.

Quinoïdine.

Quinoïdine.

Chinoïdinum, chinoïdinum.

Le nom de quinoïdine a été donné par Sertürner, en 1828, à un alcaloïde amorphe qu'il avait retiré du *Cinchona Calisaya*. On désigne aujourd'hui sous ce nom et sous celui de quinoïdine, une masse brune, résinoïde, que l'on retire des dernières eaux-mères de la préparation de la quinine et qui se compose essentiellement d'un mélange des bases amorphes du quinquina.

Préparation. — Après avoir retiré les quatre alcaloïdes principaux, dans la préparation du sulfate de quinine, on sépare les alcaloïdes qui existent encore dans la liqueur brune. en diluant cette dernière et en la traitant par un excès d'hydrate sodique; il se forme un précipité résinoïde que l'on malaxe dans l'eau bouillante, afin de le débarrasser des matières colorantes et des substances solubles dans l'eau. La quinoïdine ainsi obtenue peut être purifiée par solution dans l'acide chlorhydrique dilué, par filtration et par une nouvelle précipitation au moyen de la soude caustique. Le précipité est recueilli, fondu à une douce chaleur et façonné en plaques ou en bâtons.

De Vrij purifie plus complètement la quinoïdine de la façon suivante : 324 p. de quinoïdine du commerce sont dissoutes dans 1620 p. d'eau acidulée de 50 p. d'acide sulfurique; on chauffe la liqueur, puis on la rend faiblement alcaline par

l'hydrate sodique, et on la traite par une solution concentrée d'hyposulfite sodique (4—6 p. pour 3 p. de quinoïdine). Il se forme un dépôt résinoïde que l'on sépare, qu'on lave à l'eau bouillante, puis que l'on rejette. Les eaux de lavage jointes au liquide primitif, sont traitées par un excès d'hydrate sodique, qui en précipite une masse jaunâtre résinoïde qu'on lave et que l'on dessèche au bain-marie. La quinoïdine ainsi obtenue sert généralement à la préparation du produit connu sous le nom de sulfate de quinoïdine.

Propriétés. — La quinoïdine forme une masse brune ou brun noir, résinoïde, cassante, à cassure conchoïde, qui s'électrise par le frottement et se ramollit par la chaleur. Elle est insoluble dans l'eau froide, mais elle se dissout complètement dans l'alcool, le chloroforme et les acides dilués. Lorsqu'on traite la solution alcoolique, ou la solution chlorhydrique, de quinoïdine par le chlore et l'ammoniaque, elle se colore en vert foncé. La quinoïdine donne avec l'iode et l'acide sulfurique une combinaison analogue à la hérapathite, mais qui se dissout aisément dans l'alcool froid; cette solution alcoolique ajoutée à une solution diluée de sulfate acide de quinine, en précipite la hérapathite de la quinine.

La quinoïdine du commerce actuel ne renferme plus guère que les bases amorphes du quinquina, les procédés perfectionnés de préparation permettant l'extraction complète, pour ainsi dire, des alcaloïdes cristallisés. D'après Hesse, la quinoïdine se composerait, en grande partie, d'un mélange de diconquinine et de dicinchonine; elle renfermerait en outre des quantités variables de quinicine, de cinchonine et de produits amorphes, formés pendant la préparation, par la décomposition de la quinine, de la quinidine, de la cinchonine et de la cinchonidine.

Essai. — La quinoïdine doit se dissoudre entièrement dans l'alcool à 70 % et dans le chloroforme; triturée avec de l'eau bouillante, elle fournit une liqueur filtrée incolore, qui se trouble sans se colorer, lorsqu'on l'additionne de soude caustique, — absence d'aloès, etc. — Après incinération, la quinoïdine ne doit pas laisser plus de 0,5—0,7 % de cendres. La quinoïdine désignée dans la droguerie sous le nom de *purissimum*, ne laisse qu'au plus 0,3 % de cendres. La quinoïdine (1 g.) traitée par l'acide sulfurique dilué (2—3 c.c.) et modérément chauffée, donne une solution qui paraît limpide, lorsqu'on l'additionne d'environ 100 c.c. d'eau.

Usages. — La quinoïdine est fébrifuge, et, à petites doses, stomacique, mais elle n'est pas tonique et roborante comme la quinine. Dose : 0,2—0,5—1,0 g., de 2 à 4 fois par jour.

Sulfate de quinoïdine. On l'obtient en neutralisant par la quinoïdine pulvérisée, l'acide sulfurique dilué et chauffé. On évapore ensuite la liqueur à siccité. Le résidu pulvérisé est d'un jaune brun, il se dissout entièrement dans l'eau en lui communiquant une réaction légèrement acide.

Citrate de quinoïdine (*Chinoïdinum citricum*). On l'obtient en saturant par la quinoïdine une solution chauffée de 15 p. d'acide citrique dans 100 p. d'eau; on abandonne pendant quelque temps à la digestion, on filtre et l'on évapore à siccité; on obtient un produit jaune brun, amorphe, soluble dans l'eau.

L'écorce du *Remijia pedunculata*, connue depuis quelques années dans le commerce sous le nom de *China cuprea*, renferme les mêmes alcaloïdes que les écorces véritables de quinquina. Elle contient jusque 2 % de quinine, mais pas de cinchonine, de sorte qu'elle se recommande particulièrement pour la préparation du sulfate de quinine. L'écorce de la même plante renferme aussi l'homoquinine : $C^{19}H^{22}N^2O^2$, alcaloïde dont la solution sulfurique est fluorescente et qui donne la réaction de la thalléioquine. L'homoquinine peut cristalliser avec 1 ou avec 2 molécules d'eau; elle entre en fusion à 177°; elle se dissout facilement dans l'alcool et le chloroforme, difficilement dans l'éther. Elle est lévogyre à un plus haut degré que la quinine. L'écorce de *China cuprea* renferme aussi un tannin particulier, analogue à l'acide caféannique et qui peut fournir comme ce dernier de l'acide caféique.

L'écorce du *Remijia Purdieana* ou faux *China cuprea* renferme entre autres alcaloïdes la cinchonamine : $C^{19}H^{24}N^2O$ (Arnaud). La cinchonamine cristallise en prismes brillants, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther. Elle entre en fusion à 184—185° (Hesse); elle ne donne pas de réaction par le chlorure ferrique, ni par le chlore et l'ammoniaque. La plupart des sels de la cinchonamine sont peu solubles dans l'eau, surtout en présence d'un excès d'acide. Arnaud et Padé emploient la cinchonamine à la précipitation et au dosage de l'acide nitrique. 100 p. d'eau à 15° ne dissolvent que 0,2 p. de nitrate de cinchonamine. Pour déceler qualitativement un nitrate, il suffit d'ajouter à la solution qui le renferme une solution de chlorhydrate de cinchonamine. Pour doser l'acide nitrique, on neutralise par la soude ou par l'acide sulfurique la solution qui le renferme, on précipite les chlorures qu'elle peut renfermer par le sulfate argentique, puis l'excès du sel d'argent par le phosphate sodique. On filtre, on évapore, on filtre de nouveau, on acidule légèrement la liqueur par l'acide acétique, on la chauffe à l'ébullition, puis on la traite par une solution chaude de sulfate de cinchonamine. On abandonne au repos, pendant 12 heures, dans un endroit frais, on filtre, on lave d'abord avec une solution de nitrate de cinchonamine saturée à la température du même endroit, finalement avec très peu d'eau froide; on dessèche ensuite à 100°. Le nitrate de cinchonamine est anhydre; il a pour formule : $C^{19}H^{24}N^2O.HNO^3$; 359 p. de ce nitrate correspondent à 54 p. d'anhydride : N^2O^3 , ou à 63 p. d'acide nitrique : HNO^3 .

Suivant Laborde, la cinchonamine est très toxique.

L'écorce du *Remijia Purdieana* renferme encore, suivant Hesse, la conchonicine : $C^{23}H^{26}N^2O^4.H^2O$, cristallisée, entrant en fusion, hydratée à 144°, et anhydre vers 206—208°; la chairamine : $C^{22}H^{26}N^2O^4.H^2O$, cristalline, qui entre en fusion, hydratée vers 140°, anhydre vers 233°; la conchairamine : $C^{22}H^{26}N^2O^4$; la chairamidine : $C^{22}H^{26}N^2O^4$; enfin, la conchairamidine : $C^{22}H^{26}N^2O^4$.

Emétine, $C^{15}H^{22}NO^2$ (?).

Emetinum.

L'émétine (de ἐμέω, vomir) a été préparée, à l'état impur, en 1817, par Pelletier et Magendie; elle a été étudiée ultérieurement par Dumas, Lefort, Würtz, Glénard et Podwyssotzki. Ces différents auteurs ont assigné à l'émétine des formules différentes; celle que nous donnons ci-dessus est la formule de Glénard.

L'émétine est le principe actif que contiennent les racines des différents ipécacuanhas du commerce; elle existe dans le *Cephaelis Ipecacuanha*, dans le *Richardsonia scabra*, dans le *Psychotria emetica*, ainsi que dans certaines Violariées, *Viola emetica*, *V. Ipecacuanha*, etc.

Préparation. — Podwyssotzki prépare l'émétine de la façon suivante : la racine d'ipécacuanha, pulvérisée, est épuisée soigneusement par l'éther, qui lui enlève de l'huile grasse, une substance cireuse et des matières colorantes, entre autres, une matière colorante particulière, l'érythrocéphaléine, que les alcalis colorent en rouge pourpre. La poudre d'ipécacuanha est desséchée et traitée plusieurs fois par de l'alcool à 85 %, modérément chauffé; on réunit les liqueurs alcooliques, on les évapore à consistance sirupeuse; on y ajoute du chlorure ferrique (10—13 % du poids de la racine employée) dissous dans un peu d'eau, puis immédiatement après, du carbonate sodique pulvérisé, de façon à donner à la liqueur une réaction fortement alcaline; on épuise alors la masse épaisse obtenue par l'essence de pétrole chauffée. Ce dissolvant enlève l'émétine qui, après un repos de 12 heures dans un endroit frais, se sépare en grande partie sous forme de poudre blanche; une insufflation d'air dans le liquide favorise la précipitation de l'émétine. Lorsqu'on évapore à siccité l'essence de pétrole, on obtient une émétine plus ou moins colorée. Rendement d'un bon ipécacuanha : $\frac{3}{4}$ —1 % d'émétine blanche.

On peut encore obtenir l'émétine de la façon suivante (Glénard) : On épuise par l'éther dans un extracteur, tel que celui de Soxhlet, un mélange de racine d'ipécacuanha et de chaux en poudre, puis on agite la liqueur étherée avec de l'eau acidulée, qui lui enlève l'alcaloïde; on sépare la solution du sel d'alcaloïde et on la traite par un excès d'ammoniaque. Lorsqu'on emploie l'acide chlorhydrique pour fixer l'alcaloïde, ce dernier n'est pas entièrement précipité par l'ammoniaque, mais il suffit d'évaporer la solution pour obtenir une masse cristalline, composée d'aiguilles de chlorhydrate d'émétine. Après une nouvelle cristallisation, ce chlorhydrate peut être considéré comme pur.

Propriétés. — L'émétine cristallise de sa solution dans l'éther ou l'alcool, en paillettes blanches, agglomérées; obtenue par évaporation rapide, elle forme une poudre blanche, ténue; elle se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfide carbonique, l'éther acétique; elle est peu soluble dans l'eau (1 : 1000), le benzol et l'essence de pétrole. Elle possède une saveur amère, astringente; elle entre en fusion à 62—65° (Podwyssotzki) et se dissout dans l'acide sulfurique sans le colorer. Lorsqu'on ajoute à une petite quantité d'émétine une solution saturée, fraîchement préparée, de phosphomolybdate sodique dans l'acide sulfurique concentré, on obtient une liqueur brune, dont la couleur passe au bleu indigo foncé, lorsqu'on ajoute, sans tarder, une goutte d'acide chlorhydrique concentré. Les réactifs généraux des alcaloïdes précipitent les solutions diluées d'émétine; les sels que forme cette base ne sont guère cristallisables.

L'émétine a été autrefois employée comme vomitif, à la dose de 0,004—0,01 g., et comme expectorant, à la dose de 0,001—0,002 g. Sa dose maxima peut être fixée à 0,015 g.

Aspidospermine, C²⁹H⁵⁰N²O².

On la rencontre dans l'écorce de Quebracho, fournie par une Apocynée de la République Argentine, l'*Aspidosperma Quebracho*. On l'obtient en extrayant l'écorce de l'arbre, grossièrement pulvérisée, par une solution aqueuse d'acide sulfurique (2 : 100); les liqueurs colorées en brun sont traitées par un léger

excès d'acétate de plomb en solution, filtrées, débarrassées par le sulfide hydrique de l'excès de plomb qu'elles renferment, puis évaporées et additionnées de carbonate sodique solide, jusqu'à réaction alcaline. Il se forme un précipité que l'on recueille, qu'on lave au moyen d'un peu d'eau froide, que l'on dessèche, et que l'on fait bouillir avec de l'alcool fort.

La liqueur alcoolique est décolorée par le charbon animal, puis on la filtre et on la soumet à la distillation pour en retirer l'alcool. Le résidu, additionné de 1 vol. d'eau, est abandonné au refroidissement et à l'évaporation lente; l'aspidospermine se sépare à l'état cristallin; on la purifie par solution dans l'alcool bouillant.

L'aspidospermine cristallise en prismes aigus, ou en fines aiguilles, solubles dans 6000 p. d'eau, 48 p. d'alcool et dans 106 p. d'éther; elle se dissout également dans le chloroforme et dans le benzol. Sa solution alcoolique possède une réaction neutre et une saveur amère intense; elle est lévogyre; les réactifs généraux la précipitent, même lorsqu'elle est très diluée. L'aspidospermine entre en fusion vers 205°; lorsqu'on en fait bouillir une très petite quantité avec quelques c.c. de solution d'acide perchlorique (à 1,13 pes. spéc.), la liqueur prend graduellement une coloration rouge pourpre très stable. Dans les mêmes conditions, la brucine donne une solution jaune orangé et la strychnine une solution jaune rouge. Les autres alcaloïdes ne donnent pas de réaction analogue. On obtient aussi la réaction en faisant bouillir l'alcaloïde dans l'acide sulfurique dilué, après avoir ajouté un petit fragment de perchlorate potassique. Lorsqu'on triture un peu d'aspidospermine avec de l'acide sulfurique concentré, puis qu'on ajoute un peu de peroxyde de plomb, il se produit une coloration brune passant peu à peu au rouge cerise; lorsque l'alcaloïde n'est pas entièrement pur, la coloration est violette. L'aspidospermine est une base très faible; elle ne se combine pas aux acides d'une manière stable, et les sels qu'elle forme sont décomposés par différents dissolvants: éther, chloroforme, etc.

Suivant Hesse, l'écorce de Quebracho renferme encore cinq autres alcaloïdes: l'aspidospermatine, l'aspidosamine, possédant l'une et l'autre la composition exprimée par la formule: $C^{22}H^{28}N^2O^2$; l'hypoquébrachine: $C^{24}H^{26}N^2O^2$, la québrachine: $C^{21}H^{26}N^2O^5$ et la québrachamine. Tous ces alcaloïdes n'existent pas dans toutes les écorces de Quebracho; certains d'entre eux manquent assez souvent.

On a considéré autrefois la paytine et la paytamine comme faisant partie des alcaloïdes des Cinchonées. Ces deux bases doivent être rapprochées des précédentes; on les rencontre dans l'écorce d'un *Aspidosperma* encore mal connu.

Paytine: $C^{31}H^{31}N^2O + H^2O$. Elle forme de beaux cristaux d'une saveur amère, d'une réaction alcaline, qui entrent en fusion à 156°. Elle est peu soluble dans l'eau, mais se dissout bien dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et l'essence de pétrole. Elle donne avec le chlorure platinique un précipité jaune foncé qui se dissout dans l'acide chlorhydrique chauffé, en donnant une liqueur brune dont la couleur passe rapidement au bleu; en même temps, il se forme un précipité bleu indigo. Le chlorure d'or donne dans les solutions de chlorure de paytine un précipité rouge; le chlorure de chaux liquide, ajouté peu à peu, colore la solution de paytine en rouge foncé, puis en bleu. L'acide sulfurique concentré dissout la paytine sans se colorer; il en est de même de l'acide nitrique concentré; toutefois, la solution dans ce dernier acide, ne tarde pas à se colorer en rouge, puis en jaune.

La paytamine possède la même formule brute que la paytine;

elle se forme aux dépens de cette dernière par changement dans la structure moléculaire.

L'écorce du Quebracho rouge — Quebracho colorado — fournie par une térébinthacée de la République Argentine, le *Loxopterygium Lorentzii*, renferme un alcaloïde particulier, la loxoptérygine; c'est une poudre amorphe, très alcaline, entrant en fusion à 87°, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

Strychnine, C²¹ H³² N² O².

Strychninum.

Historique. — La strychnine a été découverte en 1818, dans les graines du *Strychnos Ignatii*, par Pelletier et Caventou. Plus tard, ces deux chimistes constatèrent sa présence dans les graines du *Strychnos Nux vomica* et dans l'écorce du même végétal (écorce de fausse angusture). La strychnine existe encore dans l'écorce de la racine du *Strychnos Tieuté* (tschettik, des Javanais) et dans le bois de couleur, racine ligneuse du *Strychnos colubrina* et du *S. Nux vomica*. La strychnine se rencontre dans ces plantes à l'état de malate, généralement en compagnie de la brucine. La graine du *Strychnos Ignatii* renferme 1,5 % de strychnine et 0,5 % de brucine; celle du *S. Nux vomica*, 0,4 à 0,6 % de strychnine et sensiblement les mêmes quantités de brucine.

Préparation. — Pelletier et Caventou ont retiré la strychnine de la fève de St-Ignace de la façon suivante : La graine rapée est épuisée par l'éther, qui la débarrasse des substances grasses, puis extraite, à différentes reprises, par de l'alcool bouillant. Les solutions alcooliques sont réunies, filtrées et débarrassées par distillation de l'alcool qu'elles renferment. Le résidu aqueux est additionné d'hydrate potassique qui en précipite la strychnine. Cette dernière est purifiée de la façon indiquée ci-dessous.

Les mêmes auteurs isolent la strychnine de la noix vomique (ou du bois de couleur) de la façon suivante : La substance rapée, pulvérisée ou écrasée entre des rouleaux, est soumise à l'ébullition, à trois reprises, avec de l'alcool faible (à 40 %); les liqueurs sont réunies, filtrées après déposition et débarrassées par la distillation de l'alcool qu'elles renferment, puis additionnées de sous-acétate de plomb, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. On filtre alors et l'on précipite l'excès de plomb par le sulfide hydrique, puis on filtre de nouveau et l'on évapore le liquide filtré jusqu'à ce qu'il soit réduit au poids de la moitié de la noix vomique employée, enfin on y ajoute un excès de magnésie calcinée. On abandonne alors pendant quelques jours le mélange à lui-même, en l'agitant de temps à autre; l'alcaloïde se précipite avec l'excès d'oxyde magnésique; on le recueille, on le lave à l'eau froide, on le dessèche au bain-marie, puis on l'épuise par de l'alcool à 90 % bouillant. Les solutions alcooliques réunies sont soumises à la distillation, jusqu'à ce qu'une bonne partie de l'alcool soit vaporisée, puis on les place dans un endroit frais. La plus grande partie de la strychnine se sépare, tandis que la brucine, plus soluble, reste dans les eaux-mères. Les cristaux de strychnine recueillis sont lavés au moyen d'un peu d'alcool très faible, enfin dissous dans l'alcool à 90 % bouillant; la liqueur est

additionnée d'un peu de charbon animal, filtrée et abandonnée à la cristallisation.

Propriétés. — La strychnine cristallise de l'alcool en prismes à 4 pans du système rhombique, incolores et anhydres. Elle possède une pes. spéc. de 1,359. Par évaporation rapide de sa solution, on l'obtient sous forme de poudre cristalline. Elle se dissout dans près de 7000 p. d'eau froide, dans 2500 p. d'eau bouillante, en donnant une solution alcaline très vénéneuse, d'une saveur très amère; l'amertume de la strychnine est encore sensible dans la solution 1 : 670000. Elle est fort peu soluble dans l'alcool et dans l'éther absolu, mais elle se dissout dans 160 p. d'alcool à 91 °, froid et dans 12 p. du même alcool bouillant. Elle se dissout à 15° dans 6 p. de chloroforme, dans un peu moins de 200 p. d'alcool amylique, dans 150 p. de benzol, dans 1250 p. d'éther officinal, dans 500 p. de sulfure de carbone et dans 300 p. de glycérine. La strychnine est peu soluble dans les essences, ainsi que dans l'essence de pétrole.

L'acide nitrique concentré dissout la strychnine en se colorant en jaune et en la transformant en nitrostrychnine. Lorsqu'on fait bouillir la strychnine avec le même acide et qu'on laisse refroidir la liqueur, il se précipite une poudre jaune de nitrate de dinitrostrychnine : $C^{21}H^{20}(NO^2)^2N^2O^2.HNO^3$, dont on peut isoler la dinitrostrychnine : $C^{21}H^{20}(NO^2)^2N^2O^2$, sous forme de lamelles orangées. Lorsqu'on fait réagir l'acide nitrique sur la strychnine en solution aqueuse, il se dégage de l'anhydride carbonique et l'on obtient des cristaux jaune d'or de la formule : $C^{20}H^{19}(NO^2)^3N^2O^4$ (cacostrychnine). L'acide sulfurique concentré dissout la strychnine sans se colorer, mais lorsqu'on ajoute un petit fragment de dichromate potassique ou d'un autre oxydant (anhydride chromique, permanganate potassique, oxyde céroso-cérique, etc.), il se manifeste aussitôt une coloration bleu foncé ou bleu violet, passant rapidement au rouge et finalement au vert sale. L'acide sulfovanadique (vanadate ammonique 1 p.; acide sulfurique 100 p.) produit une réaction analogue. Le chlorure de zinc colore la strychnine en rose rouge (Jorissen).

Lorsqu'on fait bouillir la strychnine avec de l'acide chlorhydrique à 1,12 pes. spéc., et que l'on ajoute une trace d'acide nitrique au liquide bouillant, ce dernier prend une coloration d'abord jaune, puis rouge de sang. Le chlore et le brome forment avec la strychnine des produits de substitution. Lorsqu'on traite une solution d'iodeure potassique ioduré par une solution de sulfate de strychnine, il se forme un précipité de périodure de strychnine : $C^{21}H^{22}N^2O^2HI.I^2$. Lorsqu'on reprend ce précipité par l'alcool et qu'on abandonne la solution à l'évaporation spontanée, on obtient des cristaux qui jouissent de propriétés optiques particulières. La strychnine se comporte comme une monamine tertiaire; elle s'unit à l'iodeure

de méthyle pour former de l'iodure de méthylstrychnine : $C^{21}H^{22}N^2O^2.CH^3I$, et ce dernier, lorsqu'on le traite par l'oxyde d'argent humide, donne la base correspondante, l'hydrate de méthylstrychnine : $C^{21}H^{22}N^2O^2.CH^3.OH$. Lorsqu'on chauffe la strychnine avec de l'hydrate potassique ou de la chaux sodée, elle donne de la quinoline et d'autres bases voisines; lorsqu'on la chauffe pendant 40 heures, vers 140° , avec une solution saturée d'hydrate barytique, elle fixe 2 ou 3 molécules d'eau, en se transformant en di- ou en trihydrostrychnine.

La strychnine est précipitée en solution très diluée par les réactifs généraux; l'acide phosphomolybdique donne un trouble avec 0,0001 g. de strychnine; l'acide picrique, avec 0,00005 g.; l'acide tannique, avec 0,00004 g.; l'iodure mercurico-potassique, avec 0,000006 g.; l'iodure bismuthico-potassique, avec 0,00002 g.; le chlorure de platine, avec 0,001 g.; le chlorure d'or, avec 0,0001 g.; l'iodure potassique ioduré, avec 0,00002 g.

Le brome, dissous dans l'acide bromhydrique, donne un précipité vert jaunâtre, dans une solution de strychnine 1:10000; dans la solution 1:50000, un précipité jaune sale, qui se redissout bientôt.

Essai. — La strychnine doit se volatiliser sans résidu lorsqu'on la chauffe sur la lame de platine. Elle doit se dissoudre entièrement dans l'alcool bouillant et dans les acides dilués; l'acide sulfurique doit la dissoudre sans se colorer; il en est de même de l'acide nitrique à 30 % - absence de brucine —.

Usages. — Pour préparer les sels de strychnine. On l'ordonne aussi dans des paralysies de différente nature, à la dose maxima de 0,01 g. en une fois (pharm. autrich. 0,007 g.). Contrepoison : la morphine (0,02 g.) en solution dans l'eau d'amandes amères, l'hydrate de chloral (2—4 g.).

La strychnine forme des sels parfaitement cristallisables, et déplace même les hydrates métalliques de leurs combinaisons salines. Ces sels se dissolvent généralement bien dans l'eau; ils sont également solubles dans l'alcool; les hydrates alcalins en précipitent la strychnine, et le précipité ne se dissout pas dans un excès de réactif.

Chlorhydrate de strychnine : $C^{21}H^{22}N^2O^2.HCl$. — Il cristallise en aiguilles satinées, renfermant $1\frac{1}{2}$ mol. d'eau de cristallisation; il se dissout dans 50 p. d'eau froide.

Sulfate de strychnine, $(C^{21}H^{22}N^2O^2)^2.H^2SO^4 + 7H^2O$.

Strychninum sulfuricum.

Le sulfate de strychnine forme des prismes orthorhombiques, brillants, d'une saveur très amère, solubles dans 50 p. d'eau, à la température ordinaire, et dans 60 p. d'alcool, dans 2 p. d'eau bouil-

lante ou d'alcool bouillant. Ce sel a été adopté par la pharmacopée belge de 1885; il renferme 7 molécules d'eau ou 14,12 %, environ.

Préparation. — La pharmacopée belge délaie 35 p. de strychnine pulvérisée, dans de l'eau à 60° et ajoute de l'acide sulfurique dilué jusqu'à neutralisation exacte; elle fait ensuite évaporer à pellicule légère, à une température n'excédant pas 50°. On recueille les cristaux qui se forment et on les sèche entre des feuilles de papier à filtrer.

On peut aussi obtenir le sulfate de strychnine en abandonnant à la cristallisation une solution chaude concentrée de 2 p. de nitrate de strychnine et de 1 p. de sulfate sodique.

Essai. — Le sulfate de strychnine, chauffé au rouge, brûle sans laisser de résidu; sa solution aqueuse saturée, traitée par le dichromate potassique, donne du chromate de strychnine jaune rouge, qui, lorsqu'on le traite par l'acide sulfurique concentré, donne la réaction caractéristique de la strychnine. La solution aqueuse, traitée par le nitrate barytique en solution, donne un précipité insoluble dans l'acide nitrique. Triturés avec l'acide nitrique, les cristaux peuvent se colorer en jaune, mais non pas en rouge — absence de brucine—.

Usages. — Comme excitant du système nerveux, à la dose de 0,003—0,01 g., deux fois par jour; dose maxima : 0,01 g.; en un jour, 0,02 g.

Le commerce fournit aussi un sulfate acide de strychnine, de la formule : $C^{24}H^{22}N^2O^2.H^2SO^4 + 2H^2O$. Celui-ci cristallise en aiguilles; sa réaction est acide. Au lieu de renfermer comme le précédent 74,9 % de strychnine, il n'en renferme que 71,3 % environ.

Nitrate de strychnine : $C^{24}H^{22}N^2O^2.HNO^3$.

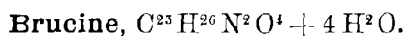
Strychninum nitricum.

Préparation. — On obtient le nitrate de strychnine en neutralisant exactement de l'acide nitrique à 1,185 pes. spéc., dilué préalablement de 2 fois son vol. d'eau et modérément chauffé, par de la strychnine finement pulvérisée; on filtre au besoin, et l'on abandonne la liqueur au refroidissement; le nitrate de strychnine se sépare en cristaux aciculaires. On peut obtenir une nouvelle quantité de cristaux en évaporant les eaux-mères avec précaution; les dernières eaux-mères sont précipitées par le carbonate sodique et la strychnine ainsi obtenue est réservée pour une préparation ultérieure de sel de strychnine. Les cristaux de nitrate recueillis sont desséchés entre des feuilles de papier à filtrer, à une température modérée; au delà de 60°, ils prennent une teinte jaune.

Propriétés. — Le nitrate de strychnine forme des cristaux aciculaires, incolores, possédant un éclat satiné, une saveur très amère, qui se dissolvent dans 90 p. d'eau froide, dans 2—3 p. d'eau bouillante, dans 70 p. d'alcool froid à 90 %, et dans 5 p. du même alcool bouillant. Il est plus facilement soluble dans l'alcool dilué; il est insoluble dans l'éther et le sulfure de carbone. Lorsqu'on le chauffe, il jaunit d'abord, puis détonne en abandonnant un charbon qui finit par brûler entièrement. Lorsqu'on fait bouillir une solution aqueuse de nitrate de strychnine avec une petite quantité d'acide chlorhydrique, il se produit une coloration rouge intense.

Essai. — Le nitrate de strychnine doit présenter les caractères de solubilité que nous avons indiqués ci-dessus; il doit se volatiliser sans résidu, lorsqu'on le chauffe sur la lame de platine, et se comporter comme la strychnine, en présence des acides sulfurique et nitrique. Lorsqu'on traite une solution aqueuse saturée de nitrate de strychnine, par une solution de dichromate potassique, il se forme des cristaux jaune rouge de chromate de strychnine, qui, lorsqu'on les traite par l'acide sulfurique concentré, présentent la succession de colorations caractéristique de la strychnine.

Usages. — Ils sont analogues à ceux de la strychnine. Dose maxima: 0,01 g.; en un jour, 0,02 g. (Pharmac. germ.).



Caniramine, Vomisine.

Brucinum.

La brucine a été découverte en 1819 par Pelletier et Caventou, dans une écorce (mêlée à l'écorce d'angusture) à laquelle on avait donné le nom de fausse angusture. On crut plus tard que cette écorce était celle d'une Simaroubée découverte par Bruce, en Abyssinie, le *Brucea antidysenterica* ou *ferruginea*, d'où le nom de brucine, que l'on donna à l'alcaloïde. On a reconnu depuis que l'écorce de fausse angusture n'est rien autre que l'écorce du vomiquier, *Strychnos Nux vomica*, décrit d'abord sous le nom indien de Caniram. La brucine accompagne la strychnine dans la noix vomique, dans la fève de St-Ignace, dans le bois de couleuvre et dans les autres Strychnées.

Préparation. — On retire la brucine des eaux-mères et des eaux de lavage de la strychnine; à cet effet, on débarrasse entièrement, par la chaleur, ces dernières de l'alcool qu'elles renfermaient encore, puis on les évapore à petit volume et l'on sépare les bases, à l'état d'oxalate, en neutralisant la solution par l'acide oxalique. On recueille la masse cristalline qui s'est déposée, on l'exprime, on la dessèche et on l'extrait à température aussi basse que possible par l'alcool absolu; on obtient, comme résidu, de l'oxalate de brucine que l'on dissout dans l'eau bouillante; la solution, décolorée par le charbon animal, est additionnée d'oxyde magnésique et évaporée à siccité; le résidu est alors épuisé par l'alcool absolu qui dissout la brucine et l'abandonne par évaporation. On obtient l'alcaloïde à l'état cristallin en le redissolvant dans l'alcool dilué.

Propriétés. — La brucine cristallise de l'alcool dilué, en tables monocliniques transparentes; obtenue d'une solution bouillante saturée, elle se présente sous forme d'aiguilles brillantes. La brucine cristallisée renferme 4 mol. d'eau de cristallisation qu'elle abandonne partiellement à l'air sec et totalement lorsqu'on la chauffe à 100°. Elle se dissout dans 320 p. d'eau froide, 150 p. d'eau bouillante, 2 p. d'alcool, 7 p. de chloroforme; elle est insoluble dans l'éther absolu; ses solutions sont lévogyres, elles possèdent une réaction alcaline et une saveur très amère. L'acide sulfurique dissout la brucine sans se colorer; l'acide nitrique concentré et l'acide sulfurique contenant de l'acide nitrique donnent avec la brucine une liqueur rouge de sang

intense qui passe à l'orangé, puis au jaune; lorsqu'on ajoute à la solution devenue jaune une petite quantité de sulfure ammonique incolore ou de chlorure stanneux, cette solution passe au violet foncé et conserve sa coloration lorsqu'on dilue la liqueur au moyen d'eau. Lorsqu'on chauffe dans une capsule en porcelaine une très petite quantité d'une solution peu acide de nitrate mercureux et que l'on ajoute de la solution de brucine, il se produit une coloration rouge très durable. Le dichromate potassique ajouté à une solution de brucine en précipite après quelque temps des cristaux rouge orangé qui se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré en le colorant en brun. Lorsqu'on fait réagir sur la brucine de l'acide nitrique concentré à 1,4 pes. spéc. le mélange s'échauffe; il se forme de l'acide oxalique et de la cacothéline : $C^{20}H^{22}(NO^2)^2N^2O^5$, en même temps, il se dégage de l'éther méthylique nitreux ainsi que de l'oxyde d'azote et de l'anhydride carbonique produits par la décomposition d'une partie de cet éther et par celle d'une partie de l'acide oxalique; lorsqu'on dilue la liqueur au moyen d'eau, on obtient un précipité orangé de cacothéline. Strecker représente la réaction par la formule suivante :

$$\begin{array}{c} C^{25}H^{26}N^2O^4 \\ \text{Brucine} \end{array} + 5HNO^3 = \begin{array}{c} C^{20}H^{22}(NO^2)^2N^2O^5 \\ \text{Cacothéline} \end{array} + \begin{array}{c} CH^3.NO^2 \\ \text{Nitrite de méthyle} \end{array} + 2NO + 2H^2O.$$

Les solutions de cacothéline traitées par un excès de chlorure stanneux déposent peu à peu des cristaux violets (améthystine); par le sulfure ammonique on obtient des aiguilles rouge cinabre; l'acide sulfureux forme des aiguilles violettes. En chauffant la brucine avec 15 fois son poids d'acide chlorhydrique, Schenston a obtenu du chlorure de méthyle, il considère ainsi la brucine comme renfermant 2 groupes méthoxyliques : CH^3O et lui donne la formule suivante : $C^{21}H^{20}(CH^3O)^2N^2O^2$, représentant la strychnine dans laquelle 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par 2 groupes méthoxyliques. Lorsqu'on fait arriver du gaz chlore dans une solution de brucine, cette dernière se colore en jaune, puis en rouge de plus en plus foncé; le brome forme de la bromobrucine; l'iode forme différents iodures, suivant les conditions dans lesquelles s'opère la réaction; lorsqu'on précipite par une solution d'iode une solution de sulfate de brucine, il se forme du periodure de brucine : $C^{25}H^{26}N^2O^2.H.I.I^2$ qui cristallise en aiguilles bronzées. La brucine peut s'unir aux iodures des radicaux alcooliques pour former des iodures de méthyl- ou d'éthylbrucine, dont l'oxyde d'argent sépare les hydrates correspondantes; la brucine se comporte donc comme une amine tertiaire.

L'acide phosphomolybdique précipite la solution de brucine 1 : 5000; l'iode potassique ioduré, la solution 1:50000; l'iode mercurico-potassique, la solution 1 : 30000; le chlorure d'or, la solution 1 : 20000; l'iode bismuthico-potassique, la solution 1 : 5000; le tannin, la solution 1 : 2000.

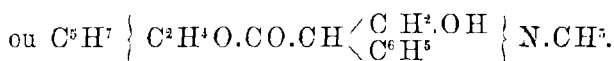
La brucine forme des sels généralement cristallisables que l'on obtient en saturant l'alcaloïde par l'acide correspondant au sel. Le sulfate de brucine : $(C^{45}H^{26}N^2O^4)^2H^2SO^4 + 7H^2O$, et le nitrate de brucine : $C^{45}H^{26}N^2O^4.HNO^3 + 2H^2O$, sont parfois employés en pharmacie.

Usages. — Ils sont analogues à ceux de la strychnine; toutefois, les propriétés de la brucine sont 10 fois moins actives que celles de ce dernier alcaloïde. Dose maxima, 0,1 g. en une fois. Lorsqu'on la donne à forte dose, on doit être absolument certain qu'elle ne renferme pas de strychnine, ce dont on s'assure en traitant la brucine par le chlorure de zinc en solution chlorhydrique; la brucine pure donne une coloration jaune sale; en présence de strychnine, on obtient une coloration rouge.

Curarine. La curarine est la partie active du produit connu sous le nom de curare, dont les Indiens se servent pour empoisonner leurs flèches. Le curare est une espèce d'extrait retiré de l'écorce de différentes Strychnées; on en obtient la curarine en le traitant par l'eau, en filtrant et en précipitant le liquide filtré par l'iodure mercurico-potassique; il se forme un précipité que l'on recueille, que l'on suspend dans l'eau, que l'on décompose par le sulfide hydrique. On filtre et on évapore le liquide filtré à siccité après l'avoir mélangé d'oxyde de plomb, finement pulvérisé; la masse obtenue comme résidu est extraite par l'alcool absolu; la liqueur alcoolique est concentrée et additionnée d'éther anhydre, qui en précipite la curarine sous forme de flocons blancs; on la purifie par solution dans le chloroforme.

La curarine cristallise en prismes hygroscopiques, incolores, d'une saveur très amère, d'une réaction alcaline; elle se dissout facilement dans l'eau et l'alcool; moins facilement dans le chloroforme, pas du tout dans l'éther et le sulfide carbonique; au contact de l'air, elle se transforme en une masse visqueuse brune. Les réactifs généraux des alcaloïdes précipitent la curarine en solution très diluée; l'acide sulfurique concentré la colore en rouge; l'acide nitrique concentré, en pourpre; un mélange des deux acides, en violet; elle donne une coloration bleue, lorsqu'on la traite par l'acide sulfurique et le dichromate potassique.

Atropine, $C^{17}H^{23}NO^3$



Atropinum.

L'atropine a été découverte en 1833, et presque simultanément, par Mein, pharmacien à Neustadt, d'une part, et d'autre part, par Geiger et Hesse; la même année, ces deux derniers chimistes retirèrent de la stramoine un alcaloïde auquel ils donnèrent le nom de daturine.

Planta (1850) avait identifié la daturine avec l'atropine; mais il résulte des travaux de Ladenburg et de E. Schmidt, que la prétendue daturine n'est qu'un mélange d'atropine et de hyoseyamine.

L'atropine se rencontre dans toutes les parties de la belladone : *Atropa Belladonna*; elle existe également dans les graines de la

stramoine, *Datura Stramonium*, à côté de la hyosciamine. Les racines de la belladone renferment jusqu'à 0,5 % d'atropine. Suivant Lefort, les feuilles de la plante contiendraient 0,4 % de l'alcaloïde. Gerrard (1881) a retiré 0,58 % d'atropine, d'une plante sauvage, et 0,4 % d'une plante cultivée. Comme la racine renferme peu de matières colorantes, c'est elle que l'on emploie généralement à la préparation de l'atropine.

Préparation. — 1. Au moyen de la plante fraîche (Rabourdin). On chauffe le suc de la plante fraîche à 80°, puis on le filtre pour en séparer les matières coagulées; la liqueur filtrée est additionnée de 4 g. d'hydrate potassique sec et de 30 g. de chloroforme, par litre. On agite fortement pendant quelques minutes, puis on abandonne le mélange au repos, dans un entonnoir à décantation; on sépare la couche de chloroforme et l'on répète une seconde fois l'agitation avec le même dissolvant. Le chloroforme, coloré en vert, est lavé au moyen d'eau, puis soumis à la distillation, au bain-marie, le résidu qu'il abandonne est agité avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique. La solution de sulfate d'atropine ainsi obtenue est filtrée et traitée par un excès de carbonate potassique; l'atropine précipitée est recueillie et purifiée par cristallisation de l'alcool absolu.

2. Au moyen de la racine (Procédé de Procter). 1000 p. de racine de belladone pulvérisée sont traitées par l'alcool, dans un appareil à déplacement, jusqu'à ce que le liquide obtenu atteigne 6000 p. On ajoute à ce dernier 50 p. de chaux hydratée et on l'abandonne à la macération pendant 24 heures en agitant de temps à autre. On enlève alors au liquide sa réaction alcaline par l'acide sulfurique dilué, on filtre, on distille l'alcool jusqu'à résidu de 150 p. Les corps gras contenus dans la racine flottent à la surface, sous forme d'enduit d'apparence cristalline. On ajoute 200 p. d'eau, on filtre à travers un filtre mouillé, on lave jusqu'à ce que le liquide filtré comporte 380—400 p.; on agite ce dernier avec 50 p. de chloroforme, qui enlève les graisses sans dissoudre le sulfate d'atropine en solution dans le liquide aqueux. On sépare le chloroforme, au besoin on lave une seconde fois, puis on ajoute 75 nouvelles parties de chloroforme et de l'hydrate potassique jusqu'à réaction alcaline. On agite fortement, puis on laisse déposer le chloroforme, qui dissout l'atropine, on le sépare et on l'abandonne à l'évaporation. Au besoin, on dissoudrait l'atropine obtenue, dans le chloroforme, on ajouterait un peu de charbon animal, on filtrerait, etc.

E. Schmidt a modifié le procédé de Procter de la façon suivante : le résidu de la distillation de l'alcool est agité fortement et à plusieurs reprises avec de l'éther ou de l'essence de pétrole, qui en sépare les corps gras et les résines, puis il est additionné de carbonate potassique en solution, jusqu'à réaction alcaline faible, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'un léger trouble, de couleur sale, commence à se manifester dans le liquide; on laisse reposer pendant 24 heures. Après ce temps il s'est précipité des substances résinoïdes (mais pas encore d'atropine), que l'on sépare par filtration. On ajoute alors un excès de carbonate potassique (aussi longtemps qu'il continue à se former un précipité), et l'on abandonne de nouveau au repos, dans un endroit frais, pendant 24 heures; après ce temps, on recueille l'atropine impure, qui s'est précipitée, on la dessèche, puis on l'agite avec de l'eau, afin de la laver; enfin on la fait cristalliser de l'alcool dilué de la façon suivante : on la dissout dans l'alcool et l'on ajoute de l'eau à la solution jusqu'à ce qu'il se forme un léger trouble persistant, que l'on fait disparaître par addition de quelques gouttes d'alcool; la solution limpide, ainsi obtenue, est abandonnée à l'évaporation spontanée dans des vases à large ouverture. On répète au besoin cette cristallisation, jusqu'à ce que l'atropine se sépare sous forme de cristaux brillants, incolores. S'il était nécessaire, on

transformerait l'atropine en sulfate, au moyen d'acide sulfurique dilué et on la séparerait par précipitation fractionnée, au moyen du carbonate potassique.

Propriétés. — L'atropine se présente sous forme de cristaux aciculaires, brillants, incolores, translucides, inodores, qui entrent en fusion à 115°. Elle est soluble dans environ 600 p. d'eau, un peu plus soluble dans l'eau bouillante; elle se dissout aisément dans les alcools amylique et éthylique, dans le chloroforme, dans 50 p. d'éther et de benzol; elle est à peine soluble dans l'essence de pétrole; ses solutions sont alcalines et possèdent une saveur amère, désagréable. L'acide sulfurique concentré dissout l'atropine sans se colorer; si l'on chauffe la solution jusqu'à ce qu'elle commence à brunir, puis que l'on ajoute un égal volume d'eau, il se produit un boursofflement de la liqueur, et, en même temps, il se dégage une odeur de *Spirea ulmaria* ou d'aubépine; lorsqu'on ajoute à la liqueur un grain de permanganate ou de dichromate potassique, l'odeur est plutôt celle de l'essence d'amandes amères. L'acide nitrique concentré dissout l'atropine sans se colorer, et lorsqu'on ajoute de l'eau, il se précipite de l'apoatropine : $C^{17}H^{24}NO^3$. Lorsqu'on arrose un peu d'atropine (ou de l'un de ses sels) d'acide nitrique fumant que l'on évapore à siccité au bain de vapeur, et que l'on ajoute au résidu refroidi 1 goutte d'une solution de potasse caustique dans l'alcool absolu, il se produit immédiatement une coloration violette, qui passe bientôt au rouge. La coloration violette est seule caractéristique, car la strychnine donne également une belle coloration rouge. Lorsqu'on la traite de la même façon, la brucine se colore en verdâtre.

Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange d'atropine, d'acide sulfurique et de dichromate potassique, il se dégage de l'acide benzoïque. Lorsqu'on traite une solution aqueuse d'un sel d'atropine par une solution d'iodure potassique ioduré, il se forme un précipité brun rougeâtre, qui se transforme après quelque temps en lamelles d'un bleu vert, à éclat métallique : $C^{17}H^{23}NO^5I.HI$. L'atropine peut contracter avec l'iodure d'éthyle une combinaison cristalline, qui, lorsqu'on la traite par de l'oxyde d'argent humide, donne de l'hydrate d'éthylatropinium : $C^{17}H^{23}NO^5.C^2H^5.OH$. Lorsqu'on fait bouillir l'atropine avec une solution d'hydrate barytique, elle se dédouble en tropine et acide atropique : $C^9H^8O^2$:



L'acide chlorhydrique fumant dédouble l'atropine en tropine : $C^8H^{15}NO$, et acide tropique : $C^9H^{10}O^3$:



La tropine cristallise en aiguilles; elle se dissout facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther; elle forme des sels cristallisables. La tropine ne dilate pas la pupille. Lorsqu'on chauffe pendant longtemps au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique dilué un mélange de tro-

pine et d'acide tropique, il se dégage de l'eau et il se reforme de l'atropine. On obtient des combinaisons particulières, auxquelles on a donné le nom de tropéines, lorsqu'on traite de la même façon les mélanges de la tropine avec les acides benzoïque, salicylique, etc.

Lorsqu'on chauffe la tropine à 180°, avec de l'acide chlorhydrique fumant, en présence d'acide acétique glacé, ou bien à 220° avec de l'acide sulfurique, dilué de 3 p. d'eau, la tropine abandonne de l'eau et se transforme en tropidine : $C^8H^{13}N$, liquide oléagineux bouillant à 162° et qui possède l'odeur de la conicine. Les iodures de méthyle et d'éthyle la transforment en iodure de méthyle et d'éthyltropidine, qui, par les alcalis, donne le tropilène : $C^7H^{10}O$, et la diméthylamine. Le bromhydrate de tropidine chauffé à 170—180°, fournit du bromure d'éthylène, de l'acide bromhydrique et une dibrom-méthylpyridine. On peut donc considérer la tropidine comme un produit d'addition hydrogéné et un dérivé éthyléné d'une méthylpyridine : $C^8H^6(C^2H^4)NCH^3$.

La tropine posséderait la formule : $C^8H^7(C^2H^4.HO)N.CH^3$, et l'atropine, la formule (Ladenburg) : $C^8H^7C^2H^4O.CO.CH \left\langle \begin{array}{l} C^2H^4.OH \\ C^2H^5 \end{array} \right\rangle N.CH^3$.

L'atropine, en solution pas trop diluée, est précipitée par la plupart des réactifs généraux. Les plus sensibles d'entre ces réactifs sont : l'acide phosphomolybdique et l'iodure potassique ioduré, qui précipitent encore la solution d'atropine : 1 : 10000.

Usages. — Pour préparer les sels d'atropine.

Chlorhydrate d'atropine : $C^{17}H^{25}NO^3.HCl$. Il forme des cristaux aciculaires qui se dissolvent facilement dans l'eau et l'alcool; on le prépare en saturant l'acide chlorhydrique par l'atropine de la façon indiquée à l'article suivant.

Sulfate d'atropine, $(C^{17}H^{25}NO^3)_2H^2SO^4$.

Atropinum sulfuricum.

Préparation. — On fait un mélange de 1 p. d'acide sulfurique pur et de 10 p. d'alcool absolu, en évitant toute élévation de température, et l'on neutralise exactement la liqueur par de l'atropine (environ 6 p.). On place la solution limpide obtenue dans un vase susceptible d'être fermé et l'on fait arriver 4 vol. d'éther anhydre à la surface de la solution alcoolique. Le vase est abandonné à la cristallisation dans un endroit frais. A mesure que les deux liquides se mélangent, le sulfate d'atropine se sépare à l'état cristallin; on le recueille, on le lave au moyen d'un peu d'éther anhydre et on le dessèche à très basse température.

Propriétés. — Le sulfate d'atropine forme des cristaux aciculaires, blancs, ou une poudre cristalline blanche; il se dissout dans 1 p. d'eau ou d'alcool absolu et dans 3 p. d'alcool à 90 % en donnant une solution neutre, d'une saveur amère et âcre. Le sulfate d'atropine est presque insoluble dans l'éther, le chloroforme et le benzol. Il entre en fusion à 187°.

Essai. — Le sulfate d'atropine doit se volatiliser sans laisser de résidu; sa solution (1 : 100) ne doit pas précipiter par addition d'ammoniaque — absence d'alcaloïdes étrangers —. Il se dissout dans l'acide sulfurique, en donnant

un liquide incolore, et qui reste tel, même lorsqu'on l'additionne de quelques gouttes d'acide nitrique. Il doit dégager une odeur agréable, particulière, lorsqu'on le traite par l'acide sulfurique et 2 gouttes d'eau; si l'on ajoute ensuite un petit cristal de permanganate potassique, il se dégage une odeur d'essence d'amandes amères.

Usages. — Le sulfate d'atropine est rarement ordonné à l'intérieur, à la dose de 0,0005—0,001 g., 2—3 fois par jour. Dose maxima (pharm. belge et german.) 0,001 g.; en un jour, 0,003 g. En injections sous-cutanées, contre la névralgie ou les crampes, la dose est de 0,0003—0,001 g. Le sulfate d'atropine est surtout employé en collyres, pour dilater la pupille, à la dose de 0,05—0,08 g. dans 10 g. d'eau.

Valérianate d'atropine : $C^{17}H^{25}NO^5.C^5H^{10}O^2 + \frac{1}{2}H^2O$. *Atropinum valerianicum*. Pour préparer ce sel à l'état cristallin, il est indispensable d'employer des produits aussi privés d'eau que possible; l'acide valérianique doit être anhydre (point d'ébull. 175°); l'alcool doit être absolu. On dissout 28 g. d'atropine pure et 10 g. d'acide valérianique dans 20 c.c. d'alcool absolu, puis on introduit la solution dans un vase à fermeture hermétique, renfermant 150 c.c. d'éther anhydre; on place le vase au repos pendant un jour à la température ordinaire, ensuite pendant 2 jours à la température de 0° environ; après ce temps, on recueille les cristaux qui se sont formés, on les lave au moyen d'un peu d'éther anhydre et on les dessèche à la température ordinaire. Lorsqu'on emploie, à cette préparation, des ingrédients plus ou moins aqueux, il ne se dépose pas de cristaux, on n'obtient, comme résultat de l'opération, qu'un liquide épais sirupeux.

Le valérianate d'atropine se présente sous forme de cristaux rhombiques, ou sous forme de croûtes cristallines d'une odeur faible d'acide valérianique, entrant en fusion vers 42°. Il se dissout en toute proportion dans l'eau et l'alcool, mais il est insoluble dans l'éther absolu. C'est un médicament entièrement superflu. La dose maxima pour adulte doit être fixée à 0,002 g. en une fois.

Salicylate d'atropine : $C^{17}H^{23}NO^5.C^7H^6O^3$. On obtient ce sel en neutralisant une solution alcoolique d'acide salicylique par de l'atropine. Il se présente sous forme d'une masse cristalline blanche, soluble dans 20 p. d'eau environ.

Ainsi que nous l'avons vu plus haut, la tropine régénère l'atropine lorsqu'on chauffe, au bain-marie, avec de l'acide chlorhydrique dilué, le sel qu'elle forme avec l'acide tropique. Le benzoate, le salicylate, le phénylglycolate de tropine et beaucoup d'autres sels de la même base se comportent de la même façon en présence de l'acide chlorhydrique dilué; ils abandonnent de l'eau et se transforment en bases semblables à des alcaloïdes, auxquelles on a donné le nom collectif de tropéines. L'une de ces bases est employée en médecine aux mêmes usages que l'atropine.

Homatropine, $C^{16}H^{21}NO^5$.

Oxytoluyltropéine. Phénylglycolyltropéine.

Homatropinum.

Préparation. — On prépare l'homatropine en saturant une solution aqueuse de tropine par de l'acide phénylglycolique, puis en évaporant plusieurs fois à

Pour l'en retirer, on traite ces eaux-mères par l'acide chlorhydrique dilué, puis par une solution de chlorure d'or; il se forme un précipité de chlorure double d'or et de hyoscine, que l'on débarrasse du chlorure d'or et de hyoscyamine qui y est mélangé par des cristallisations répétées de l'eau bouillante. Le chlorure d'or et de hyoscine est décomposé par le sulfide hydrique; la solution de chlorure de hyoscine que l'on obtient évaporée, et additionnée d'un excès de carbonate potassique, est agitée avec du chloroforme; ce dernier enlève la hyoscine qu'il abandonne par évaporation, sous forme d'un sirop épais.

Lorsqu'on chauffe pendant longtemps l'hyoscine à la température de 60° avec l'eau de baryte, elle se dédouble en acide tropique et en une base, la pseudotropine : $C^8H^{15}NO$, isomère avec la tropine, dont elle se distingue par son point d'ébullition : 241—243°; son point de fusion 106°, et par la forme cristalline des sels doubles que donne son chlorure avec les chlorures d'or et de platine. Le mélange de pseudotropine et d'acide tropique ne peut régénérer la hyoscine, mais l'acide tropique de la hyoscine, lorsqu'on le traite par la tropine, en présence de l'acide chlorhydrique, donne l'atropine.

La hyoscine possède les propriétés mydriatiques de l'atropine et de la hyoscyamine.

En résumé, les alcaloïdes mydriatiques des Solanées sont les suivants :

1° Atropine : $C^{17}H^{23}NO^5$. Elle existe dans l'*Atropa Belladonna*, et dans le *Datura Stramonium*. Elle se dédouble en acide tropique : $C^8H^{10}O^3$ et en tropine : $C^8H^{15}NO$.

2° Hyoscyamine : $C^{17}H^{23}NO^5$. Elle se rencontre dans le *Hyoscyamus niger*, dans l'*Atropa Belladonna*, dans le *Datura Stramonium* et dans le *Duboisia myoporoides*. Elle se décompose également en acide tropique et en tropine.

3° Hyoscine : $C^{17}H^{23}NO^5$. Elle provient du *Hyoscyamus niger*. Elle se décompose en acide tropique et en pseudotropine : $C^8H^{15}NO$.

4° Homatropine : $C^{16}H^{21}NO^5$. Alcaloïde artificiel, tropéine, qui se dédouble en les deux composés qui ont servi à sa préparation : l'acide phénylglycolique : $C^8H^8O^3$ et la tropine : $C^8H^{15}NO$.

Les trois premiers de ces alcaloïdes, que l'on rencontre à l'état naturel, sont isomères entre eux.

Quant au produit connu autrefois sous le nom de daturine, que l'on retirait de la stramoine, c'est un mélange d'atropine, de hyoscyamine, d'alcaloïdes amorphes et probablement aussi de produits de décomposition des alcaloïdes principaux. E. Schmidt a retiré de la prétendue daturine, 50—70 % d'atropine pure, entrant en fusion à 115—115,5°.

Belladonine : $C^{17}H^{23}NO^5$ (Merling). Elle existe dans les eaux-mères de la préparation de l'atropine. Elle n'est pas cristallisable; desséchée à 100—110° elle forme un vernis cassant, qui se liquéfie à la température du bain-marie. Elle renferme dans sa constitution 1 mol. d'eau de moins que l'atropine. Chauffée pendant longtemps avec de la baryte en solution alcoolique, elle donne la tropine et un acide non cristallisable, dont la constitution n'est pas encore connue.

Solanine, $C^{12}H^{75}NO^{15}$.

La solanine a été découverte, en 1821, dans les baies du *Solanum nigrum*, par Desfosses, pharmacien à Besançon; elle a été trouvée depuis dans le *Solanum Dulcamara*, dans le *S. Lycopersicum*, etc. Otto a constaté sa présence dans les jets des pommes de terre germées à l'obscurité. La solanine a été l'objet des travaux de Zwenger et Kindt, et plus récemment de ceux de Hilger et de Martin. La solanine est en même temps alcaloïde et glucoside.

On obtient la solanine en traitant, à une chaleur modérée, les jets de pommes de terre divisés, par de l'eau acidulée d'acide acétique, d'acide tartrique, ou d'acide sulfurique. On exprime la masse, on filtre la liqueur clarifiée par déposition, puis on la traite, encore chaude, par un excès d'ammoniaque. La solanine se précipite en même temps qu'une certaine quantité de phosphate calcique. Après 24 heures, on recueille le précipité, on le lave à l'eau ammoniacale, on le sèche, puis on le fait bouillir avec de l'alcool à 90 %; on filtre et l'on abandonne le liquide filtré à la cristallisation; par le refroidissement, la solanine se précipite presque complètement; on la purifie par des cristallisations successives de l'alcool bouillant, en ajoutant au besoin un peu de charbon animal. Pour obtenir de bons résultats, il faut n'employer que des jets de pommes de terre frais et courts.

Lorsqu'elle a cristallisé d'une liqueur alcoolique chaude, la solanine forme des aiguilles blanches, très fines, soyeuses, d'une saveur très amère, nauséuse, d'une réaction faiblement alcaline. Précipitée de l'un de ses sels par une base alcaline, elle se présente sous forme de flocons gélatineux, qui deviennent cornés par la dessiccation. La solanine entre en fusion à 235°. L'acide sulfurique concentré la dissout en se colorant en orangé, et cette teinte passe graduellement au violet foncé et au brun. Lorsqu'on ajoute, goutte à goutte, à une solution sulfurique de solanine, 1 égal vol. d'eau de brome, il se forme une zone rouge dans la liqueur. La même coloration se manifeste à la séparation des deux liquides, lorsqu'on fait arriver une solution alcoolique de solanine à la surface d'une couche d'acide sulfurique concentré. Le réactif de Froehde donne avec la solanine une coloration rougeâtre, puis rouge, enfin rouge brun. Le réactif d'Erdmann se colore en rouge jaune, en rouge sale, puis en violet; l'acide chlorhydrique, en jaune. Lorsqu'on chauffe la solanine avec des acides minéraux dilués, elle se dédouble en glucose et en solanidine: $C^{26}H^{44}NO^2$, qui peut cristalliser de l'éther en aiguilles soyeuses, entrant en fusion à 208°. Cette dernière est une base plus forte que la solanine, un véritable alcaloïde.

La solanine est une base faible; elle forme avec les acides des sels incristallisables, solubles dans l'eau et l'alcool. L'hydrate potassique en solution ou en fusion est sans action sur elle. La solanine et la solanidine sont toxiques.

Les tiges de la douce-amère renferment, à côté de la solanine, un second alcaloïde, la dulcamarine. Cette dernière constitue une masse jaunâtre, transparente, résinoïde, qui possède une saveur d'abord amère et ensuite douceâtre.

Cocaïne, $C^{17}H^{21}NO^4$.*Cocainum.*

La cocaïne existe pour 0,02—0,2 % dans les feuilles de l'*Erythroxylon Coca*. On peut l'obtenir en extrayant par de l'eau à 80° les feuilles de coca divisées; l'infusé est traité par l'acétate plombique concentré, puis additionné de sulfate sodique qui précipite l'excès de plomb; on filtre, on rend le liquide filtré faiblement alcalin par le carbonate sodique, et l'on agite plusieurs fois avec de l'éther; ce dissolvant enlève la cocaïne, en laissant dans le liquide aqueux un autre alcaloïde liquide non oxygéné, l'hygrine, qui accompagne la cocaïne dans les

Le chlorhydrate de cocaïne brûle sur la lame de platine sans laisser de résidu ; il doit se dissoudre dans un double poids d'eau et ne doit pas être coloré par les acides minéraux.

À l'intérieur, la cocaïne et ses sels agissent comme excitants du système nerveux. À l'extérieur, la cocaïne est un agent précieux d'anesthésie locale, très employé en ophtalmologie pour insensibiliser l'œil.

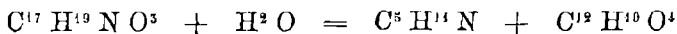
Pipérine, $C^{17}H^{19}NO^3$.

La pipérine a été découverte en 1819 par Ærstedt. On la rencontre dans les fruits du *Piper nigrum*, dans l'épi fructifère du poivre long, *Chavica officinarum*, ainsi que dans les baies du *Cubeba Clusii*. Suivant Landerer, il s'en trouverait aussi dans les baies du *Schinus mollis* (Térébinthacée), et, suivant Bouchardat, dans l'écorce d'une Magnoliacée, le *Liriodendron tulipifera*.

Préparation. — On prépare la pipérine en épuisant par de l'alcool à 90 % le poivre blanc pulvérisé ; on distille l'alcool et l'on obtient un extrait que l'on traite par l'hydrate potassique en solution assez concentrée, pour le débarrasser de la résine et d'autres substances qu'il renferme. Le résidu de ce traitement est une pipérine impure, colorée en vert, qu'on lave au moyen d'eau, et que l'on soumet à des cristallisations successives de l'alcool bouillant, après avoir ajouté un peu de charbon animal pour décolorer, si cela est nécessaire.

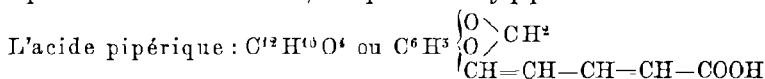
On peut aussi mélanger le poivre pulvérisé de 2 p. de chaux délitée et d'une quantité d'eau suffisante pour fournir une bouillie épaisse, que l'on porte à l'ébullition pendant quelques instants, puis que l'on dessèche au bain-marie et que l'on extrait par l'éther ; par évaporation, celui-ci abandonne la pipérine, que l'on purifie par des cristallisations de l'alcool bouillant. Rendement : 8—9 %.

Propriétés. — La pipérine cristallise en prismes monocliniques, quadrilatères, d'un éclat vitreux, qui entrent en fusion vers 128°, sont peu solubles dans l'eau, mais se dissolvent bien dans l'alcool froid (1 : 30) et surtout dans l'alcool bouillant (1 : 1), dans 60—100 p. d'éther froid, dans le chloroforme, le benzol et les essences. La pipérine pure est presque insipide ; celle qui est impure possède une saveur brûlante. La pipérine est une base très faible, qui se dissout à peine dans les acides minéraux sans s'unir à eux ; elle forme cependant quelques chlorures doubles. L'acide sulfurique la dissout en se colorant en jaune, et cette coloration ne tarde pas à passer au brun, puis au brun verdâtre. L'acide nitrique la transforme en une résine de couleur orangée qui se colore en rouge par l'hydrate potassique en solution. La pipérine n'est pas modifiée par la solution aqueuse d'hydrate potassique, même à la température de l'ébullition ; mais lorsqu'on la chauffe pendant longtemps avec une solution alcoolique de cet hydrate, elle se dédouble en pipéridine : $C^8H^{11}N$, et en acide pipéridique : $C^{12}H^{10}O^4$.

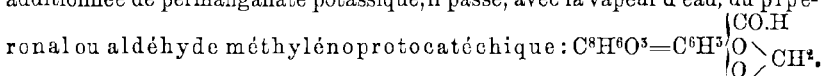


Il se forme également de la pipéridine lorsqu'on chauffe la pipérine avec de la chaux sodée et, artificiellement, lorsqu'on traite par le sodium métallique une solution alcoolique de pyridine (Ladenburg).

La pipéridine : $C^8H^{11}N$, est un liquide incolore, d'une odeur d'ammoniaque et de poivre, d'une saveur brûlante et d'une réaction fortement alcaline, qui entre en ébullition à 106° . Elle se dissout en toute proportion dans l'eau et l'alcool, et forme avec les acides des sels parfaitement cristallisables. La pipéridine peut s'unir à 1 molécule d'iodure de méthyle, d'éthyle, d'amyle, etc., pour former des iodures dont on peut retirer la méthyl-, l'éthyl- ou l'amylpipéridine, liquides incolores, doués de propriétés basiques, et qui forment avec la plupart des acides des sels cristallisables (Cahours). La pipéridine peut également échanger un de ses atomes d'hydrogène contre un radical acide pour former des composés solides cristallisables, tels que la benzoylpipéridine : $C^8H^{10}N.C^7H^5O$.



cristallise en aiguilles capillaires, jaunâtres, d'une réaction à peine acide, presque insolubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool bouillant. L'hydrogène naissant le transforme en acide hypopipérique : $C^{12}H^{12}O^4$. Lorsqu'on soumet à la distillation une solution aqueuse de pipérate potassique, additionnée de permanganate potassique, il passe, avec la vapeur d'eau, du pipé-

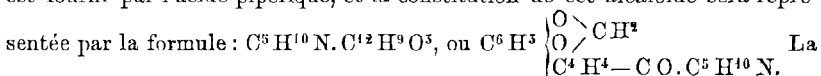


Le pipéronal forme de longs prismes, incolores, brillants, assez solubles dans l'eau bouillante, solubles en toute proportion dans l'alcool et l'éther. Il possède une odeur agréable d'héliotrope; par oxydation, il se transforme en acide pipéronylique : $C^8H^5O^4$, ou acide méthylénoprotocatéchique.

Constitution de la pipérine et de la pipéridine. — En traitant la pipéridine par l'oxyde d'argent, Koenig a obtenu la pyridine. Le ferricyanure potassique et l'acide sulfurique, à la température de 300° , produisent également la transformation de la pipéridine en pyridine; inversement, lorsqu'on traite la pyridine en solution alcoolique par le sodium, on obtient la pipéridine (Ladenburg). Les relations qui existent entre les 2 alcaloïdes peuvent donc être représentées par les formules suivantes :



Nous avons vu que sous l'influence de la potasse alcoolique, la pipérine donne de la pipéridine et de l'acide pipérique; on peut donc considérer la pipérine comme un composé analogue à la benzoylpipéridine, mais dont le radical acide est fourni par l'acide pipérique, et la constitution de cet alcaloïde sera représentée par la formule :



constitution des deux radicaux étant connue, il en résulte que la structure de la pipérine peut être considérée comme entièrement élucidée.

Le chanvre indien renferme un alcaloïde, qui jusqu'à présent ne paraît avoir été préparé ni à l'état de pureté, ni à l'état cristallisé, c'est la cannabine. L'alcaloïde n'est pas employé comme tel, mais on emploie l'une de ses combinaisons plus ou moins impures, sous le nom suivant.

Tannate de cannabine.

Cannabinum tannicum.

On obtient le tannate de cannabine (préparé par Merk), en extrayant le chanvre indien par l'eau, en écartant l'huile essentielle qui accompagne le liquide et en précipitant ce dernier par le tannin; il se forme un dépôt grisâtre (2 % environ). Les détails de la préparation sont restés un secret de métier.

Le tannate de cannabine est une poudre jaunâtre ou brunâtre, qui possède une faible odeur de chanvre, et une saveur un peu amère, astringente. Il est peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, mais il se dissout dans l'eau chaude additionnée d'acide chlorhydrique et dans l'alcool froid acidifié. Lorsqu'on le chauffe sur la lame de platine, il se boursoufle et disparaît en ne laissant qu'un résidu impondérable. Lorsqu'on agite 0,01 g. du sel avec 5 c.c. d'eau et 1 goutte de chlorure ferrique, on obtient un mélange bleu noir. La solution dans l'acide chlorhydrique dilué, chauffée, filtrée après refroidissement, donne une liqueur que les alcalis précipitent en blanc et la solution d'iode en brun. Agité avec la solution d'hydrate sodique et l'éther, le sel cède au dissolvant une substance d'une réaction alcaline et d'une odeur de conicine.

Le tannate de cannabine doit avoir très peu d'odeur — absence de l'essence toxique du chanvre indien (cannabène). — Agité avec de l'eau, il donne une liqueur, qui, filtrée, ne doit pas être colorée, ne doit pas posséder une saveur fortement astringente — absence de tannin non combiné. — Le produit doit se dissoudre entièrement dans l'alcool acidifié et ne pas laisser de résidu sensible par incinération.

Le tannate de cannabine paraît constituer un bon soporifique. Dose maxima 1 g. en une fois, 2 g. en un jour.

Colchicine, $C^{17}H^{25}NO^6$.

Colchicinum.

La colchicine a été découverte, en 1820, par Pelletier et Caven-
toux, qui la considérèrent comme identique avec la vératrine. Geiger
et Hesse, en 1838, la distinguèrent de ce dernier alcaloïde; toutefois,
ces derniers chimistes ne paraissent pas avoir eu affaire à la colchi-
nine véritable, qui est amorphe, mais probablement à l'un de ses
produits de décomposition, la colchicine, facilement cristallisable.
Hubler a donné à la colchicine la formule : $C^{17}H^{19}NO^5$; suivant
Hertel, elle possède la formule : $C^{17}H^{23}NO^6$.

La colchicine se rencontre dans toutes les parties du *Colchicum
autumnale* et de différentes plantes du même genre; les graines
mûres en renferment 0,2—0,4 %; les bulbes, 0,08—0,2; les fleurs et
les feuilles sèches n'en contiennent que de très petites quantités.

Préparation (Hertel). — On épuise les graines de colchique, sans les diviser, au moyen d'alcool bouillant à 85 %; on ajoute aux liqueurs alcooliques de la magnésie calcinée, on les filtre après un certain temps, puis on les évapore à consistance d'extrait mou; on ajoute alors 20 fois le vol. d'eau, pour séparer les substances grasses; on filtre à travers un filtre mouillé, puis on agite, à plusieurs reprises, le liquide avec du chloroforme; ce dernier enlève la colchicine et l'abandonne par évaporation. Le produit impur ainsi obtenu est desséché et dissous de nouveau dans l'eau; on filtre la solution, on l'agite avec du chloroforme et l'on répète les mêmes opérations, jusqu'à ce que le résidu de l'évaporation du chloroforme, repris par l'eau, donne une solution entièrement limpide. On peut aussi soumettre la solution aqueuse de colchicine à une précipitation fractionnée au moyen du tannin. Les portions qui se précipitent les premières sont moins pures; on les recueille à part; les dernières sont lavées, mélangées d'oxyde de plomb lévigné, enfin épuisées par l'alcool.

Propriétés. — La colchicine est une masse amorphe, jaunâtre, analogue à de la gomme, qui s'agglomère sous le pilon; elle n'a pas encore été obtenue à l'état cristallin (*); elle possède une faible odeur aromatique et une saveur très amère, persistante; sa réaction est très faiblement alcaline. Elle fond vers 140° et se prend par refroidissement en une masse transparente, vitreuse, cassante. Elle se dissout lentement dans l'eau, mais elle y est soluble en toute proportion; elle se dissout également bien dans l'alcool, dans le chloroforme, dans le benzol; elle est presque insoluble dans l'éther et dans l'essence de pétrole. L'acide sulfurique concentré dissout la colchicine en donnant une liqueur d'un jaune intense, qui montre une fluorescence verte; l'acide nitrique concentré la colore en violet foncé, passant au brun rouge, puis au jaune; la réaction se produit encore mieux lorsqu'on traite la colchicine par le nitrate potassique et l'acide sulfurique concentré; lorsqu'on dilue la solution nitrique, elle devient jaune, et, par addition d'hydrate sodique, elle prend une couleur vermillon. L'eau de chlore, ajoutée à une solution aqueuse de colchicine, y produit un précipité jaune, qui se dissout dans l'ammoniaque en la colorant en orangé. Les réactifs généraux qui précipitent le mieux la colchicine sont le tannin, l'acide phosphomolybdique, l'iodure potassique ioduré et l'iodure bismuthicopotassique; les autres réactifs ne la précipitent qu'en solution concentrée ou ne la précipitent pas.

Les acides minéraux dilués, surtout avec le concours de la chaleur, transforment la colchicine en colchicéine. L'eau de baryte produit la même décomposition, en mettant en liberté une substance résinoïde, brun verdâtre.

(*) Houdé a récemment annoncé qu'il avait obtenu la colchicine cristallisée, en extrayant la graine de colchique par l'alcool à 96 %. L'extrait obtenu après évaporation de l'alcool est épuisé par de l'eau acidulée d'acide tartrique; le liquide acide cède au chloroforme la colchicine que l'on fait cristalliser à plusieurs reprises, d'une solution, par parties égales d'alcool, de chloroforme et de benzol (?).

La colchicéine : $C^{17}H^{21}NO^3 + 2H^2O$, cristallise en aiguilles agglomérées ou en lamelles d'un éclat nacré, qui possèdent une saveur moins amère que la colchicine; elle fond à 155° , elle se dissout peu dans l'eau froide, mais elle est très soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans le chloroforme; elle est insoluble dans l'éther. Elle possède à peu près les mêmes réactions que la colchicine. Lorsqu'on fait bouillir la colchicéine avec de l'eau, elle régénère la colchicine; il est probable que c'est cet alcaloïde qui a été décrit par les anciens auteurs sous le nom de colchicine.

Lorsqu'on abandonne pendant longtemps une solution de colchicine au contact de l'air et de la lumière, il se dégage de l'ammoniaque et de l'eau, et il se forme une matière résinoïde, la colchicorésine, soluble dans l'alcool et le chloroforme, insoluble dans l'éther.

Usages. — La colchicine est un drastique puissant; on la prescrit contre le rhumatisme et la goutte invétérés, à la dose de 0,001—0,003 g. Dose maxima : 0,005 g. en une fois; en un jour, 0,02 g.

Vératrine.

Veratrinum.

La vératrine a été découverte en 1818 par Meissner dans la semence de cévadille. L'année suivante, Pelletier et Caventou, sans avoir eu connaissance des travaux de Meissner, retirèrent la vératrine de la cévadille et du rhizome de l'hellébore blanc. Ultérieurement, la vératrine a été l'objet des travaux de Merck, de Couerbe, de Weigelin, de Schmidt et Köppen, de Hesse, de Bosetti, etc.

État naturel. — La vératrine officinale se rencontre dans les graines de la cévadille (*Sabadilla officinalis*, *Veratrum officinale*, *Asagæa officinalis*); suivant Pelletier et Caventou, elle existe également dans le rhizome du *Veratrum album*.

Préparation. — On pulvérise la semence de cévadille et on la fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'eau acidulée d'acide sulfurique; on filtre les différents extraits encore chauds, puis on les réunit et on les évapore jusqu'à ce qu'ils soient réduits au poids de la graine employée; on abandonne le résidu au repos pendant quelque temps, on le filtre, on le chauffe à l'ébullition, puis on l'additionne d'un excès d'ammoniaque; on précipite ainsi une masse brune résinoïde qu'on lave à l'eau bouillante jusqu'à ce que les eaux de lavage passent incolores, puis que l'on dessèche; la vératrine impure, ainsi obtenue, est épuisée par l'éther; les liquides éthers sont soumis à la distillation et le résidu qu'ils abandonnent est dissous dans l'acide chlorhydrique dilué; on chauffe cette solution chlorhydrique et on en précipite la vératrine par l'ammoniaque. Si le produit obtenu n'était pas entièrement blanc, on le dessècherait, on le dissoudrait une seconde fois dans l'éther et on le traiterait de nouveau de la façon indiquée ci-dessus.

On peut aussi obtenir la vératrine en mélangeant les graines de cévadille pulvérisées avec une petite quantité d'hydrate calcique; le mélange est ensuite extrait par de l'alcool modérément chauffé. On distille les liqueurs alcooliques, on reprend le résidu par de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique; on filtre et l'on agite le liquide filtré avec de l'éther ou de l'essence de pétrole pour le

débarrasser des substances grasses ou résinoïdes qui se sont séparées; on le chauffe alors à l'ébullition et l'on en précipite la vératrine par l'ammoniaque; l'alcaloïde est purifié par solution dans l'éther, etc., de la façon indiquée ci-dessus. Rendement : 0,3—0,4 %.

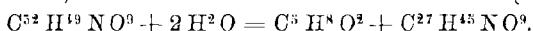
Propriétés. — La vératrine officinale est une poudre blanche, inodore, mais qui provoque de violents étternuements; sous le microscope, elle se montre formée de petits cristaux. Elle est alcaline et possède une saveur brûlante, non amère; elle est presque insoluble dans l'eau, surtout lorsqu'elle a subi la dessiccation; fraîchement précipitée, elle s'y dissout en quantité notable; elle est soluble dans l'alcool (environ 4 p.) et le chloroforme; mais elle se dissout plus lentement dans l'éther, le benzol et l'alcool amylique. La vératrine entre en fusion vers 150° et par refroidissement se prend en une masse résinoïde. L'acide sulfurique dissout la vératrine en se colorant en jaune et cette coloration, dans l'espace d'une demi-heure, passe à l'orangé, au rouge sang, puis au rouge carmin; lorsqu'on traite la solution sulfurique fraîche par une goutte d'eau, on obtient immédiatement la coloration rouge, mais elle est moins pure; lorsqu'on ajoute goutte à goutte 1 vol. d'eau de brome à la solution sulfurique fraîche, il se produit immédiatement une coloration rouge pourpre. Les réactifs de Froehde et d'Erdmann produisent les mêmes colorations que l'acide sulfurique concentré, mais ces colorations se succèdent plus rapidement. L'acide chlorhydrique concentré dissout la vératrine sans se colorer, mais lorsqu'on chauffe la solution avec précaution, il se produit une coloration rouge cerise durable. Lorsqu'on étend dans une capsule en porcelaine une petite quantité de solution sulfurique de vératrine et que l'on saupoudre de sucre, il se produit peu à peu une coloration verte qui passe au bleu intense; on obtient très aisément cette réaction en pulvérisant intimement 1 partie de l'alcaloïde avec 6 p. de saccharose, puis en traitant la poudre obtenue par l'acide sulfurique concentré.

La vératrine officinale se composerait de deux alcaloïdes isomères de la formule : $C^{32}H^{19}NO^9$, dont l'un est cristallisé et insoluble dans l'eau — vératrine cristallisée, cévadine de Wright et Luff — et dont l'autre est amorphe et soluble dans l'eau — vératridine, vératrine soluble —; le mélange des deux alcaloïdes est insoluble dans l'eau (Bosetti).

Pour obtenir la cévadine (vératrine cristallisée), on dissout la vératrine officinale dans de l'alcool concentré, puis on chauffe la solution à la température de 60—70° et l'on y ajoute, en agitant, de l'eau bouillante jusqu'à ce qu'il se forme dans le liquide un trouble persistant que l'on fait disparaître par quelques gouttes d'alcool; la liqueur est abandonnée à l'évaporation à la température de 60—70; après quelque temps, il s'est déposé une poudre cristalline que l'on recueille, qu'on lave au moyen d'un peu d'alcool dilué, puis qu'on fait cristalliser de l'alcool bouillant. La liqueur séparée des cristaux, clarifiée par quelques gouttes d'alcool et abandonnée de nouveau à la cristallisation dans les mêmes

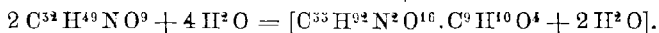
conditions que ci-dessus, peut fournir une nouvelle quantité de cristaux; on retire de cette façon, en cristaux de cévadine, $\frac{1}{3}$ du poids de la vératrine officinale employée. Les eaux-mères évaporées à 60 ou 70°, jusqu'à ce que toute odeur d'alcool ait disparu, précipitent une quantité notable d'une masse résinoïde qui renferme les deux bases de la vératrine officinale, en proportions différentes de cette dernière. La liqueur surnageante contient la vératridine (vératrine soluble) que l'on peut en retirer par une évaporation rapide dans le vide, sur l'acide sulfurique (E. Schmidt).

La vératrine cristallisée ou cévadine: $C^{52}H^{43}NO^3$, forme des aiguilles incolores, qui entrent en fusion à 205° et se dissolvent facilement dans l'alcool bouillant. Lorsqu'on la fait bouillir avec une solution saturée d'hydrate barytique dans l'alcool dilué, la cévadine absorbe de l'eau et se dédouble en acide angélique: $C^8H^8O^3$, et en cévidine ou cévine: $C^{27}H^{45}NO^3$ (Bosetti):



La cévidine est un alcaloïde amorphe entrant en fusion à 182—185°, qui se comporte à peu près comme la vératrine officinale en présence des réactifs, mais dont la poudre ne provoque pas l'éternuement. Traitée par le sucre et l'acide sulfurique, elle donne une coloration brun rouge et non pas une coloration verte, comme le fait la vératrine cristallisée.

La vératridine: $C^{32}H^{49}NO^3$ (vératrine soluble), est une masse amorphe, jaunâtre, entrant en fusion vers 150°, qui se dissout dans 30 p. d'eau environ et dont la poudre fait éternuer; en contact avec l'eau, elle se transforme en vétratrate de vératroïne: $C^{35}H^{92}N^2O^{16}$. $C^9H^{10}O^4 + 2H^2O$.



La vératrine officinale sature bien les acides, mais elle donne des sels incristallisables.

Essai. — La vératrine officinale doit se dissoudre dans 4 p. d'alcool, dans 2 p. de chloroforme, en donnant des solutions d'une réaction très alcaline. Elle doit se volatiliser entièrement sur la lame de platine et ne céder que très peu de chose à l'eau bouillante; sa solution alcoolique ne doit pas être précipitée par le chlorure de platine; enfin, elle doit donner les réactions d'identité que nous avons énumérées ci-dessus.

Usages. — La vératrine est un antipyrétique énergique; on l'ordonne en pilules ou en injections sous-cutanées, contre les douleurs rhumatismales ou névralgiques.

Dose maxima: Pharm. germ.: 0,005 g. en une fois; en un jour, 0,02 g. Pharm. belge: 0,01 g. en une fois; 0,02 g. en un jour.

Suivant Wright et Luff et suivant Couerbe, la semence de cévadille renfermerait encore un alcaloïde particulier (vératrine de Wright et Luff): $C^{37}H^{63}NO^{11}$, qui est peut-être identique avec la vératridine.

Enfin, d'après Weigelin, il existerait encore dans la semence de cévadille deux alcaloïdes, auxquels cet auteur a donné le nom de sabadilline et de sabatrine.

Les rhizomes du *Veratrum album* et du *V. viride* renferment des alcaloïdes particuliers auxquels on a donné les noms de jervine, de véralbine, de rubijervine et de pseudojervine. On obtiendrait ces alcaloïdes en extrayant le rhizome du *Veratrum album* par de l'alcool acidulé d'acide tartrique; on évapore l'alcool, on sépare les résines par addition d'eau et filtration, puis on

soumet la liqueur à une précipitation fractionnée, par une solution de carbonate sodique. La première fraction renferme surtout la pseudojervine : $C^{29}H^{43}NO^7$, la quatrième fraction la vérastralbine : $C^{28}H^{45}NO^5$. Les fractions 2 et 3 renferment un mélange de jervine : $C^{26}H^{37}NO^3$ et de rubijervine : $C^{26}H^{43}NO^2$. On isole ces alcaloïdes l'un de l'autre, en traitant ces fractions par l'éther bouillant et en faisant cristalliser; les cristaux sont transformés en sulfate; le sulfate de jervine est difficilement soluble et se sépare; au contraire, le sulfate de rubijervine reste dans les eaux-mères; on peut l'en précipiter par le carbonate sodique.

La jervine forme des cristaux blancs qui entrent en fusion à 237° ; elle est à peine soluble dans l'eau. L'acide sulfurique concentré la colore en jaune, puis en brun, enfin en brun verdâtre; si l'on ajoute du sucre, il se produit une coloration bleue. La jervine forme avec le chlorure d'or, un sel double cristallisable.

Alcaloïdes des Cryptogames.

Muscarine : $C^5H^{14}NO^2$. On la rencontre dans la fausse oronge (*Amanita muscaria*, *Agaricus muscarius*). Pour la retirer, on dessèche le champignon à une température modérée, ou bien à l'air sec, on le pulvérise et on l'extrait à différentes reprises au moyen d'alcool concentré. La préparation au moyen du suc frais est incommode et donne lieu à une grande déperdition d'alcaloïde. Le résidu de l'évaporation des liquides alcooliques est repris par l'eau et filtré, puis précipité par l'acétate plombique et l'ammoniaque; l'excès de plomb est écarté par l'acide sulfurique dilué. La liqueur jaunâtre obtenue est additionnée d'iodure mercuricopotassique (solution privée d'un excès d'iodure potassique), puis d'une très petite quantité d'acide sulfurique dilué, et ensuite elle est filtrée. Le liquide filtré renferme encore une partie de l'alcaloïde; on le traite par l'hydrate barytique, jusqu'à réaction faiblement alcaline, puis on le sature de sulfure hydrique, on filtre, on précipite l'iode par l'acétate plombique, et l'excès de plomb par l'acide sulfurique. On concentre alors le liquide et on le précipite une seconde fois par l'iodure mercuricopotassique; les précipités réunis sont additionnés d'un égal volume d'hydrate barytique humide, puis suspendus dans l'eau et traités par le sulfure hydrique. On filtre pour séparer la liqueur du sulfure mercurique, on chasse l'excès de sulfure hydrique et l'on ajoute un excès de sulfate d'argent et de l'acide sulfurique, jusqu'à réaction légèrement acide; on filtre, le liquide filtré renferme le sulfate de muscarine et l'excès de sulfate d'argent; on l'additionne d'un excès d'hydrate barytique, on filtre de nouveau, on sépare l'excès de baryte par l'anhydride carbonique, on évapore le liquide filtré dans le vide, et on l'extrait enfin par l'alcool absolu. Par évaporation, ce dernier abandonne la muscarine.

La muscarine est un liquide sirupeux, incolore, inodore, insipide, très alcalin; elle précipite les solutions des sels de fer et de cuivre. Lorsqu'on l'abandonne pendant un certain temps sous cloche, en présence d'acide sulfurique concentré, elle se prend en cristaux; mais au contact de l'air, elle redevient aussitôt déliquescente; elle se dissout en toute proportion dans l'eau et dans l'alcool; elle est peu soluble dans le chloroforme; elle est insoluble dans l'éther. Lorsqu'on chauffe la base solide, elle fond d'abord, puis commence à brunir vers 80° , redevient solide vers 100° , et, à une température supérieure, se décompose en dégageant une faible odeur de tabac. La muscarine n'est pas modifiée par coction avec l'acide sulfurique dilué, ou avec la solution diluée d'hydrate potassique, mais lorsqu'on la chauffe avec de l'hydrate potassique humide, elle dégage de la triméthylamine puis de l'ammoniaque.

La fausse oronge renferme, outre de la muscarine, de la neurine (amanitine de Schmie de berg et Harnack). Or cette neurine, de même que celle que l'on retire du jaune de l'œuf de la poule, fournit de la muscarine lorsqu'on l'oxyde

par l'acide nitrique. La muscarine doit donc être considérée comme une ammoniacque dérivée de la triméthylamine, de même que la bétaine et la neurine; c'est un produit d'oxydation de cette dernière.

Bétaine: $N(CH^3)_3.C^2H^5O^2$.

Neurine: $N(CH^3)_3.C^2H^5O.OH$.

Muscarine: $N(CH^3)_3.C^2H^5O^2.OH$ (Schmiedeberg et Harnack).

La muscarine est extrêmement toxique.

Alcaloïdes du seigle ergoté.

L'ergot du seigle, c'est-à-dire le sclérote du *Claviceps purpurea*, paraît renfermer plusieurs alcaloïdes et d'autres substances chimiquement mal définies, qui, sans doute, se transforment aisément sous l'influence des manipulations employées. Chacun des chimistes qui, dans ces dernières années, se sont occupés de la composition du seigle ergoté, a rencontré l'un ou l'autre principe nouveau, sans retrouver une partie de ceux qui avaient été précédemment découverts. Ainsi Wenzel obtint du seigle ergoté deux alcaloïdes, l'ecboline et l'ergotine, auxquels il attribuait les propriétés actives du seigle ergoté, et un acide qu'il nomme acide ergotique. Plus tard, Dragendorff, Zweifel et Nikitin, admirèrent que l'activité de la drogue était due à la scléromucine ainsi qu'à l'acide sclérotinique (acide ergotique de Wenzel?).

Tanret a retiré du seigle ergoté une substance à réaction alcaline qu'il a appelée ergotinine. Suivant Denzel, cette substance serait l'ecgonine de Wenzel, ou bien plutôt un mélange d'ecgonine et d'ergotine. Enfin Kobert aurait retiré un alcaloïde (cornutine) et un acide (acide sphacélique) différant complètement des produits décrits par les auteurs précédents (?).

Ecboline et ergotine de Wenzel. On obtient ces alcaloïdes en précipitant par l'acétate de plomb l'extrait aqueux de seigle ergoté préparé à froid; on élimine le plomb par le sulfide hydrique, on concentre et l'on précipite l'ecboline par le chlorure mercurique pulvérisé, on recueille le dépôt, on le lave et on le traite, sous l'eau, par le sulfide hydrique. Le chlorhydrate d'ecboline resté dans la liqueur est traité par du phosphate d'argent fraîchement précipité, filtré, agité avec de la chaux qui enlève l'acide phosphorique, filtré de nouveau, débarrassé de l'excès de chaux par l'anhydride carbonique et évaporé à une température modérée. Pour retirer l'ergotine, on précipite par le sulfide hydrique l'excès de mercure renfermé dans la liqueur dont on a précipité l'ecboline par le chlorure, puis on ajoute de l'acide phosphomolybdique qui précipite l'ergotine. Le précipité est délayé dans l'eau, mis en digestion avec du carbonate barytique. La liqueur filtrée et évaporée à siccité, avec précaution, fournit l'ergotine.

L'ecboline et l'ergotine sont l'une et l'autre amorphes, de couleur brune, possèdent une réaction alcaline et une saveur faiblement amère; elles sont solubles dans l'eau et l'alcool, et insolubles dans l'éther et le chloroforme; leurs

sels sont amorphes. Elles sont précipitées de leurs solutions par les principaux réactifs minéraux des alcaloïdes.

Acide sclérotinique : $C^{12}H^{19}NO^3$ (?) (Dragendorff et Podwissotzki). Le seigle ergoté en renferme de 2—4 ‰. C'est une masse amorphe, inodore, insipide, jaune brunâtre, hygroscopique, d'une réaction faiblement acide, qui se dissout facilement dans l'eau et difficilement dans l'alcool; il ne réduit que lentement la solution cuprico-potassique; ce n'est donc pas un glucoside; il est précipité par le tannin et par l'acide phosphomolybdique. On l'obtient en traitant l'extrait aqueux de l'ergot, évaporé à consistance sirupeuse, sous pression réduite, par un égal volume d'alcool à 95 ‰; les corps gras, les sels et la scléromucine sont précipités; on filtre et l'on ajoute de l'alcool absolu; puis on abandonne la liqueur au repos pendant 24 heures; il s'est précipité des sclérotinates de potassium, de sodium, de calcium, que l'on recueille, qu'on lave à l'alcool concentré, puis que l'on dissout dans de l'alcool à 40 ‰, renfermant 5—6 ‰, d'acide chlorhydrique à 1,1 pes. spéc. On précipite de nouveau l'acide par l'alcool absolu; au besoin, on répète plusieurs fois la solution dans l'acide chlorhydrique et la précipitation par l'alcool absolu. A chaque opération, l'acide sclérotinique se sépare de plus en plus privé de matières minérales. Il est toutefois très difficile de l'obtenir exempt de cendres.

On obtient, mais avec de grandes pertes, un acide sclérotinique plus pur, en extrayant d'abord l'ergot pulvérisé, par de l'éther, puis par de l'alcool à 85 ‰. Alors seulement, on extrait la poudre au moyen d'une petite quantité d'eau froide. La solution obtenue est précipitée par l'alcool absolu et traitée de la façon indiquée ci-dessus.

L'activité des différents constituants que nous venons d'énumérer est très discutée. Suivant Denzel, elle doit être attribuée à l'ecboline, à l'ergotine et à l'acide sclérotinique réunis. Des expériences ont montré que l'effet obtenu était beaucoup moindre lorsque l'on n'employait que l'une de ces substances ou deux quelconques d'entre elles.

Scléromucine. C'est un mucilage amorphe qui se précipite de l'extrait aqueux de l'ergot lorsqu'on le traite par l'alcool dilué. C'est une substance assez complexe, impure; elle renfermerait plus de 25 ‰, de cendres. Denzel la considère comme une combinaison d'acide sclérotinique avec les bases inorganiques des cendres.

Sclérérythrine. C'est la matière colorante de la couche extérieure de l'ergot. On l'obtient en extrayant la poudre récente par de l'éther et en traitant le résidu de l'évaporation de la liqueur éthérée par une petite quantité d'eau acidulée d'acide tartrique; on dessèche la masse, on l'extrait par l'alcool à 95 ‰ et l'on évapore de nouveau; enfin, on extrait le résidu par l'éther et on précipite la sclérérythrine, de la solution éthérée, par l'essence de pétrole. La sclérérythrine est une poudre rouge amorphe, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool absolu et dans l'acide acétique glacial. L'ammoniaque et les alcalis dilués la dissolvent en rouge violet; l'eau de chaux et l'eau de baryte en bleu violet; l'acide sulfurique en violet foncé; le sulfate aluminique et le chlorure stanneux la colorent en rouge vif.

Scléroïodine. Elle existe dans le résidu de la préparation de la sclérérythrine; on peut l'extraire par l'hydrate potassique dilué et la précipiter par l'acide chlorhydrique. C'est une poudre d'un bleu noir foncé, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et le chloroforme, qui se dissout en violet dans l'acide sulfurique concentré et dans les bases diluées.

Scléroxanthine : $C^7H^7O^5 + H^2O$. **Sclérocristalline :** $C^7H^7O^5$. Elles sont toutes deux cristallines; on les retire du résidu de la préparation de la sclérérythrine; leur solution alcoolique est colorée en violet, puis en rouge par le chlorure ferrique.

On rencontre encore dans la solution qui a servi à la préparation de la sclé-

rérythrine deux produits de décomposition de cette dernière : l'un, d'une réaction acide, l'acide fuscosclérotinique; l'autre, d'une réaction alcaline, la picrosclérotine.

Ergotinine : $C^{55}H^{40}N^1O^6$ (Tanret).

Préparation. — On l'obtient en extrayant par de l'alcool à 95 %, le seigle ergoté finement pulvérisé. Les liqueurs réunies et rendues alcalines par l'hydrate sodique sont débarrassées de l'alcool par la distillation et agitées avec une grande quantité d'éther. L'extrait éthéré est à son tour fortement agité avec de l'eau qui le débarrasse des matières grasses saponifiées; l'alcaloïde est resté en solution dans l'éther. On le transforme en citrate, en agitant l'éther avec une solution d'acide citrique. Le citrate est lavé à l'éther et décomposé par le carbonate potassique, en présence d'éther. On recueille la couche éthérée, on la décolore par le charbon animal, et on évapore l'éther, jusqu'à ce que la liqueur commence à se troubler; on introduit alors cette dernière dans un vase que l'on bouche soigneusement et qu'on abandonne au repos. Après 24 heures, on recueille les cristaux d'ergotinine qui se sont formés, et l'on abandonne la liqueur éthérée à l'évaporation. Il se dépose une nouvelle quantité de cristaux. Rendement : 0,12 %. Lorsqu'on évapore les eaux-mères à siccité, on obtient un résidu d'ergotinine amorphe.

Propriétés. — L'ergotinine se présente sous forme de longues aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme; ses solutions sont fluorescentes et ne tardent pas à se colorer en vert, puis en brun, lorsqu'on les abandonne au contact de l'air. L'acide sulfurique concentré donne avec l'ergotinine une solution rouge, passant au violet, puis au bleu; cette coloration se produit surtout bien en présence d'un peu d'éther. Le sulfate et le lactate d'ergotinine sont cristallins. Lorsqu'on distille l'alcaloïde avec les carbonates alcalins, il donne de grandes quantités de méthylamine. Les solutions d'ergotinine sont précipitées par l'iodure mercurico-potassique, par l'iodure potassique ioduré, l'acide phosphomolybdique, le tannin, les chlorures d'or et de platine et par l'eau de brome.

Lycopodine : $C^{52}H^{32}N^2O^5$. Cet alcaloïde a été rencontré par Boedeker dans le *Lycopodium complanatum*. Pour l'en retirer, on traite la plante sèche par l'alcool bouillant, on filtre, on distille l'alcool, puis on épaise le résidu qu'il a abandonné par de l'eau tiède, en malaxant la masse entre les doigts, jusqu'à ce que le liquide extractif, filtré, ne soit plus amer et ne précipite plus par l'eau iodée. Ce liquide est traité par l'acétate plombique et filtré; la liqueur filtrée est débarrassée de l'excès de plomb par le sulfide hydrique, évaporée fortement, rendue alcaline par l'hydrate sodique et agitée avec de l'éther. Le résidu de la solution éthérée est repris par l'acide chlorhydrique dilué; on filtre, on évapore à cristallisation, on recueille le chlorhydrate formé, on le purifie par des cristallisations successives, enfin on le décompose par l'hydrate potassique. La lycopodine se sépare sous forme d'une masse résinoïde, qui, par le repos, se change en cristaux prismatiques monocliniques. La lycopodine est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzol et l'alcool amylique; elle possède une saveur amère. Son chlorhydrate est cristallisé : $C^{52}H^{32}N^2O^5 \cdot 2HCl \cdot 2H^2O$.

Ptomaines.

On donne le nom de ptomaines ou d'alcaloïdes cadavériques (de πτωμαζ cadavre) aux bases organiques retirées des matières albuminoïdes en putréfaction.

En 1853, Panum retira des chairs putréfiées un extrait toxique; il déclara toutefois que cet extrait ne devait pas son activité aux alcaloïdes. En 1868, Bergmann et Schmiedeberg retirèrent du pus septique une substance azotée vénéneuse à laquelle ils donnèrent le nom de sepsine; en 1869, Zülzer et Sonnenschein isolèrent des macérations anatomiques un alcaloïde vénéneux, dilatant la pupille. Toutefois, les auteurs précédents ne tirèrent pas de conclusions générales de leurs observations. En 1872, Selmi annonça que l'estomac des personnes ayant succombé à une mort naturelle, contient des substances analogues aux alcaloïdes végétaux. Vers la même époque, Gautier constatait la présence d'alcaloïdes toxiques dans les produits de la putréfaction des albuminoïdes. Plus tard, le même auteur a reconnu qu'il se formait des substances analogues dans l'organisme vivant et que la destruction de la matière albuminoïde dans chacune de nos cellules est analogue non seulement à sa putréfaction en présence des bactéries, mais aussi à sa décomposition par l'eau et les alcalis à haute température. Gautier propose de distinguer les alcaloïdes normaux de l'organisme vivant par le nom de leucomaines (de λευκωμαζ, blanc d'œuf).

Les ptomaines peuvent s'extraire par la méthode de Stas. C'est celle que Selmi a surtout employée.

Gautier et Etard soumettent à la distillation à basse température, dans le vide, les substances albuminoïdes putréfiées. Le résidu de la distillation est épuisé par l'éther, qui dissout les ptomaines et un acide gras qui cristallise lorsqu'on volatilise l'éther. Les eaux-mères, séparées de l'acide gras, sont acidulées par l'acide sulfurique dilué, filtrées, additionnées d'hydrate potassique et agitées avec de l'éther. Par évaporation spontanée, l'éther abandonne des ptomaines que l'on peut séparer par distillation dans le vide ou par précipitation fractionnée au moyen du chlorure de platine. Le résidu de l'extraction par l'éther, lorsqu'on l'agit avec l'alcool amylique, fournit encore une petite quantité de ptomaines.

Les ptomaines sont des liquides huileux, incolores, très alcalins, bleuissant le tournesol, saturant exactement les acides forts. En s'unissant aux acides, elles donnent des sels cristallisables, très altérables en présence d'un excès d'acide minéral, qui les colore en rose et en précipite rapidement une résine brune. Toutes paraissent très oxydables et très instables. L'odeur de ces alcaloïdes est faible, mais tenace; elle rappelle l'aubépine, le musc, le seringa, la fleur d'oranger, la rose; toutes donnent avec l'acide chlorhydrique des sels cristallisables, mais facilement résinifiables, et des chloroplatinates, tantôt assez solubles, tantôt peu solubles et précipitant en jaune pâle, couleur chair; il faut se hâter de les sécher, si l'on veut les conserver sans altération. La lumière modifie la couleur de quelques-uns de ces sels.

De ces alcaloïdes, les uns sont solubles dans l'éther, et ce sont les principaux; d'autres sont solubles dans le chloroforme ou l'alcool amylique seulement.

Tous les réactifs généraux des alcaloïdes précipitent aussi les ptomaines. L'acide iodhydrique ioduré donne avec eux des composés cristallisables.

Leurs réactions colorées caractéristiques sont les suivantes :

L'acide sulfurique, employé avec précaution, les colore en rouge violacé.

L'acide chlorhydrique seul, ou mieux, mélangé d'un peu d'acide sulfurique, donne avec elles une couleur rouge violet, que la chaleur développe.

L'acide nitrique, chauffé pendant quelque temps avec elles, puis saturé de potasse, produit une belle coloration jaune d'or.

L'acide iodique, mêlé d'acide sulfurique, puis de bicarbonate de soude, produit avec les ptomaines, une coloration rouge violacé plus ou moins manifeste, comme

avec la codéine et la morphine; mais parmi ces bases, il en est qui ne donnent pas cette réaction.

Les ptomaines, toutes fort oxydables à l'air, sont par conséquent très réductrices; elles réduisent à froid ou à chaud, l'acide iodique, l'acide chromique, le chlorure d'or, le nitrate d'argent et le chlorure ferrique, qui peut alors donner du bleu de Prusse avec le ferricyanure de potassium. Cette réaction est également donnée par quelques alcaloïdes végétaux; toutefois, la production du bleu de Prusse dans les conditions ci-dessus peut donner une précieuse indication, et empêcher de considérer une base cadavérique, recueillie par l'expert, comme cause de la mort.

La plupart des ptomaines précipitent, puis réduisent le chlorure d'or; elles précipitent le plus souvent en blanc le chlorure de mercure; celles d'origine cadavérique, tantôt précipitent, tantôt ne précipitent pas le bichlorure de platine.

Les leucomaines urinaires et musculaires donnent des chloroplatinates solubles.

L'acide picrique trouble les ptomaines, puis laisse déposer un précipité cireux, couleur tabac d'Espagne ou jaune pâle.

L'acide tannique donne avec elles un précipité abondant.

Le réactif de Meyer produit avec les ptomaines un dépôt de couleur blanchâtre.

Tous les sels solubles de ces ptomaines sont déliquescents et brunissent à l'air.

Les bases libres absorbent directement l'acide carbonique ambiant.

Les alcaloïdes cadavériques sont, en général, vénéneux à un haut degré. Sur les animaux, les principaux phénomènes observés ont été les suivants :

Dilatation de la pupille au début, puis rétrécissement. Convulsions tétaniques, bientôt suivies de flaccidité musculaire.

Ralentissement, rarement augmentation, des battements cardiaques.

Perte absolue de la sensibilité cutanée.

Perte de la contractilité musculaire.

Paralysie des vaso-moteurs.

Respiration très ralentie.

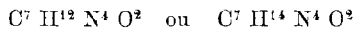
Somnolence à laquelle succède la mort avec le cœur en systole.

Jusqu'ici, toutes les ptomaines retirées des liqueurs putrides, ainsi que les leucomaines extraites des liquides de l'économie, ont pu être nettement distinguées par leurs réactions colorées ou leurs effets physiologiques, des alcaloïdes vénéneux végétaux, avec lesquels elles ne se confondent jamais, quoique plusieurs d'entre elles rappellent, surtout par leurs réactions colorées, la morphine, la codéine, l'atropine, la delphinine, la muscarine, la bétaine, etc.

La composition des ptomaines est encore assez peu connue. Gautier et Etard ont retiré des produits de la putréfaction du scombres, deux bases dont l'une répond à la formule : $C^9H^{13}N$, qui est celle d'une parvoline. Ils ont aussi extrait un alcaloïde liquide, à odeur de seringue, entrant en ébullition vers 210° , qui répond à la formule : $C^8H^{15}N$, représentant une hydrocollidine. Cette dernière base se forme dans la putréfaction des différentes matières albuminoïdes. Elle est isomère et assez analogue à l'hydrocollidine que Cahours et Etard ont dérivée de la nicotine.

Pouchet a retiré deux ptomaines dont la première a pour formule : $C^7H^{18}N^2O^6$, la seconde : $C^2H^{12}N^2O^4$. Ces bases paraissent se rapprocher des oxybétaines.

Leucomaines. Pouchet (1880) a retiré de l'urine normale un alcaloïde fixe, cristallisé, oxydable, très toxique, dont la composition répond à l'une des formules :



Gautier a retrouvé de très petites quantités de leucomaines dans les urines normales dans la salive physiologique, le venin des serpents, le suc musculaire

et jusque dans la soie. Il considère la production des ptomaines comme un acte physiologique constant et nécessaire, qui accompagne le dédoublement des albuminoïdes, au même titre que la formation de l'anhydride carbonique, de l'eau, de l'urée. Lorsque l'excrétion par les reins, la peau, l'intestin, etc., de ces poisons est supprimée ou enrayée, ou lorsque leur production augmente, ces substances, n'étant plus éliminées, réagiraient sur les centres nerveux et produiraient les désordres pathologiques qui caractérisent les diverses maladies.

MATIÈRES AMÈRES.

On désigne sous le nom de matières amères, une classe de composés, dont la constitution est fort peu connue encore, mais qui possèdent les propriétés communes suivantes: elles sont privées d'azote; en second lieu, leur saveur est amère. Presque toutes les familles végétales renferment des substances amères; quelques-unes, en grand nombre; telles sont les Gentianées, les Composées, etc.; d'autres n'en renferment que très exceptionnellement: Papavéracées, Légumineuses, Solanées, Graminées, etc.

Les procédés de préparation des matières amères sont très variés: nous les exposerons, lorsque nous traiterons chacune de ces substances.

Les matières amères sont généralement solides, cristallines; quelquefois, elles sont amorphes; elles possèdent une réaction neutre ou faiblement acide; leur saveur est ordinairement très amère; elles constituent parfois des poisons très violents. Elles sont partiellement solubles dans l'eau, et la partie insoluble dans ce liquide est enlevée par l'alcool, l'éther ou le chloroforme. Quelques-unes d'entre elles forment avec les acides ou avec les bases des combinaisons cristallisables; mais généralement, sous l'influence de ces réactifs, elles se transforment en masses résinoïdes, sans former de sucre. L'acide nitrique concentré transforme quelques substances amères en nitro-dérivés, et, par une action ultérieure, en acide oxalique. Ce dernier acide se forme aussi lorsqu'on soumet les matières amères à la fusion avec de l'hydrate potassique.

Le procédé de Dragendorff pour la recherche des matières amères, a été exposé à l'article: bière (voyez p. 497 et suiv.).

Anémone: $C^{15}H^{12}O^6$. Camphre d'anémone, camphre de pulsatille. — Elle paraît se former, ainsi que l'acide anémone: $C^{15}H^{12}O^7$, aux dépens d'une essence acre, que l'on obtient en soumettant à une distillation à la vapeur d'eau, différentes anémones, *A. pulsatilla*, *A. pratensis* et *A. nemorosa*, ainsi que différents *Ranunculus*: *R. flammula*, *R. bulbosus*, *R. sceleratus*. Lorsqu'on agite le liquide distillé avec de l'éther, celui-ci lui enlève une essence jaune, neutre, d'une saveur brûlante, dont les vapeurs attaquent fortement les muqueuses des yeux et qui produit des ampoules sur la peau. A la longue, cette essence se solidifie, par suite de la formation d'acide anémone, substance blanche, pulvérulente, et de l'anémone, qui est cristallisée. On sépare l'anémone par l'alcool qui ne dissout pas l'acide anémone.

L'anémone forme des cristaux incolores, inodores, brillants; sa saveur, d'abord peu prononcée, devient bientôt brûlante; elle est peu soluble dans l'eau et l'éther; mais elle se dissout bien dans l'alcool bouillant et le chloroforme. L'anémone est toxique; elle se volatilise à 150°, en émettant des vapeurs piquantes. L'acide sulfurique concentré la dissout sans se colorer; l'acide nitrique donne de l'acide oxalique.

L'acide anémone: $C^{13}H^{14}O^7$, est une poudre blanche, inodore et insipide, non toxique, à réaction acide, qui est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il se dissout dans les hydrates alcalins et alcalino-terreux, en formant des combinaisons salines.

Picrotoxine, $C^{56}H^{51}O^{15}$.

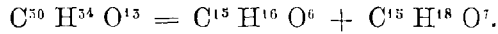
Picrotoxinum.

La picrotoxine est la partie active de la coque du Levant.

Préparation. — On l'obtient en exprimant à chaud la graine, afin de la débarrasser aussi complètement que possible de l'huile qu'elle renferme: puis en faisant bouillir à plusieurs reprises le tourteau divisé avec de l'eau, pour enlever la picrotoxine et écarter les matières grasses; on filtre les solutions aqueuses chaudes, on les additionne d'acétate de plomb en solution, on les filtre de nouveau, on les débarrasse par le sulfide hydrique de l'excès de plomb qu'elles renfermaient, enfin on les évapore et on les abandonne au repos pendant plusieurs jours. La picrotoxine qui se dépose est lavée à l'eau froide, purifiée par des cristallisations de l'eau bouillante, puis dissoute dans l'alcool concentré bouillant et cristallisée de nouveau. La cocculine qui accompagne la picrotoxine ne se dissout pas dans l'alcool; on l'obtient comme résidu. (Schmidt et Löwenhardt.)

La picrotoxine forme des aiguilles cristallines qui entrent en fusion à 200°. Elle est inodore, possède une saveur très amère et une réaction alcaline; elle se dissout difficilement dans l'eau froide: 400 p. d'eau à 15°; l'eau et l'alcool bouillants en dissolvent de grandes quantités; elle n'est pas très soluble dans le chloroforme ni dans l'éther, mais les solutions aqueuses des hydrates alcalins la dissolvent aisément. La solution aqueuse de la picrotoxine mousse avec l'eau, comme celle de la saponine. La solution ammoniacale de nitrate d'argent et la liqueur de Fehling sont réduites à chaud par la picrotoxine. La solution de la picrotoxine dans l'acide sulfurique possède une couleur orangée; cette couleur passe au violet lorsqu'on ajoute une trace de dichromate potassique, et au brun par une plus grande quantité de ce sel. Lorsqu'on mélange la picrotoxine avec 3 p. de nitrate potassique et de l'acide sulfurique concentré en quantité suffisante pour obtenir une pâte, puis que l'on triture avec un excès de lessive concentrée de soude, on obtient une solution d'un rouge intense (Langley). Par fusion avec l'hydrate potassique, la picrotoxine donne des substances résinoïdes, des traces de phénols, des acides acétique, formique et oxalique; lorsqu'on la chauffe avec de la chaux sodée, elle donne de l'acétone. Lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps la picrotoxine avec 20 p. de benzol, elle se décom-

pose en picrotoxine : $C^{15}H^{16}O^6$, et en picrotine : $C^{15}H^{18}O^7$ (Löwenhardt) :



Le brome dédouble la picrotoxine et produit dans sa solution aqueuse un précipité de monobromopicrotoxine : $C^{15}H^{13}BrO^6$.

La picrotine est insoluble dans le benzol; la solution séparée de la picrotine, abandonne des cristaux de picrotoxine.

La picrotoxine en solution neutre ou acide est enlevée par l'éther, le chloroforme et l'alcool amylique, mais elle n'est pas enlevée d'une solution alcaline par les mêmes dissolvants. Cette propriété permet de déceler aisément la picrotoxine dans la bière; on neutralise la bière au moyen de magnésie, puis on l'évapore à consistance sirupeuse. On fait digérer le sirop avec 4—5 fois son vol. d'alcool, on filtre, on évapore le liquide filtré et on le reprend par l'eau bouillante; on filtre à travers un filtre mouillé, on laisse refroidir le liquide, on l'acidule par l'acide sulfurique, puis on l'agite à plusieurs reprises avec de l'éther; par évaporation, ce dissolvant abandonne la picrotoxine que l'on purifie par cristallisation de l'eau bouillante, et que l'on caractérise par les réactions indiquées ci-dessus.

Cocculine (E. Schmidt) (anamirtine) : $C^{19}H^{26}O^{10}$. Il en existe de petites quantités dans la coque du Levant. La cocculine cristallise en aiguilles fines, difficilement solubles dans l'eau bouillante, presque insolubles dans l'eau froide, l'alcool et l'éther. Elle n'est pas amère et ne donne pas la réaction de Langley.

Colombine : $C^{21}H^{22}O^7$. Elle existe pour 0,8 % dans la racine de Colombo. On la retire en épuisant la racine de Colombo par de l'alcool bouillant; on évapore les extraits au quart du volume et on les abandonne pendant quelques jours à la cristallisation. La colombine obtenue peut être purifiée par cristallisation de l'éther absolu, bouillant. La colombine forme des cristaux blancs, transparents, inodores, d'une saveur amère, d'une réaction neutre; elle est à peine soluble dans l'eau, mais elle se dissout bien dans l'alcool et l'éther bouillants. L'acide sulfurique concentré la dissout en se colorant en rouge foncé.

Acide colombique : $C^{21}H^{22}O^6 + 1\frac{1}{2}H^2O$. C'est une combinaison amorphe, jaune, d'une réaction acide, d'une saveur amère, que l'on rencontre également dans la racine de Colombo.

Coussine, cosine, cousséine. En traitant les fleurs de Couso par un lait de chaux, en épuisant la masse par l'alcool, en chassant l'alcool et en sursaturant par l'acide acétique la liqueur aqueuse obtenue comme résidu, Bedall obtint un produit impur, amorphe, auquel il donna le nom de coussine. Ce produit, de couleur grisâtre, est peu soluble dans l'eau, mais il se dissout bien dans l'alcool, l'éther et les alcalis; il possède au plus haut degré les propriétés vermifuges de la plante. C'est un mélange de matières étrangères et d'une combinaison cristallisable, à laquelle Flückiger et Buri ont donné le nom de cosine, et à laquelle ils ont attribué la formule : $C^{34}H^{38}O^{10}$. On peut retirer cette dernière substance de la coussine de Bedall, en purifiant cette dernière par cristallisation de l'alcool très concentré ou de l'acide acétique glacial. La cosine cristallise en aiguilles du système rhombique, jaune de soufre, inodores, insipides, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant, l'éther, le chloroforme, le sulfide carbonique et le benzol; la cosine est peu soluble dans l'alcool froid, d'où il résulte que ce dernier dissolvant peu servir avantageusement à sa purification par des cristallisations successives. La cosine se dissout dans l'acide sulfurique concentré, à la température de 15°, en donnant une colo-

ration jaunâtre; par refroidissement de la solution sulfurique saturée, on obtient de beaux cristaux de cosine; lorsqu'on abandonne la liqueur à elle-même pendant longtemps, elle finit par prendre une belle couleur écarlate; cette coloration se produit immédiatement lorsqu'on chauffe modérément la solution sulfurique; en même temps, il se dégage une odeur d'acide isobutyrique, et lorsqu'on étend la solution d'eau, il se précipite des flocons rouge foncé, dont la composition serait représentée par la formule : $C^{23}H^{22}O^{16}$. Les alcalis caustiques et carbonatés, modérément chauffés, dissolvent abondamment la cosine, en donnant à la longue une solution rouge dont les acides précipitent la cosine non modifiée.

La cosine possède les propriétés vermifuges du koussou.

Quassine : $C^{34}H^{42}O^9$. Le bois de quassia en renferme 0,25 %. On l'obtient en évaporant l'extrait aqueux du bois aux $\frac{2}{3}$ du poids de la matière employée; on fait digérer le résidu pendant 24 heures avec un peu d'hydrate calcique, puis on l'évapore à consistance d'extrait et on l'épuise par de l'alcool à 90 %; on distille l'alcool, on dessèche le résidu, on le dissout dans la plus petite quantité possible d'alcool absolu et on y ajoute 60 vol. d'éther, aussi longtemps qu'il se précipite des matières extractives. On chasse l'éther, après avoir filtré la liqueur, et l'on répète le traitement par l'alcool et l'éther, jusqu'à ce que ce dernier ne produise plus de précipité dans la solution alcoolique; on ajoute alors à la solution alcoolique ou éthérée un peu d'eau et l'on abandonne le mélange à l'évaporation spontanée (Wiggers).

Christensen, qui a fait une étude approfondie de la quassine, conseille le procédé de préparation suivant : le quassia (5 kilog.) est bouilli à deux reprises, pendant plusieurs heures, avec l'eau; les liqueurs ramenées à 1 $\frac{1}{2}$ litre par la concentration, sont filtrées, puis traitées, après refroidissement, par le tannin; on doit avoir soin de maintenir la réaction neutre ou faiblement acide, par addition de carbonate sodique, attendu que le tannate de quassine est soluble dans un excès d'acide tannique. Le précipité lavé plusieurs fois à l'eau est mêlé, encore humide, de carbonate de plomb fraîchement précipité, et évaporé à siccité au bain-marie par petites portions. La masse séchée est épuisée à 4 reprises par l'alcool. On distille l'alcool, puis on évapore le liquide jusqu'à ce que des cristaux de quassine se séparent. On la fait cristalliser de la plus petite quantité possible d'alcool bouillant. On peut opérer une seconde purification en redissolvant dans un peu d'alcool bouillant, puis en précipitant la liqueur par l'eau bouillante. Rendement : 0,6 g. par kilogramme de quassia.

Préparée par le procédé de Wiggers, la quassine est amorphe. Obtenue par celui de Christensen, elle forme des lamelles cristallines, rectangulaires, biréfringentes. Elle est inodore, possède une saveur très amère et se dissout dans l'alcool (30 p. à 84 %), le chloroforme (2 p.); elle est peu soluble dans l'éther et l'essence de pétrole. Elle entre en fusion à 205°. Lorsqu'on la chauffe avec les acides dilués, elle donne une substance cristallisée : $C^{51}H^{58}O^9.4H^2O$, entrant en fusion à 237°.

A la dose de 0,005—0,01 g., la quassine stimule l'appétit, augmente la sécrétion biliaire, etc. Des doses supérieures à 0,012 g. par jour paraissent, dans la majorité des cas, produire de la chaleur dans les voies digestives, des maux de tête, des nausées, des vomissements.

Acide anacardique : $C^{14}H^{64}O^7$. Städtler a rencontré cet acide en même temps que le cardol, dans le péricarpe du fruit de l'*Anacardium occidentale* ou noix d'acajou. C'est une masse blanche, cristalline, qui entre en fusion à 26°; elle possède une saveur faiblement épicée, puis brûlante; elle est inodore à la température ordinaire; elle laisse sur le papier une tache grasse. Elle est insoluble dans l'eau, mais elle se dissout facilement dans l'alcool et l'éther, en donnant des solutions à réaction acide. L'acide anacardique forme des sels amorphes. L'acide sulfurique concentré le dissout en se colorant en rose pâle; l'acide nitrique concentré paraît le transformer en acides subérique et butyrique.

Cardol : $C^{24}H^{50}O^2$. Il est également retiré du péricarpe de la noix d'anacarde. Le cardol constitue un liquide oléagineux épais, jaune, rougeâtre en couche épaisse, d'une pes. spéc. de 0,978. Il est neutre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, il brûle avec une flamme fuligineuse; l'acide sulfurique concentré le dissout en se colorant en rouge sang, l'hydrate potassique donne avec le cardol une solution jaune devenant rouge à l'air. L'acide nitrique transforme le cardol en une poudre rouge vermillon. Le cardol exerce sur la peau une action vésicante. On rencontre dans le commerce un *Cardol vesicans*, qui est celui dont nous venons de parler, et un produit connu sous le nom de *Cardol pruriens*; ce dernier est retiré des fruits du *Semecarpus Anacardium*.

Elatérine : $C^{20}H^{28}O^5$. C'est la partie active de l'extrait connu sous le nom d'*elaterium*, que l'on retire des fruits de l'*Ecballium Elaterium*. L'élatérine cristallise en prismes ou en tables incolores, inodores, brillantes, qui possèdent une saveur âcre, très amère, et des propriétés drastiques. Elle est insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'éther; mais elle se dissout bien dans l'alcool. L'acide sulfurique concentré la colore en rouge foncé. On l'obtient en épuisant l'élatérine par l'eau, puis en faisant cristalliser de l'alcool bouillant le résidu de l'extraction aqueuse.

L'élatérine est un drastique énergique qui peut même devenir dangereux. Les préparations du commerce étant d'activité très variable, il est difficile de fixer les doses auxquelles on peut administrer l'élatérine. Il serait préférable de rayer cette drogue de la pratique médicale.

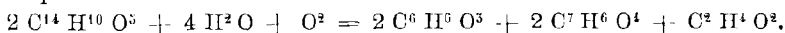
Arnicine : $C^{20}H^{50}O^4$. On la rencontre surtout dans les fleurs de l'*Arnica montana*; c'est une substance jaune, amorphe, d'une saveur âcre, peu soluble dans l'eau, mais qui se dissout facilement dans l'alcool, l'éther et les alcalis.

Tanacétine : $C^{14}H^{16}O^4$. C'est la matière amère des fleurs de la tanaisie (*Tanacetum vulgare*); c'est une substance amorphe, jaune ou brunâtre, très amère, qui, lorsqu'on la chauffe, dégage une odeur agréable de fleurs. Elle est peu soluble dans l'eau; elle se dissout mieux dans l'alcool, mais elle se dissout surtout bien dans l'éther. L'acide sulfurique concentré la dissout en se colorant peu à peu en rouge.

Absinthine : $C^{40}H^{56}O^8 + H^2O$ (Kromeyer), $C^{16}H^{20}O^4 - H^2O$ (Lüek). C'est une substance amorphe, jaunâtre, neutre et d'une odeur d'absinthe, d'une saveur très amère; elle est très peu soluble dans l'eau, mais elle se dissout bien dans l'alcool et l'éther. L'acide sulfurique concentré la dissout en se colorant en brunâtre, puis en bleu verdâtre; la solution passe au bleu foncé par quelques gouttes d'eau.

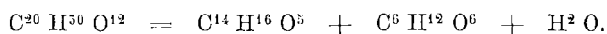
Erythrocentaurine : $C^{27}H^{24}O^8$. C'est la matière amère de la petite centauree; elle forme des cristaux incolores, inodores, à réaction neutre, qui se colorent en rouge à la lumière du soleil; elle est peu soluble dans l'eau froide, mais elle se dissout assez bien dans l'eau bouillante, l'alcool et le chloroforme.

Gentisine : $C^{44}H^{40}O^5$ (Gentianine, acide gentianique). Il en existe 0,1 % dans la racine de gentiane. On fait macérer pendant plusieurs jours avec de l'eau froide, la racine de gentiane pulvérisée, afin de lui enlever la gentiopierine; le résidu est alors desséché et épuisé par l'alcool fort; la liqueur alcoolique est évaporée à consistance sirupeuse, puis étendue d'eau. Il se forme un précipité que l'on recueille, qu'on lave à l'éther, puis que l'on fait cristalliser de l'alcool bouillant. La gentisine forme des aiguilles jaune pâle, brillantes, inodores et insipides, d'une réaction neutre; elle est très peu soluble dans l'eau et l'éther, mais elle se dissout dans 450 p. d'alcool absolu froid et dans 62—63 p. du même alcool bouillant. Par fusion avec l'hydrate potassique, elle se décompose en phloroglucine : $C^6H^6O^5$, en acide oxysalicylique : $C^7H^6O^4$, et en acide acétique :



Gentiopicroïne : $C^{20}H^{30}O^{12}$ (amer de gentiane). On prépare ce composé en traitant la racine de gentiane par de l'alcool à 70 %; on évapore à consistance d'extrait, puis on dissout le résidu dans 3 p. d'eau et on le traite, à 2 reprises, par du charbon animal granulé; ce dernier enlève la gentiopicroïne. On le lave avec un peu d'eau froide, puis on l'épuise par l'alcool bouillant à 80 %; on filtre, on distille l'alcool et l'on mélange le résidu avec $\frac{1}{2}$ vol. d'eau; on le filtre de nouveau pour séparer la résine qui s'est précipitée, et l'on fait digérer le liquide filtré pendant quelques heures au bain-marie avec de la litharge préparée. On dilue alors la masse au moyen d'eau bouillante, on la filtre à chaud, on débarrasse par le sulfide hydrique le liquide filtré de l'excès de plomb, on l'évapore à consistance sirupeuse, puis on l'agite avec un peu d'éther. Après 24 heures, on recueille la masse cristalline qui s'est formée, on la presse et on la fait cristalliser de l'eau bouillante, après l'avoir additionnée de charbon animal et filtrée.

La gentiopicroïne cristallise en aiguilles incolores, amères, d'une réaction neutre; elle renferme de l'eau de cristallisation qu'elle perd à l'air sec; lorsqu'elle est anhydre, elle fond à 120-125°. Elle est facilement soluble dans l'eau et l'alcool dilué; elle se dissout plus facilement dans l'alcool absolu. L'acide sulfurique concentré et froid la dissout sans se colorer; mais lorsqu'on chauffe modérément la solution, elle prend une coloration rouge carmin. Lorsqu'on fait bouillir la gentiopicroïne avec les acides dilués, elle se dédouble en sucre et en une substance amorphe, jaune brun, difficilement soluble dans l'eau froide, la gentiogénine : $C^{14}H^{16}O^5$.



Santonine, $C^{15}H^{18}O^3$.

Anhydride santoninique.

Santoninum.

Historique. — La santonine a été découverte presque simultanément, en 1830, par Kahler, pharmacien à Dusseldorf, et par Alms, pharmacien à Mecklembourg; elle a été étudiée ultérieurement par Tromsdorff, Liebig, Cannizzaro, Sestini et Hesse.

La santonine existe dans les capitules de l'*Artemisia contra*, connus généralement sous le nom de Semen contra. Cette drogue en renferme de 2-3 %.

Préparation. — On fait bouillir un mélange de 4 p. de semen contra grossièrement pulvérisé (si possible débarrassé de son essence) avec 1 $\frac{1}{2}$ p. de chaux délitée et 15-20 p. d'alcool à 60 %. On répète 2 ou 3 fois les coctions, on filtre la liqueur, on en chasse l'alcool par distillation et l'on évapore le résidu à 15 p. On ajoute alors goutte à goutte, en agitant, un excès d'acide acétique; il se précipite d'abord une résine brune que l'on sépare. On sursature faiblement la liqueur par le même acide et l'on abandonne au repos; la presque totalité de la santonine se précipite; on la recueille, on la lave au moyen d'un peu d'eau, on la dissout dans 10 p. d'alcool bouillant, on ajoute un peu de charbon animal, on filtre et l'on abandonne à la cristallisation. Par refroidissement, la santonine se précipite en cristaux incolores; on recueille ces cristaux, on les dessèche et on les conserve à l'abri de la lumière.

Propriétés. — La santonine cristallise en tablettes rhombiques, nacrées, inodores, d'une saveur amère, dont la pes. spéc. est de 1,217 à 21°. La santonine et ses solutions, exposées à la lumière, ne tardent

pas à se colorer en jaune; parfois alors les cristaux se brisent en fragments. Elle fond à 170° (Schmidt), en donnant un liquide incolore, qui, par refroidissement, se prend en une masse généralement cristalline, parfois amorphe, mais qui redevient cristalline lorsqu'on l'additionne d'une trace de chloroforme; une petite partie de la santonine peut se sublimer en aiguilles, sans subir de décomposition. La santonine se dissout dans 5000 p. d'eau froide, 250 p. d'eau bouillante, dans 43 p. d'alcool froid à 90 %, 3 p. d'alcool bouillant, 125 p. d'éther froid et dans 4 p. de chloroforme. Elle se dissout aussi dans différents acides, dans les huiles et les essences, mais elle est insoluble dans l'essence de pétrole. La santonine jaune donne avec l'alcool et le chloroforme des solutions jaunes, qui, par évaporation, déposent des cristaux incolores de santonine. Les alcalis et les carbonates alcalins dissolvent la santonine en formant des sels de l'acide santonique : $C^{15}H^{20}O^4$. Lorsqu'on décompose un santonninate par un excès d'acide chlorhydrique et que l'on agite immédiatement la liqueur avec de l'éther, ce dernier enlève l'acide santonique mis en liberté. Si, au contraire, on abandonne pendant quelque temps la solution chlorhydrique à elle-même, avant de l'agiter avec de l'éther, l'acide santonique perd une molécule d'eau en se transformant en son anhydride, la santonine.

L'acide sulfurique concentré dissout la santonine sans se colorer; à la longue cependant il prend une teinte jaune ou rougeâtre. L'acide nitrique concentré ne donne pas non plus de coloration à froid, mais avec le concours de la chaleur, il décompose la santonine en acides oxalique et succinique, etc. Le chlore et le brome donnent des produits de substitution; le brome en solution acétique, un produit d'addition, la dibromosantonine.

Lorsqu'on fait tomber une paillette de santonine sur un fragment d'hydrate potassique mouillé d'alcool, il se produit à l'endroit de contact une belle coloration rouge carmin. Chauffée pendant longtemps avec un excès d'acide iodhydrique concentré et de phosphore amorphe, la santonine se convertit en acide santoneux, isomère : $C^{15}H^{20}O^3$, et ce dernier, lorsqu'on le chauffe à 350° avec de la baryte caustique, se convertit en diméthylnaphtol : $C^{10}H^5(CH^3)^2.OH$, et en diméthylnaphtaline : $C^{10}H^5(CH^3)^2$; cette réaction paraît faire dériver la santonine de la naphtaline : $C^{10}H^8$.

Acide santonique : $C^{15}H^{20}O^4$. Il forme des cristaux rhombiques, blancs, peu solubles dans l'eau froide, facilement solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et le chloroforme. Lorsqu'on additionne sa solution aqueuse d'acide chlorhydrique, il se précipite bientôt de la santonine.

Acide santonique : $C^{15}H^{20}O^4$. Il est isomère du précédent; on l'obtient en faisant bouillir, pendant 12 heures, la santonine avec une solution saturée d'hydrate barytique, en traitant la liqueur par l'acide chlorhydrique, puis en enlevant l'acide santonique par agitation avec l'éther. L'acide santonique forme des cristaux rhombiques; il ne peut régénérer la santonine.

Acide photosantonique: $C^{15}H^{26}O^4$. Il est également isomère de l'acide santoninique; il constitue des cristaux prismatiques, solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, que l'on obtient en exposant pendant 30—40 jours, aux rayons directs du soleil, une solution à 7 % de santonine dans de l'acide acétique à 80 %. Traitée de la même façon, une solution alcoolique de santonine à 2 %, donne l'éther éthylique de l'acide photosantonique: $C^{15}H^{18}(C^2H^5)^2O^4$.

Lorsqu'on chauffe au bain-marie 1 p. d'acide santoninique avec 10 p. d'acide sulfurique concentré, que l'on dilue ensuite la liqueur au moyen d'eau, et qu'on l'abandonne au repos pendant 24 heures, il se forme des cristaux d'un composé isomère de la santonine, entrant en fusion à 137—138°. Lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps l'acide santoninique avec l'acide iodhydrique et du phosphore amorphe, on obtient deux nouveaux isomères, auxquels on a donné le nom de métasantonines. Ces deux combinaisons sont cristallisées; l'une entre en fusion à 160°, l'autre à 212°.

Essai de la santonine. La santonine doit posséder les propriétés organoleptiques, physiques et chimiques, et les rapports de solubilité que nous avons énumérés ci-dessus. Elle ne doit pas laisser de résidu lorsqu'on la chauffe sur la lame de platine. Lorsqu'on fait bouillir 1 p. de santonine avec 100 p. d'eau et 5 p. d'acide sulfurique dilué, et qu'on filtre, on obtient une liqueur dont la saveur ne doit pas être amère et qui ne doit précipiter, ni par quelques gouttes de solution de dichromate potassique — absence d'alcaloïdes, surtout de strychnine —, ni par les autres réactifs généraux des alcaloïdes.

Usages. — On donne la santonine comme vermifuge, à la dose de 0,025 g., deux à trois fois avant midi, suivant l'âge, pour enfants de 1—4 ans; à la dose de 0,05 g., de deux à six fois pendant la journée, suivant l'âge, pour les enfants de 5—16 ans. Dose maxima: Pharm. belg. et germ.: 0,1 g. en une fois; en un jour, 0,3 g.

Antidotes: Le chloroforme et l'éther en inhalation; à l'intérieur, les laxatifs et les vomitifs.

Santoninate sodique: $C^{15}H^{19}NaO^4 + 3\frac{1}{2}H^2O$. *Natrium santoninicum*. La santonine forme des sels dans lesquels elle joue le rôle d'un acide monobasique. Le santoninate sodique se présente en cristaux rhombiques, lamelleux, incolores, inaltérables à la lumière, qui se dissolvent dans 3 p. d'eau froide, $\frac{1}{2}$ p. d'eau bouillante, dans 12 p. d'alcool à 90 %, en donnant des solutions d'une réaction faiblement alcaline. On l'obtient en faisant bouillir, dans un appareil muni d'un réfrigérant ascendant, 10 p. de santonine, 8 p. de carbonate sodique cristallisé, préalablement pulvérisé, 120 p. d'alcool à 90 % et 40 p. d'eau. On chauffe jusqu'à ce que la liqueur soit devenue incolore, et qu'une portion de cette liqueur dont on a chassé l'alcool, se dissolve dans l'eau en donnant une solution limpide. On filtre le liquide et on l'abandonne au refroidissement et à l'évaporation spontanée; il se sépare des cristaux de santoninate sodique. On obtient plus aisément le sel en chauffant à 80°, jusqu'à solution, un mélange de 10 p. de santonine, de 5,5 p. de lessive de soude à 1,332 pes. spéc., et de 10 p. d'eau; on filtre et l'on abandonne à l'évaporation spontanée.

On a aussi employé à certains usages médicaux le santoninate lithique et le santoninate mercurieux.

Capsaïcine: $C^9H^{14}O^2$. Elle constituerait la partie active du *Capsicum annuum*. On la retire en épuisant par l'éther les fruits du *Capsicum* pulvérisés, en évaporant la liqueur éthérée à consistance d'extrait, puis en dissolvant cet extrait dans une solution alcoolique bouillante d'hydrate potassique. On dilue la liqueur, on la précipite par le chlorure barytique, on lave le précipité, on le dessèche et on l'épaise par l'éther. Par évaporation de l'éther, on obtient un résidu oléagineux auquel on a donné le nom de *Capsicol*. Ce dernier est de cou-

leur rouge brun et possède des propriétés rubéifiantes énergiques. Pour en retirer la capsaïcine, on le dissout dans une solution diluée d'hydrate potassique; on chauffe la liqueur à 50°, puis on y ajoute du chlorure ammoniac. Après un jour, il s'est formé des cristaux que l'on recueille et, au besoin, que l'on traite une seconde fois de la même façon afin de les purifier. La capsaïcine forme des cristaux incolores, d'une saveur brûlante, qui se volatilisent lorsqu'on les chauffe avec précaution. Elle est insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau bouillante; elle se dissout dans l'alcool et dans les alcalis; la solution alcoolique, pas trop étendue, donne avec le chlorure barytique et le chlorure calcique, des précipités solubles dans l'éther; le nitrate d'argent précipite également la solution alcoolique de capsaïcine et le précipité est soluble dans l'ammoniac étendue (Tresh).

On désigne sous le nom de capsicine une masse molle, brune, que l'on obtient en épuisant par l'éther l'extrait alcoolique de *Capsicum*.

Digitaline.

Digitalinum.

On connaît sous ce nom des produits retirés des feuilles de la digitale dont ils constituent la partie active. Les digitalines officinales varient suivant leurs différents modes de préparation; elles sont généralement composées d'un mélange des différents constituants de la digitale. Ces constituants sont privés d'azote, ils appartiennent en partie au groupe des substances amères, en partie au groupe des glucosides. Schmiedeberg distingue les suivants :

Digitoxine : $C^{31}H^{52}O^7$. C'est la partie la plus active de la digitale; elle cristallise en aiguilles nacrées, insolubles dans l'eau, le benzol et le sulfure de carbone, solubles dans l'alcool et dans le chloroforme, peu solubles dans l'éther. L'acide chlorhydrique chaud la dissout en se colorant en jaune verdâtre; l'acide sulfurique concentré, en se colorant en brunâtre ou en brun verdâtre; par coction avec les acides dilués en solution alcoolique, elle se transforme en toxirésine, sans donner de glucose. La digitoxine compose en grande partie la digitaline cristallisée de Nativelle.

Digitonine : $C^{51}H^{82}O^{17}$. On l'obtient en extrayant la digitaline allemande dont nous parlons ci-dessous, par un mélange à volumes égaux de chloroforme et d'alcool absolu, et en précipitant cette solution par l'éther. C'est une masse blanche, amorphe, facilement soluble dans l'eau et l'alcool dilué, insoluble dans l'éther, le chloroforme et le benzol; sa solution aqueuse mousse par agitation. L'acide chlorhydrique la dissout sans se colorer, mais lorsqu'on fait bouillir la solution acide, elle prend une coloration grenat ou violette en précipitant des flocons; l'acide sulfurique dilué (1 : 2—3) produit la même coloration; l'acide sulfurique concentré se colore en brun. Lorsqu'on fait bouillir la digitonine avec les acides minéraux dilués, elle se dédouble en sucre, en digitorésine et en digitonéine; lorsqu'on

fait bouillir sa solution alcoolique avec de l'acide sulfurique, elle se transforme en digitogénine; cette dernière est cristallisée.

Digitaline : $(C^{20}H^{30}O^2)^n$. La digitaline allemande en renferme 2-3 %. Elle se sépare de sa solution alcoolique en cristaux agglomérés, incolores, un peu solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool, difficilement solubles dans l'éther et le chloroforme. L'acide chlorhydrique bouillant la dissout en jaune verdâtre; l'acide sulfurique concentré, additionné d'un peu de brome, donne une coloration rouge; lorsqu'on chauffe la digitaline avec de l'acide sulfurique dilué, elle se dédouble en sucre et en digitalirésine.

Digitaléine. C'est une masse amorphe, soluble en toute proportion dans l'eau, soluble dans l'alcool absolu, peu soluble dans le chloroforme. L'acide chlorhydrique concentré la dissout en jaune pâle; l'acide sulfurique et le brome, en rouge violet; c'est un glucoside. La digitaléine est le constituant le plus important de la digitaline allemande.

Digitine, digitaline inerte. Nativelle donne ce nom à une combinaison cristalline, sans action sur l'organisme, qu'il a retirée de la digitale. La digitine est soluble dans l'alcool chaud, et insoluble dans les autres dissolvants; l'acide sulfurique concentré la dissout en rouge.

Digitalines officinales.

Digitaline de Nativelle.

Digitaline cristallisée du Codex français.

Préparation. — On fait un mélange intime de 1000 p. de feuilles de digitale pulvérisées et de 1000 p. d'eau, tenant en solution 250 p. d'acétate plombique neutre; on l'introduit dans un appareil à déplacement et on l'épuise par de l'alcool à 60 %; on ajoute aux liqueurs filtrées 40 p. de bicarbonate sodique en solution aqueuse concentrée; on distille l'alcool, on évapore jusqu'à réduction à 2000 p., on laisse refroidir, on dilue de 2000 nouvelles p. d'eau, puis on abandonne au repos. Après quelques jours, on décante la liqueur au siphon et l'on exprime le résidu sur un linge. Ce résidu, qui doit comporter environ 100 p., est suspendu dans 1000 p. d'alcool à 80 %; on chauffe à l'ébullition; on ajoute 10 p. d'acétate plombique en solution, on fait bouillir pendant quelques minutes; on laisse refroidir, on filtre et on lave le filtre et le précipité au moyen d'alcool. On ajoute alors au liquide filtré 50 p. de charbon animal, on distille la plus grande partie de l'alcool, on chasse le reste à la chaleur du bain-marie. On jette le charbon sur un linge, afin de le débarrasser de la liqueur colorée qu'il peut avoir retenue, on le dessèche à l'étuve et on l'épuise, par déplacement, au moyen du chloroforme jusqu'à ce que ce dernier passe incolore. La digitine est obtenue comme résidu. Par évaporation, le chloroforme abandonne la digitaline, mélangée de corps gras et de résines. Pour la purifier, on dissout la masse dans 100 p. d'alcool à 90 %; on ajoute 1 p. d'acétate de plomb, en solution aqueuse saturée, et 10 p. de charbon animal purifié et granulé; on porte à l'ébullition pendant 10 minutes environ, on laisse refroidir et déposer, puis on filtre et on lave le résidu au moyen d'alcool; on chasse enfin l'alcool par évaporation.

On obtient, de cette façon, une masse grumeleuse cristalline, qui retient encore un peu de matières grasses colorées et d'eau; on éloigne cette dernière par la chaleur. On dissout la masse dans 10 p. d'alcool à 90 °/o; on ajoute à la solution 5 p. d'éther et 15 p. d'eau distillée; on agite le tout et on abandonne au repos. Après quelque temps, la liqueur s'est divisée en deux couches: l'une, supérieure, colorée, et l'autre, inférieure, incolore. Par évaporation spontanée, cette dernière couche abandonne la digitaline à l'état cristallin; on la recueille, on la lave au moyen d'un peu d'éther. Pour obtenir une digitaline entièrement incolore, on redissout le produit ainsi obtenu dans 20 p. de chloroforme. On filtre, on évapore à siccité, on dissout le résidu dans 30 p. d'alcool à 90 °,; on ajoute 5 p. de charbon animal granulé, on fait bouillir 10 minutes, on filtre et l'on abandonne de nouveau la liqueur à l'évaporation spontanée. On peut purifier encore une fois les cristaux obtenus, en les dissolvant dans 8 p. d'alcool à 90 °, bouillant, en ajoutant 4 p. d'éther et 8 p. d'eau et en abandonnant le mélange limpide à la cristallisation. Rendement: 0,1 % de la plante de 2 ans, recueillie immédiatement avant la floraison.

Propriétés. — La digitaline de Nativelle forme des aiguilles blanches, minces, brillantes, réunies en houppe, dont la réaction est neutre. Elle est inodore, possède une saveur amère qui se développe lentement; elle est presque insoluble dans l'eau, l'éther et le benzol, mais elle se dissout dans 12 p. d'alcool froid à 90 % et dans 6 p. d'alcool bouillant; elle est le plus soluble dans le chloroforme. L'acide sulfurique concentré la dissout en se colorant en vert; par les vapeurs de brome, cette coloration passe au rouge. L'acide nitrique la dissout sans se colorer; mais après quelque temps, il se produit une coloration jaune. La solution de la digitaline dans l'acide chlorhydrique est jaune verdâtre; elle passe peu à peu au vert émeraude. La digitaline de Nativelle se compose presque entièrement de digitoxine, c'est-à-dire du constituant le plus actif de la digitaline.

Digitaline de Homolle.

Digitaline amorphe du Codex français.

Préparation. — Placez 1000 p. de poudre sèche de digitale dans un appareil à déplacement et humectez-la avec 1 litre d'eau distillée. Versez ensuite par petites portions des quantités d'eau suffisantes pour fournir 3 litres d'une liqueur dont la pes. spéc. soit 1,050 au minimum. Ajoutez 250 p. de sous-acétate de plomb liquide; séparez par filtration le précipité obtenu. Traitez successivement la liqueur filtrée par 40 p. de carbonate sodique cristallisé, puis par 20 p. de phosphate sodico-ammonique dissous dans un peu d'eau. Filtrez et précipitez la liqueur par une solution de 40 p. de tannin. Recueillez le précipité sur un filtre, faites-le égoutter, mêlez-le avec 25 p. de litharge pulvérisée et 50 p. de charbon animal purifié. Desséchez le mélange et épuisez-le par l'alcool concentré; chassez de nouveau l'alcool et épuisez le résidu par le chloroforme. Par l'évaporation, le chloroforme abandonne la digitaline amorphe sous forme d'une masse d'apparence résineuse et friable.

Ce procédé de préparation diffère légèrement du procédé primitif de Homolle. C'est celui qui a été adopté par la pharmacopée belge de 1835.

Propriétés. — La digitaline de Homolle forme une poudre blanche

ou blanc jaunâtre, d'une réaction neutre, d'une saveur très amère. Elle se dissout dans 2000 p. d'eau froide, 1000 p. d'eau bouillante; elle est peu soluble dans l'éther, mais elle se dissout facilement dans l'alcool à 90 %, et dans l'acide acétique glacial. Elle donne avec l'acide sulfurique concentré une solution brun foncé qui passe graduellement au brun rouge, puis au rouge vif. L'acide chlorhydrique concentré la colore en vert émeraude. La digitaline de Homolle se compose d'un mélange de digitoxine, de digitaline de Schmiedeberg, et de digitogénine (voir digitonine). La digitaline prévaut dans le mélange.

Digitaline allemande.

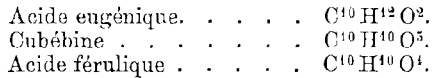
Elle se prépare à peu près comme la digitaline de Homolle, à cette différence près que l'on extrait par l'eau, la digitaline finalement obtenue; la solution aqueuse est évaporée à une température modérée. La digitaline allemande est donc constituée par les parties de la digitaline de Homolle, qui se dissolvent dans l'eau.

La digitaline allemande est une poudre amorphe, jaunâtre, d'une réaction neutre, d'une saveur très amère, soluble dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans l'éther et le chloroforme. Elle donne avec l'acide sulfurique une solution brunâtre qui devient rouge à la longue; lorsqu'on agite la solution sulfurique récente, avec un agitateur préalablement plongé dans l'eau de brome, il se produit une coloration rouge violet. L'acide chlorhydrique concentré dissout cette digitaline en se colorant en vert jaunâtre. Suivant Schmiedeberg, la digitaline allemande renfermerait surtout la digitaléine, accompagnée de quantités variables des autres constituants de la digitale.

Usages. — La digitaline ralentit les battements du cœur; elle est aussi diurétique. Il est fort difficile de fixer sa dose maxima, ses propriétés thérapeutiques variant considérablement suivant le mode qui a servi à la préparer. En général, on fixe la dose officinale à 0,001 g. de 3 à 4 fois par jour et l'on considère comme dangereux de dépasser la dose de 0,006 g. en un jour. Suivant Homolle, la digitaline par lui préparée serait 100 fois plus active que les feuilles de digitale. Toutefois Schroff n'attribue à la digitaline de Nativelle (incontestablement plus active que celle de Homolle) qu'une action 60 fois plus considérable que celle des feuilles, et à la digitaline allemande qu'une activité égale à 24 fois celle des feuilles. Les essais avec les granules, prétendument au milligramme, ont aussi donné des résultats peu concordants, ce qu'il faut en partie attribuer, suivant Husemann, au fait que les granules ne possèdent pas toujours exactement la même dose de 1 milligramme. En présence de cette incertitude, la pharmacopée germanique a jusqu'à présent refusé d'admettre la digitaline. Dose maxima de la pharmacopée belge, 0,001 g.; en 24 heures, 0,005 g.

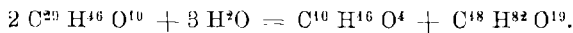
Cubébine : $C^{10}H^{10}O^5$. Elle existe dans les cubèbes pour 2,5 % environ. La cubébine pure forme des cristaux blancs, inodores, entrant en fusion à 125°;

elle est à peine soluble dans l'eau, mais elle est soluble dans l'alcool et surtout dans l'éther et le chloroforme. L'acide sulfurique concentré dissout la cubébine en se colorant en rouge; l'acide nitrique bouillant, donne de l'acide oxalique et de l'acide picrique; par fusion avec les alcalis, la cubébine se décompose en acides acétique, carbonique et protocatéchique. Il est à remarquer que les acides eugénique et férulique subissent la même décomposition :



Acide cubébique : $C^{17}H^{14}O^7$. Il existe également dans les cubèbes; il forme une masse blanchâtre, amorphe, d'une réaction faiblement acide, qui entre en fusion à 56° ; il est insoluble dans l'eau, mais il est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et les bases. L'acide sulfurique concentré le dissout en se colorant en rouge.

Amer de houblon : $C^{20}H^{16}O^{10}$. On le rencontre dans les cônes du houblon et surtout dans les glandes connues sous le nom de lupulin; ces dernières en renferment environ 0,11 %. Il est accompagné dans le houblon, de résine de houblon : $C^{10}H^{14}O^5 + H^2O$, d'huile essentielle, d'une matière tannique, d'une cire particulière et d'une substance de nature alcaloïdique encore peu connue. On retire l'amer de houblon du lupulin en épuisant ce dernier mélangé de sable par de l'eau froide; on place les extraits en digestion avec du charbon animal, jusqu'à ce qu'ils aient entièrement perdu leur saveur amère. On recueille alors le charbon animal, on le fait bouillir avec de l'alcool, on filtre, on dissout le résidu dans l'eau, pour séparer la résine, on filtre de nouveau, puis on agite la solution aqueuse avec de l'éther. Par évaporation de l'éther, on obtient l'amer de houblon, sous forme d'une poudre jaune pâle amorphe, d'une saveur amère, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le benzol et le sulfide carbonique. Les alcalis colorent sa solution aqueuse en jaune intense; elle n'est pas précipitée par l'acide tannique, ni par les acétates de plomb. L'acide sulfurique dilué dédouble l'amer de houblon en lupulirétine : $C^{10}H^{16}O^4$, et en acide lupulique : $C^{18}H^{82}O^{19}$:



Aloïnes.

On désigne sous le nom d'aloïnes les matières amères, cristallisables, que l'on rencontre dans les différentes variétés d'aloès. Ces matières ont des propriétés très analogues; toutefois, leur composition paraît différente; on leur a donné le nom de socaloïne, de barbaloïne et de nataloïne, suivant qu'on les rencontre dans l'aloès de Socotra, dans l'aloès des Barbades ou dans celui de Natal.

Barbaloïne : $C^{16}H^{18}O^7 + x H^2O$ (Tilden). On l'obtient en dissolvant 1 p. d'aloès des Barbades dans 10 p. d'eau bouillante que l'on additionne de quelques gouttes d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique, afin de précipiter les matières incristallisables; on abandonne pendant un jour le liquide dans un endroit froid, puis on sépare la liqueur du précipité, on l'évapore jusqu'à résidu de 2 p. et on la place de nouveau dans un endroit frais. Après quelques jours, il s'est formé une croûte cristalline que l'on dessèche dans du papier buvard et que l'on fait cristalliser à plusieurs reprises de l'alcool bouillant, dilué de 2 p. d'eau. Rendement : environ 20 % de l'aloès.

La barbaloïne se présente sous forme d'aiguilles jaunes, d'une saveur très amère; elle se dissout aisément dans l'eau et l'alcool, surtout à chaud; elle est difficilement soluble dans l'éther; elle contient des quantités variables d'eau de cristallisation, qu'on peut lui enlever par la dessiccation. A l'état anhydre, elle entre en fusion vers 148°. Lorsqu'on dissout 1 p. de barbaloïne dans 6 p. d'acide nitrique froid à 1,45 pes. spéc., que l'on abandonne en digestion pendant 3 heures, que l'on ajoute 3 p. d'eau et que l'on fait bouillir, puis enfin que l'on ajoute peu à peu 3 nouvelles p. d'eau, il se produit un boursoufflement et, en même temps, il se dépose un précipité qui augmente par le refroidissement. Ce précipité est de l'acide chrysamique, que l'on peut obtenir à l'état cristallin en le plaçant en digestion, pendant quelques heures, avec de l'acide nitrique à 1,45 pes. spéc., puis en diluant la liqueur au moyen d'eau. Enfin, on peut pousser plus loin la purification, en faisant bouillir, avec une solution d'acétate potassique (1 : 50), les cristaux précipités de cette seconde solution nitrique; par refroidissement, il se sépare des cristaux verts de chrysamate potassique, dont on peut précipiter l'acide chrysamique en traitant leur solution dans l'eau bouillante par un excès d'acide acétique. En même temps que l'acide chrysamique : $C^{14}H^2(NO^2)^4(OH)^2O^2$, il se forme des quantités variables d'acide picrique et d'acide oxalique (E. Schmidt). Lorsqu'on oxyde la barbaloïne par l'acide sulfurique et le dichromate potassique, il se forme des cristaux jaunes d'alloxanthine ou tétraoxyméthylantraquinone : $C^{14}H^5.CH^5(OH)^4.O^2$, qui se dissolvent dans les alcalis en se colorant en rouge. Le chlore et le brome ferment avec la barbaloïne des composés de substitution trichlorés et tribromés. En chauffant la barbaloïne avec de la poudre de zinc, Schmidt a obtenu de petites quantités de méthylantracène.

Socaloïne : $C^{16}H^{18}O^7$ (Tilden). On retire la socaloïne en traitant, à plusieurs reprises, l'aloès de Zanzibar par de l'alcool froid à 34 vol. % (0,960 pes. spéc.); on obtient un résidu que l'on divise, que l'on exprime et que l'on fait cristalliser de l'alcool bouillant de même concentration. La socaloïne se dissout dans 9 p. d'éther acétique, 30 p. d'alcool absolu, 90 p. d'eau et 380 p. d'éther; elle est très soluble dans l'alcool méthylique. Par oxydation, elle donne de l'acide chrysamique et de l'alloxanthine, comme la barbaloïne. Suivant Flückiger, la formule de la socaloïne serait la suivante : $C^{34}H^{38}O^{15} + 5H^2O$.

Nataloïne : $C^{25}H^{28}O^{11}$ (Tilden), $C^{16}H^{18}O^7$ (Sommaruga et Egger). Elle a été découverte par Flückiger dans l'aloès de Natal; on la retire en triturant cet aloès avec une égale quantité d'alcool à 0,82 pes. spéc. (94 %), chauffé à 48°. Après refroidissement, on décante la liqueur; on lave le résidu avec un peu d'alcool froid, puis on le fait cristalliser de l'alcool méthylique ou de l'alcool éthylique bouillant. La nataloïne forme des cristaux jaune pâle, rectangulaires sous le microscope, différents des cristaux des deux aloïnes précédentes; elle se dissout à 15,5°, dans 35 p. d'alcool méthylique, 60 p. d'alcool à 0,82, dans 230 p. d'alcool absolu, 50 p. d'éther acétique et 1236 p. d'éther; elle se dissout à peine dans l'eau bouillante. Par oxydation, elle ne fournit ni acide chrysamique, ni alloxanthine. Tilden a préparé un dérivé acétylé de la formule : $C^{25}H^{22}(C^2H^3O)^6O^{11}$.

Les solutions alcooliques des trois aloïnes sont colorées en brun vert par le chlorure ferrique; en solution concentrée, elles paraissent noires; la solution de la nataloïne est colorée par l'ammoniaque en rouge carmin; les solutions des autres aloïnes se colorent en brun rouge sous l'influence du même réactif. Lorsque l'on projette un petit fragment des différentes aloïnes dans quelques gouttes d'acide nitrique froid à 1,2 pes. spéc., que l'on a placées dans des capsules en porcelaine blanche, la socaloïne se colore à peine; les deux autres aloïnes donnent une coloration d'un carmin intense. Lorsque l'on dissout un petit fragment de nataloïne dans de l'acide sulfurique concentré et que l'on promène au-dessus de la solution un agitateur qui a été trempé dans de l'acide nitrique fumant, la liqueur se colore en bleu. Dans les mêmes conditions, la

barbaloïne et la socaloïne ne montrent guère de changement. Ces réactions sont déjà données, mais d'une façon moins nette, par différents aloès (Histed).

Sommaruga et Egger admettent que les aloès pourraient former une petite série homologue :

Socaloïne	$C^{13}H^{16}O^7$
Nataloïne	$C^{16}H^{18}O^7$
Barbaloïne	$C^{17}H^{20}O^7$

Cantharidine, $C^{10}H^{12}O^4$.

La cantharidine est le principe actif de la *Lytta vesicatoria*; on la rencontre également chez différents coléoptères voisins du précédent, appartenant au même genre ou aux genres *Meloë*, *Mylabris*, etc. On la prépare en épuisant la cantharide par de l'éther ou du chloroforme, dans un appareil à déplacement; on retire le liquide extractif par la distillation et l'on agite le résidu de cette opération avec du sulfide carbonique, afin de le débarrasser des corps gras qu'il renferme. La cantharidine impure ainsi obtenue est additionnée d'un léger excès de solution d'hydrate potassique et évaporée à siccité; on lave alors au moyen du chloroforme le cantharidate potassique formé, puis on le décompose par l'acide sulfurique dilué et l'on agite de nouveau avec le chloroforme. Par évaporation du chloroforme, la cantharidine cristallise. On peut la purifier en la faisant recristalliser de l'alcool bouillant.

La cantharidine se prépare encore de la façon suivante (Dietrich) : on fait macérer, pendant 5 heures, 1000 p. de cantharides, grossièrement pulvérisées et mélangées de 50 p. d'hydrate potassique, avec 6000 p. d'eau; on fait ensuite bouillir le mélange pendant 15 minutes et, après refroidissement, on le passe au linge et on l'exprime; le résidu est additionné de 20 p. d'hydrate potassique et traité une seconde fois de la même façon. Les liqueurs filtrées sont partagées dans trois dialyseurs d'un diamètre de 60 centimètres et abandonnées à la dialyse pendant 5—6 jours. La liqueur dialysée, colorée en brunâtre, est alors neutralisée par l'acide sulfurique et évaporée à siccité avec un peu de charbon de bois. Le résidu est trituré avec une petite quantité de carbonate barytique, qui fixe l'acide sulfurique libre et bouilli plusieurs fois avec de l'éther acétique. Par évaporation, l'éther acétique abandonne un résidu qu'on lave au moyen d'un peu d'alcool froid et que l'on fait cristalliser de l'éther acétique. Rendement : 2,8 p.

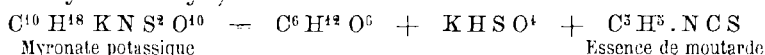
La cantharidine cristallise en lamelles rhombiques incolores, brillantes; elle entre en fusion à 210°; à une température supérieure, elle se sublime en aiguilles blanches; sa réaction est neutre. Elle est presque insoluble dans l'eau. A la température de 18°, 100 p. d'alcool concentré dissolvent 0,03 p. de cantharidine; 100 p. de sulfide carbonique, 0,06 p.; 100 p. d'éther, 0,11 p.; 100 p. de chloroforme, 1,20 p., et 100 p. de benzol, 0,20 p.; elle est plus soluble dans ces dissolvants bouillants. Enfin, elle se dissout bien dans l'acétone, dans l'éther acétique, dans les huiles et dans les essences. Les bases alcalines la dissolvent en la transformant en sel de l'acide cantharidique: $C^{10}H^{10}O^6$, acide inconnu à l'état de liberté; lorsqu'on traite les cantharidates par un acide, on n'obtient pas l'acide cantharidique, mais bien son anhydride, la cantharidine. Les cantharidates potassique et sodique sont cristallisables. L'acide sulfurique concentré, très modérément chauffé, dissout la cantharidine sans se colorer et sans la décomposer. Lorsqu'on chauffe la cantharidine à 100° pendant 3—8 heures avec de l'acide iodhydrique concentré, elle se transforme en un isomère cristallin, l'acide cantharique, auquel manquent les propriétés vésicantes de la cantharidine; cet acide est monobasique; lorsqu'on le chauffe à 400° avec de la chaux vive, on obtient un liquide bouillant à 135°, le cantharène ou dihydroorthoxylol: C^8H^{12} , en même temps, il se forme un peu de xylol. Lorsqu'on chauffe la cantharidine avec un excès de pentasulfure de phosphore, elle donne de l'orthoxylol: $C^6H^4(CH^3)^2$.

elle est toxique; sa poudre provoque l'éternuement; elle est soluble dans l'eau, mais peu soluble dans l'alcool et l'éther. Les acides dilués la décomposent en glucose et en helléborétine : $C^{14}H^{20}O^5$. Cette dernière se sépare en flocons bleus qui se dissolvent dans l'alcool en le colorant en violet.

Helléborine : $C^{56}H^{42}O^9$. Elle cristallise en aiguilles blanches, brillantes, d'une réaction neutre, insolubles dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et le chloroforme. Les acides la décomposent en glucose et en helléborésine : $C^{50}H^{38}O^4$.

Acide myronique : $C^{10}H^{19}NS^2O^{10}$. On le rencontre à l'état de myronate potassique dans les graines du *Sinapis nigra*, du *S. juncea*, du *Brassica rapa*, etc. L'acide libre est très instable, aussi n'est-il guère connu. Pour préparer le myronate potassique, on fait bouillir, dans un ballon muni d'un réfrigérant, 1000 p. de graine de moutarde pulvérisée avec 1500 p. d'alcool à 80—85 %; on prolonge l'ébullition jusqu'à ce que 250 p. d'alcool aient distillé, puis on exprime le résidu à chaud et on le soumet une seconde fois au même traitement. Le tourteau est fortement desséché, pulvérisé et mis en macération avec 3 fois son poids d'eau froide; on exprime la masse et on la traite une seconde fois par 2 fois son poids d'eau froide. Les liqueurs réunies et filtrées sont additionnées d'un peu de carbonate barytique et évaporées à consistance sirupeuse. Le sirop est épuisé d'abord par 1500 p. d'alcool à 85 %, ensuite par 1000 p. du même alcool; après 24 heures, on filtre les extraits alcooliques, on distille l'alcool et l'on étend le résidu sur des assiettes à fond plat, où on les abandonne à la cristallisation. Après quelques jours, on recueille les cristaux, on en fait une pâte liquide au moyen d'alcool à 75 %; on presse cette pâte et on la fait cristalliser à plusieurs reprises de l'alcool à 85—90 % bouillant. Rendement : 0,5—0,6 %.

Le myronate potassique cristallise de l'alcool en petites aiguilles brillantes; il cristallise de l'eau en pyramides rhombiques. Il est très soluble dans l'eau, il est peu soluble dans l'alcool dilué, à peine soluble dans l'alcool absolu, insoluble dans l'éther et le chloroforme; il est inodore, possède une réaction neutre et une saveur amère, fraîche. L'acide chlorhydrique concentré décompose aussitôt le myronate potassique en donnant de l'acide sulfurique; à l'ébullition, il se forme de l'ammoniaque, du sulfide hydrique et de la glucose. La myrosine, ou une solution aqueuse fraîche de moutarde blanche, dédouble le myronate potassique en glucose, en sulfate acide de potassium et en essence de moutarde (isosulfocyanate d'allyle) :



L'émulsine, la levure et la salive ne produisent pas ce dédoublement. L'hydrate potassique en solution concentrée donne de la glucose de l'ammoniaque, de l'essence de moutarde et du cyanure d'allyle; l'eau de baryte chauffée donne de l'essence de moutarde avec précipitation de sulfate barytique.

Sinalbine : $C^{50}H^{44}N^2S^2O^{16}$. Elle existe dans la graine de moutarde blanche, à côté du sulfocyanate de sinapine. La sinalbine cristallise en petites aiguilles, solubles dans l'eau et l'alcool bouillant; la myrosine dédouble sa solution aqueuse en glucose, en sulfate acide de sinapine : $C^{46}H^{25}NO^3.HSO^4$, et en essence de moutarde blanche : $C^7H^7O.NCS$. Cette dernière est un liquide jaunâtre, vésicant, d'une saveur âcre, soluble dans l'alcool et l'éther.

Saponine : $C^{52}H^{74}O^{18}$. Elle se rencontre dans la racine de saponaire (4—5 %), dans celle du *Gypsophila Struthium* (14 %) et dans les racines de différentes autres Caryophyllées; enfin, dans la racine de *Polygala Senega*, dans l'écorce de Panama (*Quillaja Saponaria*, 8,8 %), dans les graines de la nielle des blés (6,5 %), etc., etc. On obtient la saponine, en faisant bouillir avec de l'alcool à 90 % la racine de saponaire grossièrement pulvérisée; on filtre et l'on abandonne la liqueur au repos pendant 24 heures. Après ce temps, on recueille le précipité qui s'est formé, on le lave à l'éther et on le dessèche. On purifie la saponine

ainsi obtenue, en la dissolvant dans un peu d'eau et en la précipitant par la baryte caustique; le précipité recueilli est lavé à l'eau de baryte et décomposé par l'anhydride carbonique. La solution de saponine, filtrée et évaporée, est précipitée par l'alcool ou l'éther. La saponine se présente sous forme d'une poudre blanche, amorphe, neutre, inodore, d'une saveur âcre, dont la poudre provoque l'éternuement; elle est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool bouillant, insoluble dans l'éther; sa solution aqueuse, même à la dilution de 1 : 1000, mousse fortement lorsqu'on l'agite; les acides dilués décomposent la saponine en glucose et en saponogénine : $C^{14}H^{22}O^2$; cette dernière est cristallisée.

Hespéridine : $C^{22}H^{26}O^{12}$. Elle existe dans les fruits murs et dans les fruits non murs, ainsi que dans les feuilles de différentes Auriantiées. On la prépare en divisant les orangettes ou fruits non murs de l'oranger amer, et en les extrayant d'abord par l'eau froide, jusqu'à ce que le liquide extractif ne précipite plus par l'acétate plombique; on épuise alors le résidu par un mélange à volumes égaux d'eau et d'alcool, auquel on ajoute 1 % d'hydrate sodique. Le liquide obtenu est sursaturé par l'acide chlorhydrique qui en précipite l'hespéridine impure. Cette dernière est lavée à l'eau pure, puis bouillie avec un peu d'alcool à 90 %. Les matières colorantes se dissolvent dans l'alcool avec un peu d'hespéridine; la masse obtenue comme résidu est presque incolore, on la dissout alors dans une solution très diluée d'hydrate potassique additionnée d'une petite quantité d'alcool; puis on en précipite l'hespéridine par un courant d'anhydride carbonique, on lave soigneusement le précipité. Rendement 10 %. L'hespéridine est une masse blanche, inodore, insipide, qui se compose de petits cristaux aciculaires; elle entre en fusion à 251°; elle est presque insoluble dans l'eau, dans l'alcool froid, dans l'éther et dans le chloroforme; elle est plus soluble dans l'alcool bouillant et surtout dans l'acide acétique bouillant; les alcalis la dissolvent aisément. L'acide sulfurique concentré donne avec l'hespéridine une coloration jaune, qui passe au rouge par la chaleur. Les acides dilués la dédoublent en glucose et en hespéretine : $C^{16}H^{14}O^6$. Cette dernière est cristalline; par coction avec l'hydrate potassique en solution, elle donne de la phloroglucine : $C^6H^6O^3$, et un acide cristallisé l'acide isoféruleique : $C^{10}H^{10}O^4$. Fondue avec la potasse, l'hespéretine donne de l'acide protocatéchique : $C^7H^6O^4$.

Rutine : $C^{25}H^{28}O^{15}$. Elle existe dans les feuilles de la rue, et les bourgeons floraux du câprier. C'est une substance jaune, cristallisée, soluble dans l'eau et l'alcool bouillants que les acides dilués transforment en isodulcité : $C^6H^{14}O^6$, et en quercétine : $C^{24}H^{16}O^{11}$.

Glycyrrhizine : $C^{44}H^{65}NO^{18}$. Acide glycyrrhizique. La glycyrrhizine existe, unie à l'ammoniaque et à la chaux, dans la racine de réglisse et dans l'écorce de monésia (*Chrysophyllum glycyphloeum*). On l'obtient habituellement en traitant le glycyrrhizate ammoniac en solution alcoolique, par une solution alcoolique d'acétate plombique; on obtient le sel plombique de l'acide glycyrrhizique, que l'on suspend dans l'eau bouillante et qu'on décompose par l'acide sulfhydrique; la glycyrrhizine se sépare de la solution bouillante sous forme d'une gelée, qui se dessèche en une masse cornée brune. Elle est soluble dans l'eau bouillante et l'alcool dilué bouillant; elle est insoluble dans l'alcool absolu et l'éther; elle se comporte comme un acide tribasique. Les acides dilués la dédoublent en glycyrrhétine : $C^{32}H^{49}NO^4$, et en acide parasaccharique : $C^6H^{10}O^8$.

Glycyrrhizine ammoniacale, *Glycyrrhizinum ammoniacale* du commerce. On l'obtient en épuisant la réglisse de Russie pulvérisée par de l'eau froide; on fait bouillir la liqueur, on filtre pour séparer des matières albuminoïdes coagulées, on concentre et l'on précipite la glycyrrhizine par l'acide sulfurique dilué. Le précipité s'agglomère en une masse visqueuse brune, qu'on lave soigneusement à l'eau pour la débarrasser de l'acide sulfurique, puis qu'on

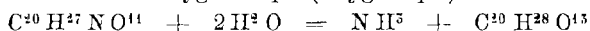
dissout dans l'ammoniaque diluée; la solution ammoniacale filtrée et évaporée à siccité constitue la glycyrrhizine ammoniacale du commerce. C'est une masse amorphe, jaune brunâtre ou brune, soluble dans l'eau et l'alcool, surtout à la faveur de quelques gouttes d'ammoniaque.

On obtient un glycyrrhizate d'ammoniaque en dissolvant à 3 reprises le produit précédent dans l'acide acétique concentré, et à 3 reprises dans l'alcool à 90 %. Le produit obtenu de la dernière solution alcoolique forme des paillettes brillantes, jaunâtres, d'une saveur douceâtre; il est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante et les alcalis, peu soluble dans l'alcool absolu; il est insoluble dans l'éther. Lorsqu'on concentre sa solution sur l'acide sulfurique, on obtient le sel neutre : $C^{24}H^{60}(NH^4)^2NO^{18}$. Lorsqu'on traite le glycyrrhizate ammonique en solution alcoolique, par l'acétate de plomb, on obtient un précipité de glycyrrhizate de plomb.

Amygdaline : $C^{20}H^{27}NO^{11} + 3H^2O$. On la rencontre en quantité assez considérable (jusqu'à 3,5 %) dans les amandes amères et dans les amandes de différentes autres Amygdalées (abricotiers, pêcheurs, etc.). Elle existe également dans les fleurs, les bourgeons et l'écorce de beaucoup de Rosacées, des genres *Sorbus*, *Spiræa*, *Pirus*, etc. Les feuilles du laurier-cerise, l'écorce du *Prunus Padus*, du *Rhamnus Frangula*, etc., renferment l'amygdaline sous une forme amorphe, à laquelle on a donné le nom de laurocératine.

On obtient l'amygdaline en faisant bouillir à deux reprises avec de l'alcool à 95 % du tourteau d'amandes amères, débarrassé, aussi bien que possible, de son huile grasse. Les liqueurs alcooliques sont filtrées après déposition et débarrassées par distillation des $\frac{3}{6}$ de l'alcool qu'elles contenaient; le résidu est mélangé de $\frac{1}{2}$ vol. d'éther et abandonné au repos. Après quelque temps, on recueille les cristaux d'amygdaline, on les presse dans du papier à filtrer, on les lave à l'éther et on les purifie par cristallisation de l'alcool bouillant.

L'amygdaline cristallise de l'alcool concentré en lamelles blanches, brillantes, anhydres; lorsqu'elle a cristallisé de l'eau, elle forme des prismes transparents qui contiennent 3 mol. d'eau de cristallisation. Elle est inodore, possède une saveur faiblement amère et une réaction neutre. Elle se dissout dans 12 p. d'eau froide et en toute proportion dans l'eau bouillante; elle se dissout aussi dans 900 p. d'alcool froid et dans 11 p. d'alcool bouillant à 95 %. Elle est insoluble dans l'éther; ses solutions sont lévogyres. L'amygdaline perd son eau de cristallisation vers 120°; elle entre en fusion vers 200° en se décomposant. En contact avec l'eau et l'émulsine, ou bien lorsqu'on la chauffe avec de l'acide sulfurique dilué, l'amygdaline se décompose en glucose et en cyanure de benzaldéhyde. L'acide sulfurique concentré la dissout en violet rose pâle; lorsqu'on la chauffe avec de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse, il se dégage de l'anhydride carbonique et il se forme de l'ammoniaque, de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide benzoïque; la solution de permanganate potassique donne des acides benzoïque et cyanique. Lorsqu'on évapore au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse un mélange d'amygdaline et d'acide chlorhydrique concentré, on obtient un résidu noirâtre dont on peut séparer, par l'éther, l'acide amygdalique (acide mandélique, acide phénylglycolique) : $C^8H^8O^5$ (*). Lorsqu'on fait bouillir l'amygdaline avec de l'eau de baryte, elle dégage de l'ammoniaque en se transformant en acide amygdalinique (amygdalique) : $C^{20}H^{28}O^{15}$:



Lorsqu'on fait réagir le zinc et l'acide chlorhydrique sur une solution aqueuse d'amygdaline, on obtient du chlorhydrate de phényléthylamine : $C^6H^5C^2H^4.NH^2.HCl$, qui cristallise de l'alcool en paillettes brillantes; un mélange d'aldéhyde benzoïque et d'acide cyanhydrique ne donne pas de chlorhydrate de phényléthylamine, lorsqu'on le traite de la même façon; d'où il résulte que l'amygdaline est en réalité une combinaison d'acide cyanhydrique et

(*) Voir la note de la page 780.

d'aldéhyde benzoïque : $C^6H^5.CH \left\{ \begin{array}{l} C\ H \\ O\ N \end{array} \right.$, et non pas un mélange de ces deux composés.

Acide cathartique. Il existe à l'état de sel calcique et de sel magnésique dans les feuilles de séné et dans l'écorce du *Rhamnus Frangula*. C'est une masse amorphe, brune, devenant noire par la dessiccation, qui est insoluble dans l'eau et l'éther, mais qui se dissout dans l'alcool et dans la solution aqueuse des hydrates alcalins; par coction avec l'acide chlorhydrique en solution alcoolique, elle donne de la glucose et de l'acide cathartogénique.

Colocynthine : $C^{36}H^{84}O^{25}$. C'est la partie active de la coloquinte; c'est une masse jaune, amorphe, excessivement amère; on l'obtient parfois, cristallisée en fines aiguilles; elle est soluble dans l'eau et l'alcool, mais elle ne l'est pas dans l'éther. L'acide sulfurique concentré la colore en rouge intense; le réactif de Froehde, en rouge cerise. Les acides dilués transforment la colocynthine en glucose et en une substance résinoïde la colocynthéine : $C^{44}H^{64}O^{15}$.

Bryonine : $C^{18}H^{40}O^{19}$. Elle existe dans la racine de bryone. C'est une substance amorphe, incolore, amère, friable, soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther, que les acides dilués décomposent en glucose, en bryorétine : $C^{21}H^{55}O^7$, et en hydrobryorétine : $C^{21}H^{37}O^8$.

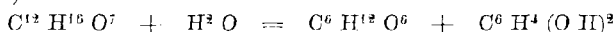
Quinovine : $C^{30}H^{48}O^8$. Elle existe dans l'écorce de *China nova*, fournie par le *Buena magnifolia*, ainsi que dans la plupart des écorces de quinquina, dans le Calisaya de Java et probablement aussi dans la racine de tormentille. La quinovine est une masse cornée, amorphe, très amère, qui est insoluble dans l'eau, mais se dissout dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. L'acide chlorhydrique alcoolique le dédouble en acide quinovique : $C^{24}H^{38}O^4$, et en sucre de quinova : $C^6H^{12}O^5$.

Acide rubérythrique : $C^{26}H^{25}O^{14}$. Il existe dans la racine de garance; il cristallise en prismes brillants, jaunes, et se dissout en rouge foncé dans les alcalis. Les acides dilués le décomposent en glucose et en alizarine : $C^{14}H^8O^4$.

Caïneine : $C^{40}H^{64}O^{18}$. Elle existe dans la racine de Caïna (*Chiococca racemosa*). Elle cristallise de l'alcool dilué en aiguilles incolores, inodores, d'une saveur amère et âcre, elle est peu soluble dans l'eau et dans l'éther, mais elle se dissout bien dans l'alcool bouillant; l'acide chlorhydrique dilué la dédouble en glucose et en un acide : $C^{28}H^{42}O^7$; par coction avec une solution alcoolique d'acide chlorhydrique, elle donne de la glucose et de la caïne cétine : $C^{22}H^{34}O^5$.

Cichoriine : $C^{52}H^{81}O^{19} + 4\frac{1}{2}H^2O$. Les fleurs sèches du *Cichorium intybus* en contiennent 4 % environ. Elle cristallise en aiguilles blanches, peu solubles dans l'eau froide et dans l'éther, solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool.

Arbutine : $C^{12}H^{16}O^7$. On la rencontre à côté de la méthylarbutine dans les feuilles de l'*Arctostaphylos Uva Ursi*, ainsi que dans les feuilles de différentes plantes du genre *Pyrola*. On l'obtient en traitant, par l'acétate de plomb, un décocté aqueux de feuilles de busserolle; on filtre, on précipite l'excès de plomb par le sulfide hydrique, on filtre de nouveau et l'on évapore la liqueur à cristallisation. On purifie les cristaux en les faisant cristalliser de l'eau bouillante et en ajoutant aux liqueurs un peu de charbon animal. L'arbutine cristallise en aiguilles blanches, brillantes, d'une saveur amère, qui entrent en fusion à 168° et se dissolvent facilement dans l'eau bouillante et l'alcool, moins facilement dans l'éther, la solution aqueuse des cristaux est colorée en bleu par le chlorure ferrique. Lorsqu'on fait bouillir l'arbutine avec un acide dilué ou lorsqu'on la traite par l'eau et l'émulsine, elle se décompose en glucose et en hydroquinone : $C^6H^4(OH)^2$:



Le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique donnent de la quinone : $C^6H^4O^2$ et de l'acide formique.

Méthylarbutine : $C^{12}H^{15}(Cl^{13})O^7$. Elle est transformée par coction avec les acides dilués et par l'émulsine, en glucose et en méthylhydroquinone : $C^6H^4.OH.OCH^3$.

On obtient artificiellement la méthylarbutine en abandonnant au repos une solution alcoolique du sel potassique de la méthylhydroquinone : $C^6H^4.OK.OCH^3$, additionnée d'une solution alcoolique d'acétylchlorhydrate : $C^6H^4.ClO^2(C^2H^3O)^4$. Ce dernier composé est obtenu par l'action de la glucose sur le chlorure d'acétyle. La méthylarbutine artificielle cristallise en aiguilles brillantes, qui entrent en fusion à 168^0 .

Fraxine : $C^{16}H^{18}O^{10}$. Elle existe dans l'écorce de différents frênes (*Fraxinus excelsior*, *F. Ornus*) ainsi que dans celle du maronnier d'Inde, à côté d'un autre glucoside : l'æsculine. Elle cristallise en aiguilles incolores amères, solubles dans l'eau et l'alcool bouillants. Les solutions diluées de fraxine, additionnées d'une trace d'alcali, montrent une fluorescence bleue. Les acides dilués décomposent la fraxine en glucose et en fraxétine : $C^{10}H^8O^5$.

Vincétoxine. La vincétoxine se rencontre dans la racine de *Vincetoxicum officinale*. Suivant Tanret, il existerait deux modifications de ce glucoside, l'une soluble, l'autre insoluble dans l'eau. L'une et l'autre possèdent la formule : $C^{16}H^{12}O^6$. Les deux modifications sont amorphes, blanc jaunâtre, solubles dans l'alcool et le chloroforme, l'une est soluble dans l'eau et l'éther, l'autre ne se dissout pas dans ces liquides.

Ményanthine : $C^{50}H^{46}O^{14}$. Elle existe dans les feuilles du ményanthe trèfle d'eau. C'est une masse jaunâtre, amorphe, d'une réaction neutre, d'une saveur amère, soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Elle se dédouble en glucose et en ményanthol : C^8H^8O .

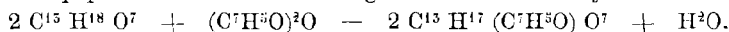
Daphnine : $C^{45}H^{16}O^9 + 2H^2O$. Elle est isomère de l'æsculine. On la rencontre dans l'écorce du *Daphne Mezereum*. La daphnine cristallise en prismes incolores, d'une saveur amère, astringente. Elle est peu soluble dans l'eau et l'alcool froids, mais elle se dissout bien dans ces liquides bouillants. Les acides dilués la transforment en glucose et en daphnétine : $C^9H^6O^4$.

Quercitrin : $C^{56}H^{58}O^{30} + 3H^2O$. Ce glucoside découvert par Chevreul, se rencontre dans l'écorce de quercitron (*Quercus tinctoria*), dans le thé de Chine, les feuilles de frêne, dans le sumac, etc. Il forme des aiguilles jaune de soufre, brillantes, inodores, entrant en fusion à 168^0 . A 100^0 , il perd 2 mol. d'eau de cristallisation. Il se dissout dans 2500 p. d'eau froide, 143 p. d'eau bouillante, il est très soluble dans l'alcool absolu et l'éther; le chlorure ferrique colore ses solutions en vert foncé. Les acides minéraux dilués le décomposent en quercétine : $C^{31}H^{16}O^{11}$ et en isodulcite.

La quercétine existe dans le fustet, la bruyère (*Calluna vulgaris*), l'*Hypophaë rhamnoides*, etc. Elle forme une poudre cristalline jaune, entrant en fusion au delà de 250^0 , un peu soluble dans l'eau chaude, soluble dans l'alcool bouillant; les alcalis la dissolvent en donnant une liqueur jaune. Le chlorure ferrique colore sa solution en vert foncé; par l'action de la chaleur, cette coloration passe au rouge. L'acide nitrique la transforme en acide oxalique et acide picrique. Fondue avec la potasse, elle donne la phloroglucine et l'acide quercétique : $C^{15}H^{10}O^7 + 3H^2O$. Par une action plus prolongée des alcalis en fusion, elle donne de l'acide quercimérique : $C^8H^6O^5$ et la paradiscétine : $C^{15}H^{10}O^6$. Enfin, lorsqu'on prolonge la fusion, jusqu'à ce qu'il se produise un vif dégagement d'hydrogène, le culot ne renferme plus que de la phloroglucine et de l'acide protocatéchnique.

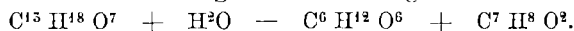
Populine : $C^{20}H^{22}O^8 + 2H^2O$ ou $C^{13}H^{17}(C^7H^5O)O^7$ (Benzoylsalicine). Elle est renfermée dans l'écorce, les bourgeons et les feuilles de divers *Populus*. Elle forme des cristaux aciculaires, blanchâtres, peu solubles dans l'alcool bouillant et l'acide acétique concentré. Lorsqu'on la dissout dans de l'acide nitrique froid, à 1,3 p. c. pes. spéc., la solution abandonne peu à peu des

cristaux aciculaires de benzoylhélicine : $C^{15}H^{15}(C^7H^5O)O^7$; par coction avec l'eau de baryte ou l'eau de chaux, elle donne l'acide benzoïque et la salicine; l'acide sulfurique et le dichromate potassique donnent surtout l'aldéhyde salicylique; par coction avec les acides dilués, la populine se dédouble en glucose, acide benzoïque et salirétine : C^7H^6O . On peut obtenir artificiellement la populine en fondant un mélange de salicine et d'anhydride benzoïque :



Salicine : $C^{15}H^{18}O^7$. Elle existe dans l'écorce de différents *Salix*, et de différents *Populus*. On l'obtient en faisant bouillir, à trois reprises, avec de l'eau, 3 p. d'écorce de saule divisée; on évapore les extraits à 9 p., on fait digérer la liqueur pendant 24 h. avec 1 p. de litharge préparée et l'on évapore à consistance sirupeuse le liquide filtré privé de l'excès de plomb par le sulfide hydrique. La salicine cristallise; on la recueille, on la débarrasse aussi bien que possible de l'eau-mère, et on la purifie, en la faisant cristalliser de l'eau; on ajoute aux liqueurs un peu de charbon animal.

La salicine forme des cristaux aciculaires du système rhombique, des paillettes ou des prismes d'une saveur amère; elle est soluble dans 30 p. d'eau et d'alcool froids; elle est beaucoup plus soluble dans ces liquides bouillants; elle est insoluble dans l'éther; elle est lévogyre; elle entre en fusion à 201° , à une température élevéé, elle se décompose en glucosane et en salirétine; elle donne, avec l'acide sulfurique concentré, une solution rouge, et, par addition d'eau, la solution précipite une substance rouge pulvérulente (rutiline). L'acide nitrique, suivant sa concentration et la durée de l'action, donne l'hélicine, l'hélicoidine, des acides nitrosalicylique, picrique et oxalique. Le chlorure ferrique colore la solution de salicine en brun. L'émétine et la salive dédoublent la salicine en glucose et en saligénine :



Par coction avec l'acide sulfurique dilué, on obtient la glucose et la salirétine :



Par fusion avec les alcalis, la salicine donne de l'acide salicylique et un phénol.

Hélicine : $C^{15}H^{16}O^7$. Nous avons vu qu'elle se produit lorsqu'on fait réagir l'acide nitrique pas trop concentré sur la salicine. On peut l'obtenir artificiellement en mélangeant deux solutions alcooliques, l'une d'acétochlorhydrate : $C^6H^7ClO^2(C^2H^3O)^4$, l'autre de la combinaison potassique de l'aldéhyde salicylique : $C^7H^5O^2K$.

Coniférine : $C^{16}H^{22}O^8 - H^2O$. On la rencontre au printemps dans la sève des conifères; on l'obtient en râclant l'aubier des conifères, dont on a enlevé l'écorce; le suc obtenu est chauffé, débarrassé par filtration des substances albuminoïdes coagulées, évaporé au $\frac{1}{3}$; de son volume et abandonné à la cristallisation. On purifie les cristaux qui se déposent, en les faisant cristalliser de l'eau bouillante ou de l'alcool dilué; on décolore les liqueurs par le charbon animal. La coniférine cristallise en aiguilles incolores, transparentes, brillantes, d'une saveur faiblement amère, qui entrent en fusion à 185° . Elle est peu soluble dans l'eau froide, mais elle se dissout facilement dans l'eau bouillante et l'alcool; elle est insoluble dans l'éther. L'acide sulfurique concentré la dissout en violet foncé, passant graduellement au rouge. Lorsqu'on la traite par le phénol et l'acide chlorhydrique concentré et qu'on l'expose à la lumière du soleil, elle se colore en bleu intense. L'émulsine transforme la coniférine en glucose et en alcool coniférylique. Ce dernier est cristallisé; il est surtout soluble dans l'éther; par oxydation, il donne, ainsi que la coniférine, la vanilline.

Convallamarine : $C^{25}H^{44}O^{12}$. Elle existe en même temps que la convallarine : $C^{54}H^{92}O^{11}$, dans le muguet. On l'obtient en faisant bouillir avec de l'eau le muguet recueilli avec sa racine à l'époque de la floraison; l'extrait

aqueux est traité par l'acétate plombique, puis par le sulfide hydrique, enfin par l'acide tannique. Le précipité formé par ce dernier acide est lavé, desséché, épuisé par l'alcool; la teinture alcoolique est mise en digestion avec de l'hydrate plombique, puis débarrassée du plomb par le sulfide hydrique et évaporée à siccité; le résidu est extrait par l'éther et de nouveau traité par le tannin, de la façon indiquée ci-dessus. La convallamarine est une poudre cristalline, blanche, amère, douceâtre, soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther, que les acides dilués transforment en glucose et en convallamarétine : $C^{40}H^{56}O^8$.

Scillaïne. Elle existe dans les oignons de la scille maritime. C'est une poudre jaunâtre, amère, qui est soluble dans l'alcool.

Polychroïte (Crocine) : $C^{18}H^{28}O$. C'est la matière colorante du safran; jusqu'à présent elle ne paraît pas avoir été préparée à l'état de pureté. La polychroïte est un liquide de la consistance du miel, qui, par dessiccation sur l'acide sulfurique, se transforme en une masse cassante d'un éclat vitreux; elle est soluble dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans l'alcool absolu, insoluble dans l'éther. L'acide sulfurique concentré la colore en bleu indigo, puis en violet, puis en brun; l'acide nitrique, en vert, passant bientôt au jaune; par coction avec l'acide sulfurique dilué, la polychroïte donne de la glucose, de la crocétine : $C^{16}H^{18}O^6$, et un liquide oléagineux d'une odeur de safran, bouillant vers 210° de la formule : $C^{10}H^{14}O$.

Smilacine : $C^{40}H^{70}O^{18} + \alpha H^2O$. Elle existe dans les différents *Smilax*, qui constituent la salsepareille. Elle forme des lamelles incolores, entrant en fusion à 210° , solubles dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans le chloroforme. Sa saveur est à peine âcre et sa poudre ne provoque pas l'éternuement; l'acide sulfurique dilué la transforme en glucose et en parigénine : $C^{28}H^{42}O^4$.

MATIÈRES COLORANTES.

La plupart des substances réunies sous cette dénomination empirique ne renferment que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène; quelques-unes d'entre elles contiennent en même temps de l'azote. En général, elles possèdent des propriétés acides faibles; elles se décolorent à la lumière et au contact de l'oxygène, ainsi que sous l'action du chlore et d'autres oxydants. Les réducteurs blanchissent certaines d'entre elles, parfois sans les détruire; dans ce dernier cas, les oxydants les font reparaitre. Le charbon animal absorbe beaucoup de matières colorantes; l'hydrate aluminique les précipite, pour la plupart, en formant des laques colorées insolubles dans l'eau; il en est de même des oxydes de plomb et d'étain. Les matières colorantes se fixent sur les fibres végétales et animales, les unes directement, les autres après que la fibre a été traitée par une substance particulière ou mordant. Les mordants sont de différente nature; ce sont des sels d'étain, de plomb, d'aluminium, etc., etc. Beaucoup de matières colorantes examinées au spectroscope, montrent des lignes d'absorption caractéristiques.

Chlorophylle.

La chlorophylle est la matière colorante verte des plantes. Elle existe dans les cellules des plantes qui assimilent, unie au protoplasme, sous forme d'amas

arrondis, de masses étoilées ou rubanées, etc. Quelques parasites en renferment également (Orobanches, *Neottia*). La composition chimique et la constitution de la chlorophylle sont encore très imparfaitement connues, ce qui s'explique par le fait que cette substance se décompose sous l'influence des traitements qui servent à la préparer. En traitant les parties vertes des plantes par l'alcool, l'éther, le benzol, etc., on obtient en solution une chlorophylle impure mélangée de substances grasses, cireuses, etc. La solution de chlorophylle ainsi obtenue est verte à la lumière transmise, rouge brun à la lumière réfléchie et donne le spectre de la chlorophylle. Il est fort difficile d'éliminer les substances étrangères pour retirer la chlorophylle pure; aussi, les chlorophylles obtenues par les différents auteurs montrent-elles des propriétés différentes, selon le mode qui a servi à leur préparation.

La chlorophylle se compose de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote; on ne sait pas encore si elle renferme du phosphore ou du fer, bien que ce dernier corps soit indispensable pour sa formation.

La solution concentrée de chlorophylle produit l'absorption complète du spectre à l'exception du rouge, au voisinage de la ligne B de Fraunhofer; à mesure que l'on dilue la solution, le vert apparaît d'abord, divisé par une faible bande d'absorption, enfin le spectre caractéristique de la chlorophylle se produit. Il montre : une bande d'absorption foncée dans le rouge, entre les lignes B et C; une deuxième ligne plus faible dans l'orange, entre C et D; une ligne dans le vert jaune, immédiatement au delà de D, et enfin une ligne dans le vert, en deçà de E. La ligne la plus caractéristique et la plus accentuée est la première; elle se produit encore dans les solutions très diluées (1 : 10000).

A. Gauthier a préparé la chlorophylle cristallisée en broyant les feuilles d'épinard, de cresson, etc., en neutralisant le suc par une petite quantité de carbonate sodique et en exprimant fortement le magma. La chlorophylle reste dans le marc que l'on délait dans l'alcool à 55 %, que l'on exprime de nouveau, et que l'on épuise enfin par de l'alcool à 83 %. La chlorophylle se dissout en même temps qu'une petite quantité de cire, de graisse et de résine. La solution est alors traitée par le charbon animal (15 g. par litre), qui ne retient que la chlorophylle et une substance jaune cristallisée (chrysophyllé). Il cède cette dernière à l'alcool à 65 %, tandis que l'on obtient la chlorophylle en épuisant ce charbon par l'éther ou l'essence de pétrole. Par évaporation du dissolvant, on obtient la chlorophylle sous forme de cristaux rhomboïdaux obliques.

Hoppe-Seyler traite à plusieurs reprises les feuilles par de l'éther froid, pour enlever la cire, puis par l'alcool absolu bouillant. Au repos, les solutions déposent des cristaux foliacés, rouges à la lumière transmise, verdâtres à blanc d'argent à la lumière directe, qui représentent probablement l'érythrophyllé de Bougarel. On sépare ces cristaux et l'on évapore la liqueur à siccité; on lave à plusieurs reprises le résidu par l'eau froide, puis on l'épuise par l'éther. Par l'évaporation, ce dissolvant abandonne des cristaux granuleux, bruns à la lumière transmise, verts à la lumière réfléchie. On purifie les cristaux en les lavant avec de l'alcool froid, en les redissolvant dans l'éther et en évaporant la solution étherée. Hoppe-Seyler donne au produit ainsi obtenu le nom de chlorophyllane; il entre en fusion à 110°, en donnant une liqueur noirâtre et se dissout dans l'alcool bouillant, l'éther, le benzol, le chloroforme, l'essence de pétrole. Sa solution alcoolique possède la même fluorescence que la solution de chlorophylle fraîchement préparée. Sa solution étherée, très diluée, montre encore la ligne d'absorption située dans le rouge, entre B et C, du spectre de la chlorophylle. Modérément diluée, elle montre également les lignes d'absorption situées entre D et F, mais plus foncées et plus larges que celles que donne la solution fraîche.

L'analyse élémentaire a donné la composition suivante : C = 73,345, H = 9,725, N = 5,685, P = 1,880, Mg = 0,340, O = 9,525, qui ne permet pas d'établir une formule.

Lorsqu'on fait bouillir la chlorophyllane avec une solution alcoolique d'hydrate potassique, il se forme un acide azoté, l'acide chlorophyllanique, un éther phosphorique de la glycérine et de la choline, ce qui a fait admettre à Hoppe-Seyler que la chlorophyllane serait en combinaison avec la lécithine ou peut-être qu'elle serait, elle-même, une lécithine dans laquelle (comme dans les autres lécithines) la glycérine et la choline sont en combinaison avec l'acide phosphorique et dans laquelle, en outre, la glycérine serait unie à l'acide chlorophyllanique.

R. Sachsse traite les feuilles de la *Primula elatior* et de l'*Allium ursinum* par l'eau bouillante, les exprime et les épuise deux fois par l'alcool, enfin par de la benzine de pétrole bouillante (pes. spéc. : 0,7). La liqueur alcoolique et la benzine réunies restent en contact pendant plusieurs jours. L'alcool, formant la couche inférieure, dissout une matière colorante jaune; la benzine une matière colorante verte. Soumise à l'action réductrice du sodium, cette dernière solution dépose à la longue en précipité volumineux, d'un vert très foncé, presque noir, qui se dissout dans l'alcool absolu, en donnant une solution verte, fluorescente; ce composé possède à peu près les propriétés optiques de la chlorophylle; les acides, même l'acide carbonique, le décomposent en en séparant des flocons verts et en laissant en solution un hydrate de carbone. Il paraît se former en outre un corps gras.

Suivant Sachsse, la substance décrite par Pringsheim sous le nom d'hypochlorine serait un produit de décomposition. Tschirch considère l'hypochlorine comme produite par l'action des acides sur la chlorophylle; suivant ce dernier auteur, l'hypochlorine serait identique avec la chlorophyllane de Hoppe-Seyler.

On n'est pas encore parvenu à préparer artificiellement la chlorophylle. En traitant par une petite quantité d'acide chlorhydrique un mélange de furfural et de résorcine ou de pyrogallol, Baeyer a obtenu une solution verte, qui, lorsqu'on la traite par l'acide chlorhydrique en plus grande quantité, précipite des flocons d'un bleu noir. La matière colorante ainsi obtenue possède des propriétés optiques analogues à celle de la chlorophylle; elle montre notamment une ligne d'absorption entre B et C.

Bixine : $C^{28}H^{54}O^5$ (Orelline). La bixine constitue la partie la plus importante du rocou, produit que l'on prépare au moyen de la pulpe des fruits du rocouyer (*Bixa Orellana*). Ettli a indiqué un procédé de préparation qui permet de retirer la bixine à l'état cristallisé. On fait digérer, à la température de 80°, 1500 p. de rocou du commerce avec 2500 p. d'alcool à 80 % et 150 p. de carbonate sodique anhydre; il se dégage de l'anhydride carbonique et l'on obtient une bouillie brune que l'on filtre et que l'on exprime entre des plaques chauffées. On traite une seconde fois le marc par de l'alcool à 60 % de la même façon, on réunit les liqueurs, on les traite par $\frac{1}{2}$ vol. d'eau, enfin on les additionne de solution concentrée de carbonate sodique, jusqu'à cessation de précipité. Le précipité obtenu ($C^{28}H^{53}NaO^5 + 2H^2O$) est exprimé, dissous à la température de 75–80° dans l'alcool à 60 %; la solution filtrée est une seconde fois précipitée par l'eau et le carbonate sodique. Enfin la bixinate sodique est transformé en bouillie au moyen d'alcool dilué, et traité par l'acide chlorhydrique concentré. La bixine qui se sépare est lavée et séchée. La bixine forme des lamelles microscopiques, cristallines, rouge foncé, insolubles dans l'eau, peu solubles dans les autres dissolvants; elle se dissout cependant très bien dans l'alcool et le chloroforme bouillants. L'acide sulfurique la colore en bleu et par addition d'eau, il se produit un précipité vert foncé sale. L'acide nitrique la transforme en acide oxalique. Lorsqu'on la chauffe avec de la poudre de zinc, elle donne du métaxylole, du méta-éthyltoluol et un liquide oléagineux bouillant à 270–280° : $C^{14}H^{14}$. La bixine forme avec les alcalis des sels cristallins, par exemple : $C^{28}H^{53}NaO^5 + 2H^2O$ et $C^{28}H^{53}Na^2O^5 + 2H^2O$. La matière colorante du rocou sert parfois à colorer le beurre en jaune.

Brésiline : $C^{16}H^{14}O^5$. Elle existe dans le bois des différents *Casalpinia* qui arrivent dans le commerce sous les noms de bois rouge, bois de Fernambouck, bois de Brésil. Elle forme des cristaux aciculaires blancs, ou de couleur d'ambre, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Une trace d'alcali colore la solution de brésiline en rouge carmin intense. L'acide nitrique concentré transforme la brésiline en trinitrorésorcine; par fusion avec la potasse, on obtient la résorcine. Par oxydation, la brésiline donne la brésiléine : $C^{16}H^{12}O^5$.

Hématoxyline : $C^{16}H^{14}O^6 - 3H^2O$. Elle existe dans le bois de Campêche provenant de l'*Hæmatoxylon Campechianum*. On la prépare en mélangeant, avec du sable, l'extrait de Campêche du commerce, qui en renferme 10 à 12 %, puis en faisant bouillir à plusieurs reprises le mélange avec de l'éther contenant de l'eau. Les extraits, concentrés par distillation jusqu'à consistance sirupeuse, sont additionnés d'une petite quantité d'eau et abandonnés à la cristallisation. Les cristaux sont recueillis et lavés à l'eau froide. On les purifie en les faisant cristalliser de l'eau bouillante à laquelle on a ajouté un peu d'acide sulfureux ou de bisulfite sodique. L'hématoxyline forme des prismes quadrangulaires, incolores, brillants, qui perdent leur eau de cristallisation vers 120°. Elle est peu soluble dans l'eau froide, mais elle se dissout bien dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Sa solution aqueuse est dextrogyre, elle possède une saveur douceâtre; à l'air, l'hématoxyline se colore peu à peu en rose. Traitée par les alcalis, au contact de l'air, elle se colore en rouge pourpre, en se transformant en hémateïne : $C^{16}H^{12}O^6$. Par fusion avec la potasse, on obtient du pyrogallol; par distillation sèche, du pyrogallol et de la résorcine. La solution d'alun colore la solution d'hématoxyline en rouge : l'eau de baryte et l'acétate basique de plomb y forment un précipité blanc passant rapidement au bleu; les sels ferriques, un précipité violet noir. La solution d'hématoxyline est un réactif très sensible des bases et surtout de l'ammoniaque.

Hémateïne : $C^{16}H^{12}O^6$. On l'obtient aisément en abandonnant à l'air une solution ammoniacale d'hématoxyline. Il se sépare, peu à peu, des cristaux violet noir, d'hémateinate ammoniac : $C^{16}H^{10}(NH^4)^2O^6$, dont on peut isoler l'hémateïne en les chauffant à 130°, ou bien en les traitant par l'acide acétique. L'hémateïne forme une masse cristalline, vert foncé, d'un éclat métallique, rouge par transparence, lorsqu'elle est en couche mince; elle est peu soluble dans l'eau froide, l'alcool, l'éther, le chloroforme et le benzol. Elle cristallise de l'éther en cristaux rouges, d'aspect métallique; lorsqu'on la traite par une solution aqueuse d'anhydride sulfureux, on la transforme en hématoxyline. Suivant Bénédikt, l'hémateïne renfermerait constamment 1,5 % d'azote et répondrait à la formule : $C^{16}H^{11}NO^7$.

Carotine : $C^{18}H^{24}O$. Elle cristallise en paillettes rouge foncé, à reflets dorés; par la chaleur, elle dégage l'odeur de violette. Elle est insoluble dans l'eau, les alcalis et les acides; elle se dissout surtout bien dans le benzol, le sulfide carbonique, les graisses et les essences. L'acide sulfurique la dissout en pourpre bleuâtre, le gaz anhydride sulfureux la colore en bleu. On la rencontre dans la carotte (*Daucus Carota*).

L'hydrocarotine : $C^{18}H^{30}O$, existe dans la carotte, dans la racine d'angelique et dans la betterave.

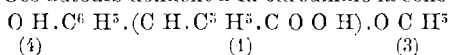
Carthamine : $C^{14}H^{16}O^7$. Elle existe avec le jaune de carthame : $C^{14}H^{30}O^{15}$ dans les pétales du *Carthamus tinctorius*.

Anchusine, alkanine : $C^{15}H^{14}O^5$. Cette matière colorante se rencontre dans la racine de l'orcanette (*Anchusa tinctoria*, *Alkanna tinctoria*). On la prépare en épuisant la racine au moyen d'essence de pétrole; on distille le dissolvant, on dissout le résidu dans une solution diluée d'hydrate potassique, on filtre. On obtient une liqueur colorée en bleu; on l'agite avec de l'éther, qui lui enlève une matière colorante rouge pelure d'oignon, enfin on précipite

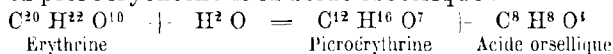
l'anchusine par l'anhydride carbonique et on la purifie par solution dans l'hydrate potassique et par une seconde précipitation au moyen du courant d'anhydride carbonique. Le précipité recueilli et lavé est cristallisé de l'éther.

L'anchusine est une masse rouge foncé, friable, d'un éclat métallique, qui se ramollit au-dessous de 100°. Elle est insoluble dans l'eau, mais elle se dissout dans les huiles et dans les autres dissolvants en les colorant en rouge; ses meilleurs dissolvants sont le chloroforme et l'acide acétique glacial. Les alcalis la dissolvent en se colorant en bleu. La solution alcoolique d'anchusine est précipitée en gris bleu par l'acétate basique de plomb, en bleu par la solution ammoniacale de chlorure barytique, en rouge cramoisi par le chlorure stanneux, en rose chair par le chlorure mercurique. L'acide sulfurique concentré dissout l'anchusine en se colorant en violet améthyste; l'acide nitrique concentré donne des acides oxalique et succinique. Lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps la solution alcoolique d'anchusine, il se précipite une matière vert foncé, qui se dissout dans l'alcool et l'éther en colorant ces dissolvants en vert; cette substance est le vert d'anchusine.

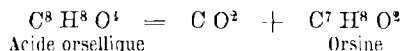
Curcumine : $C^{11}H^{14}O^1$ (Jackson). Jaune de curcuma. C'est la matière colorante jaune du curcuma. On la prépare en traitant la poudre de curcuma par le sulfide carbonique, dans l'extracteur de Soxhlet. On rejette la solution ainsi obtenue, qui renferme des substances grasses, etc., puis on épuise le résidu par l'éther, dans le même appareil; on distille l'éther, on lave le résidu à l'alcool froid et on le fait cristalliser de l'alcool ou du benzol bouillant. La curcumine forme des cristaux jaunes entrant en fusion à 177—178°, solubles, surtout à chaud, dans l'alcool et l'éther, insolubles dans le sulfide carbonique. Elle donne des solutions d'un jaune intense, possédant une fluorescence verte que les alcalis font passer au rouge brun; l'acide borique ne colore la curcumine en brun qu'après dessiccation; les acides dilués n'empêchent pas la réaction; les alcalis caustiques font passer la couleur au bleu vert. L'acide nitrique concentré transforme la curcumine en acide oxalique; l'anhydride chromique en acide téréphtalique; la potasse en fusion donne de l'acide protocatéchnique. En oxydant avec précaution la curcumine, Jackson et Menke ont obtenu de petites quantités de vanilline. Ces auteurs donnent à la curcumine la constitution suivante :



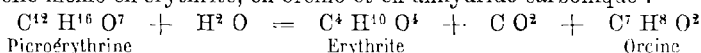
On désigne sous les noms d'orseille, de persio et de tournesol des matières colorantes retirées des lichens, par fermentation. Le composé qui donne naissance à la matière colorante est l'érythrine, qui constitue le principe le plus important des lichens à orseille. Par l'ébullition avec l'eau, l'érythrine se décompose en picroérythrine et en acide orsellique :



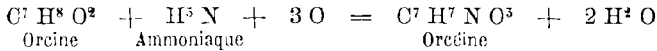
L'acide orsellique lui-même se dédouble en anhydride carbonique et en orsine :



La présence des alcalis et de la chaux favorise le dédoublement. La picroérythrine, sous l'influence des alcalis, à la température de l'ébullition, se décompose elle-même en érythrite, en orsine et en anhydride carbonique :



Sous la double influence de l'ammoniaque et de l'oxygène de l'air, l'orsine se colore en rouge violacé, en se transformant en orcéine : $C^7\ H^7\ N\ O^5$, qui est la matière colorante. Suivant Dumas, la réaction est représentée par la formule suivante :



Orseille. On emploie à la préparation de l'orseille différents lichens des genres *Roccella* et *Lecanora*; les lichens pulvérisés sont abandonnés à la fermentation, pendant quelques semaines, avec de l'ammoniaque (anciennement on se servait d'urine putréfiée); on ajoute parfois un peu de chaux ou d'alun et d'acide arsénieux et l'on brasse de temps à autre le mélange afin de le soumettre au contact de l'air. Après un mois, le produit forme une espèce de pâte rouge, d'une saveur alcaline, d'une faible odeur de violette; c'est l'orseille du commerce. En épuisant ce produit par l'eau et en évaporant la liqueur dans le vide, on obtient un extrait d'orseille. Lorsqu'on précipite par le chlorure calcique une solution ammoniacale d'orseille, devenue rouge cerise à l'air, on obtient une espèce de laque rouge, à laquelle on a donné le nom de pourpre française. Le commerce fournit des orseilles de nuances différentes, dont la préparation est généralement un secret de fabrication.

Le persio ou cudbear ou indigo rouge est un produit pulvérulent, rouge pourpre, doué d'une odeur résineuse et d'une saveur alcaline salée, qui a été préparé pour la première fois, à Glasgow, par Gordon, par dessiccation et pulvérisation des orseilles de Suède et de Norvège.

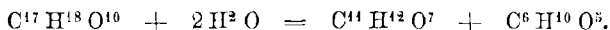
Tournesol. Il est retiré des mêmes lichens que l'orseille et d'une façon analogue, avec cette différence que la masse ammoniacale en fermentation est additionnée de carbonate potassique. Ainsi, un mélange de 2 p. de lichen et de 1 p. de carbonate potassique, abandonné à la fermentation, à la température de 25—30°, avec une solution de carbonate ammonique, se colore successivement en brun, en pourpre, puis en bleu, et après 40 jours fournit un tournesol du bleu le plus pur. L'orcéine pure, traitée d'une façon analogue, donne également du tournesol. Ce dernier, isolé par un acide, est amorphe, brun rouge, un peu soluble dans l'eau, qu'il colore en rouge; il forme avec les alcalis des sels colorés en bleu, dont la couleur passe au rouge pelure d'oignon sous l'influence des acides. Le tournesol en cubes du commerce renferme la combinaison potassique, mélangée de carbonate et de sulfate calcique.

Suivant Kane, le tournesol contiendrait quatre matières colorantes : l'azolithmine, la spaniolithmine, l'érythroléine et l'érythrolithmine.

Acide carminique: $\text{C}^{17} \text{H}^{18} \text{O}^{10}$. Il existe dans la cochenille, *Coccus Cacti*, et peut-être aussi dans d'autres insectes du même genre. On le prépare en faisant bouillir pendant 20 minutes 3 p. de cochenille pulvérisée avec 120 p. d'eau distillée; on filtre la liqueur au linge, après quelque temps de repos on la décante et on la précipite encore chaude par une solution acétique d'acétate plombique, employée sans excès (acide acétique 1 p., acétate plombique 6 p.). Le précipité est recueilli, lavé à l'eau bouillante, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus qu'un très léger trouble par la solution de chlorure mercurique; puis on le suspend dans l'eau et l'on fait passer un courant de sulfide hydrique qui précipite le plomb. La liqueur filtrée, outre l'acide carminique, renferme encore de l'acide phosphorique et une substance azotée; on la débarrasse du sulfide hydrique en excès et on la traite une seconde fois par l'acétate acide de plomb, etc. Après que l'on a précipité le plomb de la façon indiquée ci-dessus, on évapore la liqueur à une température qui ne doit pas dépasser 38°, et l'on finit par dessécher le résidu dans le vide. On dissout dans l'alcool absolu bouillant les $\frac{7}{8}$ de l'acide brut ainsi obtenu, puis on ajoute du carminate de plomb préparé au moyen du dernier $\frac{1}{8}$ (de la façon indiquée ci-dessus), afin de précipiter l'acide phosphorique. On abandonne à la digestion, on filtre et l'on évapore, dans le vide vers la fin de l'opération.

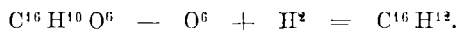
L'acide carminique est une masse pourprée, brune, dont la poudre est d'un beau rouge, il est amorphe, soluble en toute proportion dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther. L'hydrogène naissant décolore sa solution,

mais au contact de l'air, cette dernière reprend sa coloration. Les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés et froids le dissolvent sans le modifier. L'acide nitrique à 1,4 le transforme en acide oxalique et en acide trinitrocrésotinique (acide nitrococcusique) : $C^8H^2(NO^2)^3O^5 + H^2O$. Lorsqu'on fait bouillir l'acide carminique avec l'acide sulfurique dilué, il donne une espèce de sucre : $C^6H^{10}O^5$, et du rouge de carmin : $C^{14}H^{12}O^7$.



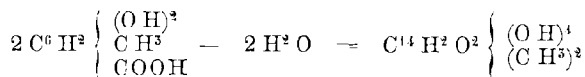
Le rouge de carmin est une masse pourprée, foncée, soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther.

Lorsqu'on chauffe pendant 2—3 heures, à 130—140°, de l'acide carminique avec 25 fois son poids d'acide sulfurique concentré, on obtient 10 % environ du poids de rufiococcine : $C^{16}H^{10}O^6$. Ce dernier composé, traité par la poudre de zinc, donne un hydrocarbure : $C^{16}H^{12}$, analogue à l'anthracène, et qui peut être transformé en quinone. Il se forme suivant la réaction :

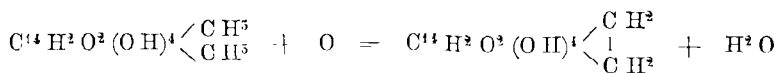


Rufiococcine.

L'acide nitrococcusique étant l'acide trinitrocrésotinique : $CH^3-C^6(NO^2)^3(OH)-COOH$, la matière colorante du carmin doit contenir des groupes méthyliques directement soudés au noyau aromatique. L'acide sulfurique agirait comme oxydant, dans la préparation de la rufiococcine et il se formerait d'abord un acide oxycrésotinique : $CH^3-C^6H^2(OH)^2-COOH$. Deux molécules de ce corps, en se soudant avec perte d'eau, donneraient un composé qui diffère de la rufiococcine par 2 atomes d'hydrogène en plus :

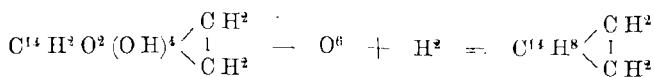


Par oxydation, ce composé perd 2 atomes d'hydrogène en se transformant en rufiococcine :



Rufiococcine.

Enfin la formation de l'hydrocarbure $C^{16}H^{12}$ serait expliquée par la formule suivante :



Rufiococcine.

Hydrocarbure.

Carmin. Il représente une combinaison de l'acide carminique avec la chaux ou l'alumine. On l'obtient en faisant bouillir la cochenille avec de l'eau additionnée d'une petite quantité d'alun ou d'un mélange d'alun et de bitartrate potassique. Le décocté est filtré et abandonné pendant quelques jours au contact de l'air, dans des vases à fond plat et à large ouverture. Après ce temps, on recueille la poudre fine, rouge, qui s'est séparée, et on la dessèche.

Le carmin est insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans l'eau ammoniacale — absence d'amidon, de carbonates, de sulfate calcique, etc.—.

Les laques carminées du commerce sont des combinaisons d'acide carminique avec l'alumine ou l'hydrate d'étain.

SUBSTANCES ALBUMINOÏDES.

On désigne sous le nom de substances albuminoïdes ou protéiques un groupe de combinaisons de structure très complexe, que l'on rencontre dans presque tous les animaux et les végétaux. Ces substances sont produites dans l'organisme végétal, aux dépens de matières inorganiques, eau, anhydride carbonique, nitrates, phosphates et sulfates; au contraire, dans l'organisme animal, elles sont dédoublées en combinaisons plus simples; quelquefois aussi, elles se transforment en combinaisons encore plus complexes.

Les substances albuminoïdes renferment du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote, et du soufre; le phosphore ne paraît exister que dans la nucléine; on le rencontre, toutefois, mélangé mécaniquement sous forme de phosphate calcique dans différents albuminoïdes. Le soufre existe toujours dans les substances protéiques, mais en très petites quantités (1,8 % au maximum). Il en résulte qu'un atome de soufre est uni à plusieurs centaines d'atomes de carbone et d'hydrogène, ce qui donne à la molécule des matières albuminoïdes une formule très complexe. La composition centésimale de ces matières est tellement peu variable que l'on pourrait admettre, en se basant sur la difficulté qu'il y a de les préparer à l'état pur, et sur la ressemblance qui existe entre leurs propriétés chimiques et physiques, qu'elles sont identiques, quelle que soit leur origine. Toutefois, beaucoup de substances protéiques fournissant des produits différents, sous l'influence des mêmes réactifs, on doit bien admettre qu'elles constituent des individualités chimiques différentes.

Les substances albuminoïdes que l'on rencontre dans les liquides d'origine végétale ou animale, sont généralement solubles dans l'eau; sous l'influence de la chaleur, des acides dilués, parfois même spontanément, ces matières deviennent insolubles dans ce liquide, elles subissent la coagulation. Soumises à l'évaporation à une température qui n'atteint pas 50°, les albuminoïdes solubles se solidifient en une masse jaunâtre, transparente, neutre, analogue à de la gomme, sans odeur et sans saveur, qui a conservé sa solubilité dans l'eau, mais ne se dissout ni dans l'alcool, ni dans l'éther. La solution aqueuse des albuminoïdes est lévogyre; elle est précipitée par les acides minéraux, par les sels métalliques, par les metalloïdes, par les alcools, les éthers, l'acide acétique, le tannin, les phénols, la créosote, etc. L'emploi de l'albumine comme contre-poison des sels métalliques est basé sur la propriété que possèdent les albuminoïdes de former avec ces sels des combinaisons insolubles.

L'albumine coagulée, qui constitue la plupart des tissus organisés ou qui se trouve à l'état de suspension dans différents liquides, con-

stituée une masse amorphe, cornée ou floconneuse, insoluble dans les dissolvants habituels; l'albumine des graines de quelques plantes et celle de la matière colorante du sang est cristallisée. Certaines substances protéiques se dissolvent dans les acides minéraux étendus ou dans les bases alcalines; telle est, par exemple, la caséine; d'autres (globuline) se dissolvent dans une solution de sel marin, 1 : 10. Par coction avec les acides acétique et phosphorique concentrés, les matières albuminoïdes se dissolvent plus ou moins facilement; par une longue ébullition avec de l'acide chlorhydrique concentré, elles se dissolvent également, et la solution ainsi obtenue se colore en bleu violet intense, lorsqu'on prolonge pendant longtemps l'ébullition au contact de l'air. A la température de 60°, la solution diluée d'hydrate potassique dissout également tous les albuminoïdes, mais ces derniers se décomposent aisément sous l'influence des bases en donnant du sulfure alcalin. Lorsqu'on sursature la solution par l'acide acétique dilué, il se forme un précipité blanc de matières amères qui ont encore une certaine ressemblance avec les albuminoïdes. La solubilité de l'albumine dans les alcalis trouve son explication dans la formation de sels, d'albuminates, dont on peut parfois précipiter l'albumine à peine modifiée. Par une longue action des acides, surtout avec le concours de la chaleur, les substances albuminoïdes se modifient en se transformant en syntonine.

Lorsqu'on les chauffe, les substances albuminoïdes entrent d'abord en fusion en brunissant; à une température supérieure, elles se boursoufflent et se charbonnent, en dégageant une odeur nauséabonde de corne brûlée. Parmi les nombreux produits de décomposition qui se dégagent, se rencontrent, outre l'eau et l'anhydride carbonique, le carbonate ammoniac, l'acide cyanhydrique, la méthylamine et d'autres amines, des bases pyridiques, etc. Lorsqu'on fond les substances albuminoïdes avec de l'hydrate potassique, on obtient des produits analogues, des sels d'acides gras, l'indol, le skatol, etc. Lorsqu'on chauffe les substances albuminoïdes à 150° avec une grande quantité d'eau, elles se transforment, sans paraître se modifier intimement, en combinaisons solubles, incoagulables.

Les matières albuminoïdes additionnées d'une petite quantité de solution de sucre, puis traitées par de l'acide sulfurique concentré, donnent une coloration rouge qui passe ensuite au violet foncé. Lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique concentré à leur solution dans l'acide acétique glacial, on obtient une solution d'un beau violet, faiblement fluorescente, et qui, à un degré de concentration convenable, produit au spectroscope une ligne d'absorption caractéristique (entre les lignes B et F de Fraunhofer) (*). L'acide sulfurique renfermant

(*) Cette ligne d'absorption est analogue à celle que donne la matière colorante de l'urine.

de l'acide molybdique, colore les matières albuminoïdes en bleu intense. Par une longue coction avec l'acide sulfurique dilué ou avec de l'acide chlorhydrique contenant un peu de chlorure stanneux, les substances albuminoïdes sont entièrement décomposées en leucine (acide amidocapronique) : $C^6H^{11}(NH^2)O^2$; en tyrosine : $C^6H^1.HO.C^2H^2(NH^2)-COOH$, en acide aspartique, en acide glutaminique et en ammoniaque. Toutes les substances albuminoïdes donnent, dans ce cas, les mêmes produits de décomposition, mais en proportion variable. Par oxydation au moyen de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse ou du dichromate potassique, les albuminoïdes donnent des aldéhydes, des acides gras, des nitriles, de l'acide cyanhydrique, de l'aldéhyde et de l'acide benzoïque, etc.; le permanganate potassique en solution alcaline donne en outre de petites quantités de guanidine : CN^2H^3 . L'acide nitrique concentré colore les matières protéiques en jaune en formant une combinaison nitrée particulière, l'acide xanthoprotéique.

Lorsqu'on chauffe une substance protéique en solution même très diluée, avec le réactif de Millon, la liqueur prend une coloration d'un beau rouge, qui est due à la formation du sel mercurique de l'acide xanthoprotéique (on obtient le réactif de Millon en dissolvant 1 p. de mercure dans 1 p. d'acide nitrique fumant et froid; on ajoute à la solution 2 p. d'eau et, après un repos de quelques heures, on décante le liquide limpide pour le séparer du précipité cristallin qui s'est formé). Lorsqu'on chauffe les substances albuminoïdes avec du brome et de l'eau, dans un vase fermé, elles se décomposent en donnant entre autres produits du bromoforme, des acides bromacétique, oxalique, aspartique, de la leucine et du bromanile : $C^6Br^4O^2$. Le chlore forme des produits de substitution chlorés. En présence de l'hydrate potassique, la solution de sulfate cuivrique colore les substances albuminoïdes en violet; pour obtenir cette réaction avec l'albumine solide, on mouille cette dernière de solution de sulfate cuivrique, puis d'hydrate potassique; on lave alors au moyen d'un peu d'eau; la masse apparaît colorée en violet. En présence de l'air et de l'eau, les substances albuminoïdes subissent aisément la fermentation putride; les produits de décomposition qui se forment sont l'anhydride carbonique, l'ammoniaque, le sulfide hydrique, les acides gras volatils, la leucine, la tyrosine, la glycoColle, l'alanine, les acides aspartique, glutaminique, oxyphénylacétique, hydroparacoumarique, du phénol, de l'indol, du skatol, des ptomaines. Certains ferments (pepsine) dissolvent l'albumine en la transformant en peptone.

Il n'existe pas jusqu'à présent de classification absolument scientifique des matières albuminoïdes; on peut les diviser provisoirement en : 1. matières albuminoïdes solubles dans l'eau, ou albumines;

2. matières insolubles dans l'eau pure, solubles dans une solution à 10 % de sel marin (globulines); 3. protéïdes insolubles dans l'eau et la solution de chlorure sodique; 4. ferments albuminoïdes.

I. ALBUMINES.

On peut les subdiviser: 1° en albumines proprement dites dont la solution aqueuse se coagule sous l'influence de la chaleur seule; 2° en caséïnes dont la solution aqueuse se coagule incomplètement par la chaleur, mais complètement sous l'influence réunie des acides et de l'ébullition; 3° en fibrines; celles-ci se coagulent au seul contact de l'air, aussitôt après leur sortie de l'organisme.

1. Albumines proprement dites.

On en distingue trois variétés: albumine de l'œuf, albumine du sérum, albumine végétale.

Albumine de l'œuf. — Le blanc de l'œuf des oiseaux est une solution aqueuse concentrée de cette albumine; lorsqu'on le dilue au moyen d'eau distillée et qu'on le filtre, on obtient une liqueur faiblement opalescente, lévogyre, très légèrement alcaline, que l'on peut transformer, par évaporation opérée à une température inférieure à 50°, en une masse amorphe, jaunâtre, cassante, à laquelle l'éther enlève un peu de matière grasse. Cette masse se gonfle dans l'eau tiède et finit par se redissoudre peu à peu; vers 75°, elle se coagule. La solution aqueuse d'albumine de l'œuf n'est pas précipitée par l'anhydride carbonique, ni par les acides orthophosphorique, acétique et tartrique, mais elle est précipitée par les acides pyro- et métaphosphorique, par le chlore, le brome, l'iode, le chloral, le phénol, la créosote, l'acide picrique, le tannin et la plupart des sels métalliques, etc. L'acide nitrique concentré donne un précipité qui se dissout très difficilement dans un excès d'acide; employé en petite quantité, l'acide chlorhydrique ne précipite pas la solution aqueuse d'albumine; en grande quantité, il donne un précipité insoluble dans un excès du précipitant. La solution concentrée d'hydrate potassique, transforme l'albumine en une gelée solide — albuminate potassique. L'alcool et l'éther coagulent l'albumine de l'œuf et la précipitent de ses solutions aqueuses.

On emploie parfois en médecine, sous le nom d'albuminate de fer, une combinaison d'albumine avec l'oxyde ou le chlorure ferrique. Ce composé varie suivant le mode de préparation. On peut obtenir un albuminate de fer en dissolvant dans 100 p. d'eau distillée, 10 p. d'albumine sèche et en ajoutant à la liqueur ainsi obtenue 2,4 p. de solution de chlorure ferrique (à 1,48 pes. spéc.), diluées de 10 volumes d'eau; on agite fortement, on chauffe modérément jusqu'à ce que la liqueur devienne limpide, on filtre et l'on évapore à une température modérée, jusqu'à consistance sirupeuse; on étend le sirop en couche mince sur des plaques de verre, et l'on opère la dessiccation à la température de 35—40°. Les lamelles jaunes ainsi obtenues, renferment 3,34 % de fer.

Composition de l'albumine de l'œuf.

	Cahours, Dumas	Würtz	Brütnner	Schützenberger	Hammarsten.
C.	53,4	52,8	54,0	52,8	52,25
H.	7,1	7,1	7,0	7,2	6,90
N.	15,8	15,6	16,6	16,6	15,25
S.	—	—	1,6	—	1,93

Albumine du sérum. Il en existe de grandes quantités en solution dans le sang, dans le chyle, dans la lymphe, dans les liquides séreux, dans certaines urines pathologiques, dans le lait, etc. On peut l'obtenir en diluant le

sérum du sang de 20 p. d'eau, en précipitant la globuline par l'acide carbonique et en évaporant au-dessous de 50° le liquide filtré. L'albumine du sérum possède les propriétés principales de l'albumine de l'œuf; elle est plus fortement lévogyre; le précipité formé par l'alcool dans sa solution aqueuse se redissout dans l'eau, immédiatement après la précipitation; après quelque temps, il passe à l'état insoluble. La solution aqueuse d'albumine du sérum n'est pas précipitée à froid par l'anhydride carbonique; les acides minéraux dilués, l'acide tartrique, les sels neutres, etc. Le précipité formé par l'acide chlorhydrique concentré est soluble dans un excès de précipitant. La coagulation de cette albumine se produit à 72—73°.

Composition de l'albumine du sérum :

	Dumas, Cahours	Ruling	Weidenbusch	Brittner	Hammarsten
C	53,5	53,1	52,6—53,2	53,5	53,05
H	7,1	7,0	7,3— 7,0	7,1	6,85
N	15,8	—	16,5—15,7	15,6	16,04
S	—	—	1,6— 1,5	1,3	1, 8

Albumine végétale. Elle existe, mais en très petite quantité, dans la sève des plantes; elle est encore très mal connue; elle paraît renfermer un peu moins de soufre que l'albumine de l'œuf.

2. Caséines.

Il en existe deux modifications : la caséine du lait et la caséine végétale ou légumine.

Caséine du lait. C'est la matière albuminoïde la plus importante du lait des mammifères, dans lequel elle existe à l'état d'albuminate alcalin. On peut l'obtenir en traitant par l'acide acétique dilué, du lait écrémé fortement étendu d'eau; on lave le précipité qui s'est formé, au moyen d'eau, d'alcool et d'éther, puis on le redissout dans l'hydrate sodique dont on le précipite de nouveau par l'acide acétique; on le lave une seconde fois, de la même façon.

La caséine, ainsi obtenue, est une masse blanche, floconneuse, qui devient jaunâtre et translucide par la dessiccation. Privée d'alcali, elle est insoluble dans l'eau pure, ainsi que dans l'eau salée, mais elle se dissout par addition d'une petite quantité d'acide chlorhydrique ou d'hydrate potassique. Lorsqu'on neutralise exactement sa solution dans cette dernière base, la caséine se reprécipite, à moins toutefois que la liqueur ne renferme des phosphates alcalins. La solution alcaline de caséine n'est pas coagulée par la chaleur, mais elle est précipitée par les acides dilués et par la présure retirée de l'estomac du veau; le précipité, qui est un mélange de caséine et de graisse, fournit le fromage; le liquide filtré est le petit lait. La caséine coagulée par la présure paraît avoir une autre constitution que celle qu'on précipite par les acides.

Légumine, caséine végétale. On la rencontre à l'état de combinaison potassique, dans les graines légumineuses et de différentes autres plantes. Pour la retirer, on écrase des fèves, des lentilles, des pois ou des vesces, que l'on a au préalable débarrassés de leur épisperme, et on les épuise par de l'eau refroidie à la température de 4 à 8°. On décante le liquide aqueux, après repos, et on le précipite par l'acide acétique. Le précipité est arrosé d'alcool à 50 % qui le rend cassant, puis lavé à l'alcool et à l'éther. La légumine fraîchement précipitée, forme des flocons qui se rassemblent facilement en une masse amorphe, cassante; elle est fort peu soluble dans l'eau froide et dans l'eau chaude, mais elle se dissout dans les bases diluées et dans l'acide acétique de concentration moyenne. La solution aqueuse de légumine ne se coagule pas par la chaleur; elle se recouvre seulement, comme le lait, d'une mince pellicule; elle est coagulée par les acides dilués et par la présure.

Les amandes douces et les amandes amères contiennent un albuminate alcalin, la conglutine, qui est très analogue à la légumine.

3. Fibrines.

Elles existent sous trois modifications : fibrine du sang, fibrine des muscles ou myosine, fibrine végétale ou gluten-fibrine.

Fibrine du sang. Elle se sépare du sang aussitôt que ce dernier est extrait de l'organisme vivant; elle n'existe pas dans le sang en circulation; elle se forme par la réunion de deux substances albuminoïdes, qu'il renferme, le fibrinogène et la substance fibrino-plastique. Lorsqu'on reçoit le sang à sa sortie de la veine dans une solution concentrée de chlorure ou de sulfate sodique, ou bien lorsqu'on le refroidit rapidement à 0°, la fibrine ne se sépare pas du sang. On prépare d'habitude la fibrine en battant du sang fraîchement recueilli; la fibrine se sépare sous forme de longs filaments qu'on lave soigneusement à l'eau pour les débarrasser des corpuscules sanguins. La fibrine humide, nouvellement préparée, constitue une masse blanche, opaque, fibreuse, élastique; par la dessiccation, elle devient dure, cassante, translucide. Elle est insoluble dans l'eau et dans l'alcool; en contact avec l'acide chlorhydrique dilué et la solution de chlorure sodique, elle se transforme en une masse gélatineuse, sans toutefois se dissoudre. La fibrine est soluble dans les solutions diluées, légèrement chauffées, des hydrates alcalins.

Myosine, fibrine des muscles. La myosine est le constituant le plus important du plasma du faisceau musculaire; elle est liquide dans le muscle au repos, mais elle se coagule momentanément dans chaque contraction musculaire; après la mort, elle se contracte d'une façon permanente, en produisant la rigidité cadavérique. On peut l'obtenir en laissant tomber dans de l'eau distillée le plasma obtenu par expression du muscle, ou par expression de muscles frais congelés. La myosine forme des flocons, ou bien une masse blanche, inodore, insipide, ou bien encore une espèce de gélatine; elle est insoluble dans l'eau et dans une solution concentrée de sel marin, mais elle se dissout dans une solution qui ne renferme que 5—10 % de ce sel; elle se dissout plus facilement que les autres albuminoïdes dans l'acide chlorhydrique dilué; elle est également soluble dans les solutions alcalines diluées.

Lorsqu'on dissout la myosine dans l'acide chlorhydrique très dilué, ou lorsqu'on dissout les autres albuminoïdes dans le même acide concentré, il se forme de la syntonine ou parapeptone. On obtient la syntonine en précipitant par l'eau une solution, dans l'acide chlorhydrique fumant, de fibrine ou d'albumine de l'œuf, le dépôt est redissous dans l'eau pure, de laquelle on le précipite en ajoutant avec précaution du carbonate sodique. La syntonine fraîchement précipitée, constitue une masse gélatineuse, insoluble dans l'eau pure et dans la solution de sel marin, soluble dans les acides et dans les bases dilués. Les solutions acides ne se coagulent pas par la chaleur; elles sont précipitées par différents sels.

Fibrine végétale, gluten-fibrine. Elle existe à l'état coagulé dans les céréales. On l'obtient en traitant 100 grammes de gluten par 4 g. d'hydrate potassique en solution dans 4 litres d'eau; après quelques jours, on décante la liqueur limpide et on l'additionne d'un léger excès d'acide acétique, le précipité qui se forme est recueilli et traité successivement par de l'alcool à 60 %_v, par l'alcool à 80 %_v, et enfin par de l'alcool absolu; on obtient comme résidu la caséine de gluten, tandis que la fibrine passe dans les solutions alcooliques. Ces dernières sont réunies et évaporées à demi-volume; par le refroidissement, il se forme un précipité qu'on lave à l'alcool absolu, puis à l'éther, puis que l'on fait cristalliser de l'alcool à 60—70 %_v. La fibrine végétale ainsi obtenue, est

cornée, après dessiccation; elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool chauffé, les acides et les alcalis dilués. Pendant la germination, elle passe à l'état de diastase.

II. GLOBULINES.

Les globulines sont insolubles dans l'eau et solubles dans une solution de chlorure sodique. Les unes se dissolvent dans cette dernière solution, quelle que soit sa concentration (vitellines), d'autres sont précipitées de leurs solutions salines diluées par le sel marin solide, telles sont la substance fibrinogène et la substance fibrinoplastique.

Vitelline. Elle existe dans le jaune de l'œuf des oiseaux, parfois même à l'état cristallin.

L'aleurone que l'on rencontre dans certaines graines, semble en relation intime avec la vitelline.

Substance fibrinoplastique (Paraglobuline). Elle existe surtout dans les corpuscules rouges du sang, d'où elle diffuse dans le plasma sanguin. On la rencontre aussi dans le pus, la lymphe, l'urine albumineuse, etc. On l'obtient en dégageant de l'anhydride carbonique dans le sérum sanguin dilué de 10 fois son poids d'eau. La paraglobuline se sépare sous forme de masse blanche, amorphe, floconneuse, soluble dans les alcalis dilués, l'acide chlorhydrique dilué, et dans la solution de chlorure sodique renfermant au maximum 10 % de sel.

Substance fibrinogène (Globuline). Elle existe dans le plasma sanguin, la lymphe, le chyle, en même temps que la substance fibrinoplastique. On la rencontre, sans cette dernière, dans le liquide péricardique et dans quelques autres. On le retire du liquide dont s'est séparée la paraglobuline, en diluant ce liquide plus fortement et en le saturant de nouveau d'anhydride carbonique. La globuline se distingue de la paraglobuline par sa consistance visqueuse et en ce qu'elle est plus difficilement précipitée par l'anhydride carbonique.

III. PROTÉIDES.

Les protéides sont insolubles dans l'eau et dans la solution de chlorure sodique. Ils se comportent comme les albuminoïdes en présence du réactif de Millon, des acides, etc.; ils sont toutefois plus lentement dissous par les acides et par les bases. Les protéides comprennent les mucilages animaux ou mucine, la substance cornée, ou kératine, la fibrine de la soie, ou fibroïne, etc.

La mucine existe dans beaucoup de sécrétions : salive, urine, bile, déjections, ainsi qu'à la surface de beaucoup de muqueuses, etc., etc. On l'obtient assez pure en faisant bouillir avec beaucoup d'eau l'escargot de vigne, trituré avec du sable, puis en traitant la liqueur filtrée au linge, par une grande quantité d'acide acétique. La mucine est insoluble dans l'eau, mais elle se gonfle considérablement dans ce liquide; elle se dissout dans les acides et dans les alcalis caustiques—. Par coction avec les acides dilués, elle donne de la glucose et de l'acide-albumine.

Kératine. Elle est le constituant le plus important de la corne, des ongles, des poils, des cheveux, des plumes, de la laine, etc.

Fibroïne. Fibrine de la soie. Elle compose en grande partie la soie.

On désigne sous le nom de nucléine une substance albuminoïde phosphorée que l'on rencontre dans certains noyaux cellulaires, dans les corpuscules sanguins des oiseaux et des serpents, dans la levure de bière.

IV. FERMENTS ALBUMINOIDES.

Ces ferments, d'origine animale ou végétale, sont solubles dans l'eau : ils sont précipités de leur solution aqueuse par l'acétate plombique et par l'alcool, mais non par l'ébullition, celle-ci leur enlève toutefois leur pouvoir fermentescible.

Emulsine ou Synaptase. Elle existe dans les amandes. On l'obtient en faisant digérer pendant plusieurs heures, avec de l'eau, le tourteau d'amande pulvérisé ; on filtre, on précipite la cong lutine par l'acide acétique, puis on ajoute de l'alcool concentré qui sépare l'émulsine. Cette dernière est une masse blanche, partiellement soluble dans l'eau, très riche en cendres (phosphate calcique) ; en solution aqueuse, elle dédouble beaucoup de glucosides.

Myrosine. C'est le ferment de la moutarde blanche et de la moutarde noire. Elle se prépare comme l'émulsine.

Diaстase ou Maltine. Elle se forme pendant la germination des graines, aux dépens de la fibrine du gluten ; elle transforme l'amidon en maltose et en dextrine.

Papaïne, Papayotine, Pepsine végétale. On désigne sous ce nom un ferment soluble qui a été découvert par Würtz et Bouchut, dans le suc des feuilles et des fruits verts du *Carica Papaya*. Le liquide que l'on recueille par des incisions pratiquées aux feuilles, aux fruits non mûrs et à la tige, se divise par le repos en deux couches, l'une aqueuse, l'autre pâteuse, visqueuse ; le ferment est surtout contenu dans la portion aqueuse, mais la pulpe en cède pendant longtemps à l'eau avec laquelle on la lave, comme si elle contenait une substance pouvant se transformer en papaïne. On évapore les solutions aqueuses à une chaleur très modérée et si possible dans le vide, puis on ajoute au résidu concentré 4 fois son vol. d'alcool ; il se forme un précipité que l'on traite par l'alcool concentré, puis que l'on redissout dans l'eau. On ajoute alors de l'acétate basique de plomb qui ne précipite pas la papaïne, mais élimine des matières albuminoïdes et peptoniques. Le liquide filtré débarrassé de l'excès de plomb par le sulfide hydrique est filtré de nouveau, et additionné graduellement d'alcool, jusqu'à ce qu'il se produise un faible précipité qui entraîne un reste de sulfure de plomb. On précipite enfin la papaïne par un excès d'alcool. On la dessèche dans le vide. La papaïne ainsi préparée est une masse blanchâtre, amorphe ; elle se dissout dans moins de son poids d'eau, en donnant une solution qui mousse par agitation, se trouble par la chaleur et précipite par les acides chlorhydrique, nitrique (précipité soluble dans un excès), métaphosphorique et picrique ; cette solution précipite également par le ferrocyanure potassique et l'acide acétique réunis, par le chlorure de platine, le tannin et le réactif de Millon ; le chlorure mercurique la précipite à chaud, le sulfate cuivrique donne un dépôt violet bleuisant par l'ébullition. La papaïne possède la propriété de dissoudre les albuminoïdes en solution alcaline, acide et même neutre, en produisant tous les termes de passage entre l'albumine et la peptone. Les antiseptiques : acide borique, acide cyanhydrique, phénol, n'empêchent pas cette digestion. Suivant Würtz, 0,1 g. du ferment pourrait dissoudre jusqu'à 200 g. de fibrine.

Composition centésimale de la papaïne :

C = 52,75 ; H = 7,51 ; N = 16,55 ; O + S = 23,19

L'essai de la papaïne s'accomplit comme celui de la pepsine. Toutefois, on n'ajoute pas d'acide chlorhydrique et l'on coagule l'albumine moins fortement, en maintenant l'œuf pendant 4—5 minutes dans de l'eau à la température de 90—95° seulement.

La levure de bière contient un ferment soluble, l'invertine, qui possède la propriété d'invertir la saccharose. On peut retirer l'invertine, en chauffant pendant 6 heures, à la température de 100—105°, de la levure desséchée à l'air ;

on épuise la masse au moyen d'eau et on précipite la liqueur en l'additionnant de 5—6 vol. d'alcool à 95°. L'invertine est une poudre blanche; elle se dissout dans l'eau, en donnant une solution qui mousse par agitation.

Pepsine.

Pepsinum.

La pepsine (de πέπτω, cuire, digérer) a déjà été mentionnée indirectement au siècle dernier, par Carminati, professeur à Pavie; son introduction dans la pratique médicale est surtout due à Corvisart. Son nom lui a été donné par Schwann (1836). La pepsine est la substance qui, dans l'estomac des animaux à sang chaud, produit la digestion des matières albuminoïdes; sous l'influence des acides et notamment de l'acide chlorhydrique, elle transforme ces dernières en peptones. Cette transformation se produit rapidement, lorsque la température se maintient entre 35 et 40°. La pepsine est produite par des glandes, logées dans l'intérieur de la muqueuse stomacale. Ces glandes sont de petits tubes simples, rectilignes, parallèles, serrés les uns contre les autres; elles renferment les cellules à pepsine et un contenu granuleux; ces deux éléments remplissent presque entièrement la cavité des glandes; ils sont versés dans l'estomac au moment de la digestion.

Préparation. — On retire ordinairement la pepsine des estomacs de porcs ou des caillottes de moutons. On les ouvre et on les lave soigneusement; on râcle la muqueuse interne au moyen d'un couteau émoussé ou d'une brosse métallique; on obtient une pulpe que l'on épuise par une macération de plusieurs heures avec 4 p. d'eau renfermant 5 % d'alcool. Le liquide clarifié est évaporé sur des assiettes plates à une température qui ne doit pas dépasser 40° (Petit).

On peut aussi précipiter la pepsine du liquide extractif par une solution d'acétate plombique neutre; on recueille le précipité, on le lave à plusieurs reprises, puis on le suspend dans l'eau et on en précipite le plomb par l'hydrogène sulfuré: on filtre rapidement et l'on évapore au-dessous de 40°.

Enfin, on peut purifier la pepsine, en la précipitant de sa solution par le chlorure sodique, en la dissolvant dans l'eau et en soumettant la liqueur filtrée à la dialyse; la pepsine reste dans le dialyseur; on la retire de la façon indiquée ci-dessus.

Propriétés. — La pepsine est une poudre jaunâtre, amorphe, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther. A l'état de siccité parfaite, elle peut être chauffée au-dessus de 100°, sans perdre ses propriétés de ferment, mais en présence de l'eau acidulée, elle est détruite rapidement vers 80°.

La pepsine pure ne dissout pas l'albumine coagulée; elle n'acquiert la propriété de transformer celle-ci en peptone soluble, que lorsqu'elle a été additionnée d'un acide libre dilué et surtout d'acide chlorhydrique; un contenu trop considérable en acide lui enlève ses propriétés digestives. Lorsqu'on fait bouillir la pepsine en solution aqueuse, ou lorsqu'on l'additionne d'alcool concentré, de sels métalliques ou de

bases alcalines, elle perd également le pouvoir de dissoudre les albuminoïdes. La pepsine est précipitée par le chlorure sodique, par les acétates de plomb, par le chlorure mercurique, etc. La pepsine pure ne paraît pas présenter les mêmes réactions que les autres albuminoïdes.

Essai. — Le commerce fournit sous le nom de pepsine des préparations de pureté et de concentration très variables; pour juger de leur valeur, on détermine la puissance de leurs propriétés dissolvantes sur une quantité connue d'albumine coagulée ou de fibrine. La pepsine officinale de la pharmacopée germanique doit répondre à l'essai suivant : 0,1 g. de pepsine dissous dans 150 g. d'eau et 2,5 g. d'acide chlorhydrique à 25 %, doit dissoudre dans l'espace de 4—6 heures 10 g. d'albumine coagulée et découpée en fragments de la grosseur d'une lentille(*); la digestion doit avoir lieu à la température de 40°, et il est nécessaire d'agiter souvent le mélange.

Cet essai prouve simplement que l'albumine est dissoute, c'est-à-dire transformée en hémialbumose. Suivant Schlickum, on devrait constater que toute l'albumine est transformée en peptone, au moyen de l'acide nitrique (procédé du codex français), et l'essai de la pharmacopée germanique doit être complété de la façon suivante : On prolonge la digestion du mélange de pepsine et d'albumine pendant 12 heures, puis on filtre, on prélève 10 c.c. de liquide filtré et l'on ajoute 1 c.c. d'acide nitrique à 1,185 pes. spéc. La liqueur doit devenir à peine opalescente. L'acide nitrique ne précipite pas la peptone.

La pepsine allemande est une poudre fine, presque blanche, non hygroscopique; elle donne avec l'eau une solution un peu trouble, qui se clarifie notablement par addition de 2 gouttes d'acide chlorhydrique.

E. Geissler, qui a étudié d'une façon approfondie l'action de la pepsine sur la fibrine et l'albumine coagulée, est arrivé aux conclusions suivantes :

Dans les mêmes conditions d'expérience, la fibrine est plus facilement digérée que l'albumine.

Un même poids de fibrine ou d'albumine, préparée de la même façon, ne renferme pas toujours la même quantité de substance sèche; le résidu sec varie de 20—30 % pour la fibrine et de 12,9—14,6 % pour l'albumine.

Plus la quantité d'albumine est forte pour une même quantité de pepsine, plus les quantités relatives digérées sont considérables. Ainsi 0,1 g. de pepsine a digéré en 4 heures les 93 % de 10 g. d'albumine, c'est-à-dire 9,3 g. Pendant un temps égal, la même quantité de pepsine, mise en contact avec 25 g. d'albumine, en a digéré 65 %, c'est-à-dire 16 g.

Les propriétés digestives de la pepsine sont le plus développées lorsque le mélange renferme 0,2 % d'acide chlorhydrique.

Des fibrines provenant de deux préparations différentes ont montré une différence de digestibilité de 30 %, lorsqu'on les soumettait à l'influence d'une même pepsine.

L'albumine ne donne des résultats concordants que lorsqu'elle a été soumise à la coction pendant un laps de temps déterminé et surtout lorsqu'elle est divisée, au moyen d'un crible, en fragments toujours de la même grosseur.

D'après Geissler, pour se rendre un compte exact de la valeur d'une pepsine, on doit déterminer par différence la quantité d'albumine dissoute en un temps donné, en opérant toujours dans les mêmes conditions. Suivant l'auteur, l'essai, pour répondre aux exigences de la pharmacopée germanique, doit être formulé de la façon suivante :

0,1 g. de pepsine et 150 c.c. d'acide chlorhydrique à 0,2 % sont placés en

(*) L'albumine employée à cet essai est celle que l'on obtient en soumettant un œuf à la coction pendant 4—5 minutes.

digestion, à la température de 40°, avec 10 g. d'albumine coagulée. Après 3 heures, la quantité d'albumine digérée doit représenter 1 g. d'albumine sèche. L'albumine provient d'un œuf que l'on a fait bouillir avec de l'eau pendant 5 minutes; elle a été divisée par friction sur un crible dont les mailles ont 2 millimètres de largeur. On pèse 3 portions de 10 g., dont deux sont soumises à l'influence de la pepsine, dans les mêmes conditions; elles se contrôlent mutuellement. La troisième portion sert à déterminer la quantité d'albumine sèche contenue dans les 10 g. employés. Après 3 heures, on interrompt la digestion, on filtre à travers une étoffe de laine, on rassemble l'albumine non dissoute, on la dessèche et on la pèse.

Geissler a remarqué enfin que l'agitation de 15 en 15 minutes, pendant la digestion, favorise la dissolution de l'albumine. Il est donc nécessaire dans tous les essais d'agiter à intervalles égaux et à peu près de la même façon.

Le codex français possède deux variétés de pepsine, l'une, qu'il nomme pepsine extractive, doit se dissoudre dans l'eau, sans laisser de résidu sensible; l'autre, la pepsine médicinale, est un mélange de pepsine extractive et d'amidon; elle est incomplètement soluble dans l'eau. La pepsine extractive doit satisfaire à l'essai suivant :

0,2 g. de pepsine extractive, additionnés de 60 g. d'eau distillée et de 0,6 g. d'acide chlorhydrique à 1,171 (34,4 %) sont mis en digestion, à la température de 50°, avec 10 g. de fibrine de porc, lavée et fraîchement essorée; on agite fréquemment jusqu'à dissolution complète de la fibrine, et puis, d'heure en heure, jusqu'à ce que la digestion ait duré 6 heures; 10 c.c. de la liqueur refroidie et filtrée ne doivent pas se troubler par addition de 20—30 gouttes d'acide nitrique.

La pharmacopée belge de 1885 soumet à l'action de la pepsine l'albumine non coagulée et constate par l'acide nitrique son entière transformation en peptone. Voici quel est son essai : on place en digestion pendant 6 heures, à la température de 45°, en agitant de temps à autre, 0,25 g. de pepsine, 50 g. d'eau, 0,6 g. d'acide chlorhydrique et 15 g. de blanc d'œuf cru, battu et passé à travers un linge fin. Après ce temps, 10 g. du liquide clair et chaud ne doivent pas se troubler par l'addition de 20—40 gouttes d'acide nitrique.

Ainsi que nous l'avons dit, l'absence de précipitation par l'acide nitrique indique la transformation complète de la fibrine en peptone.

Usages. — On emploie la pepsine à la dose de 0,2—0,3—0,6 g., 1 ou 2 fois par jour, avant les repas, dans les dyspepsies, pour faciliter la digestion. On en prépare un vin et différents élixirs.

Pancréatine.

Trypsine.

Pancreatinum.

La pancréatine est le ferment particulier de la glande connue sous le nom de pancréas, qui s'étend transversalement derrière l'estomac, entre la rate et le duodénum. Les canaux du pancréas s'ouvrent dans le duodénum, c'est-à-dire dans la partie supérieure de l'intestin grêle qui fait suite à l'estomac. Le suc pancréatique est un liquide visqueux, limpide, alcalin, d'une saveur fade, alcaline; il renferme de l'eau, des albuminates, de la leucine, de la tyrosine, des graisses, des sels de potassium, de sodium, de calcium, de magnésium, de fer et trois ferments différents, dont l'un (myopsine) transforme l'albumine coagulée et la fibrine en peptone; le deuxième (amyllopsine) saccharifie les substances amyloïdes; et dont le troisième (stéapsine) dédouble les graisses en glycérine et en acides gras.

On prépare la pancréatine officinale en découpant des pancréas de différents animaux domestiques, surtout du porc, aussitôt que possible après la mort de l'animal; on les épuise par de l'eau à 0°, on précipite ensuite la solution par l'alcool, on recueille le précipité, on le met en digestion avec de l'alcool absolu, pour rendre l'albumine insoluble. On le reprend alors par l'eau et l'on ajoute de l'acide acétique jusqu'à ce que la liqueur en renferme 1 %; on filtre, on porte à 40° pendant quelque temps, on filtre de nouveau, on rend la liqueur alcaline par le carbonate sodique, on filtre encore pour séparer les sels terreux, on évapore à la température de 40°; il se sépare d'abord de la tyrosine, ensuite la pancréatine ou trypsine (Kühne).

La pancréatine officinale n'est pas purifiée avec tant de soin que la précédente. Pour l'obtenir, on traite le pancréas, réduit en pulpe, par une petite quantité d'eau, puis on exprime au linge. La colature est alors traitée par l'alcool qui en sépare un précipité que l'on recueille, que l'on additionne d'un peu de dextrine et que l'on dessèche au-dessous de 40°, sur des assiettes à fond plat.

Essai. — 1 p. de pancréatine de bonne qualité en solution dans 250 p. d'eau, doit dissoudre, à la température de 40°, 30—35 p. d'albumine coagulée et divisée, et doit transformer une solution d'empois obtenue au moyen de 6—8 p. d'amidon et de 250 p. d'eau, en un liquide susceptible d'être filtré et qui renferme de notables quantités de glucose. Les solutions doivent être maintenues à l'état neutre par de petites additions de bicarbonate sodique.

On emploie la pancréatine dans les dyspepsies, comme digestif, et dans les affections diphtériques pour dissoudre les fausses membranes.

Ptyaline. On désigne sous ce nom le ferment de la salive; il possède la propriété de transformer l'amidon en maltose. On peut retirer la ptyaline en acidulant fortement, par de l'acide phosphorique, de la salive fraîchement recueillie; on ajoute au liquide de l'eau de chaux jusqu'à faible réaction alcaline; il se forme un précipité de phosphate calcique qui entraîne avec lui la ptyaline; on extrait ce précipité par l'eau et on traite le liquide aqueux par l'alcool qui en précipite la ptyaline sous forme de flocons blancs.

Peptones.

On désigne sous le nom de peptones, les matières solubles qui résultent de l'action produite sur les albuminoïdes par les différents ferments que nous venons d'examiner : pepsine, pancréatine, papaine. Les peptones varient probablement, mais dans des limites restreintes, avec les albuminoïdes qui leur ont donné naissance; ils constituent la forme soluble et diffusible sous laquelle ces derniers pénètrent dans la circulation des organismes animaux, où ils sont de nouveau transformés en matières albuminoïdes proprement dites. Les albuminoïdes passent d'abord à l'état de syntonines par une réaction chimique dont la nature nous est encore inconnue; ces dernières, en s'hydratant, donnent les propeptones et enfin les peptones. Ceux-ci possèdent les propriétés communes suivantes. Ils sont solubles dans l'eau et dans l'alcool dilué et lorsqu'on évapore leur solution, ils abandonnent une masse amorphe, cornée, hygroscopique; ils ne se dissolvent ni dans l'alcool, ni dans l'éther; aussi, l'alcool produit-il un précipité floconneux dans les solutions aqueuses neutres des peptones. Les peptones sont diffusibles; en opposition avec les substances albuminoïdes, ils passent assez facilement au travers des membranes animales; ils sont lévogyres à différents degrés; leurs solutions ne sont pas coagulées par l'ébullition; elles ne sont pas précipitées par les sels neutres des métaux alcalins, non plus que par les acides chlorhydrique, nitrique, sulfurique, orthophosphorique, acétique, ni par l'acide acétique et le ferrocyanure potassique rennis. L'acide métaphosphorique, l'acide phosphomolybdique en solution acide, le tannin, l'acide picrique, le chlorure et le nitrate mercuriques, l'iode mercurico-

potassique, le chlorure d'or et le chlorure de platine, le nitrate d'argent légèrement ammoniacal, l'acétate plombique ammoniacal, produisent des précipités dans les solutions des peptones. Lorsqu'on ajoute à ces solutions, d'abord de la lessive de soude, puis de la solution de sulfate cuivrique, goutte à goutte et en agitant, le mélange se colore d'abord en rose, puis en violet, comme cela se produit avec les matières albuminoïdes; comme ces dernières, les peptones donnent la réaction de l'acide xanthoprotéique; elles se colorent aussi par le réactif de Millon. Les réactions des peptones se rapprochent de celles de la gélatine, mais les solutions chaudes des peptones ne se transforment pas en gelée par le refroidissement.

Peptone carné, *Peptonum carneum*. On le donne parfois comme aliment, dans des cas où la production du suc gastrique n'a plus lieu, et dans lesquels, par conséquent, les albuminoïdes ne peuvent plus être rendus assimilables par l'estomac. On prépare le peptone de viande de la façon suivante : 1000 p. de viande de bœuf fraîche, débarrassée des membranes, de la graisse et des os, sont divisées au moyen d'une machine à hacher la viande et transformées en une masse pâteuse homogène : on ajoute 2000 p. d'eau et 200 gr. de suc gastrique frais, ou bien 3—5 g. de pepsine, et de plus 5 gr. d'acide chlorhydrique; on place le mélange en digestion, à la température de 35 à 40°, pendant deux ou trois jours, jusqu'à solution entière des fibres musculaires; après ce temps, on passe au linge, on évapore la colature au bain de vapeur, jusqu'à résidu de 1000 p., puis on la neutralise exactement par du carbonate sodique et on l'additionne de 1000 p. d'alcool; il se forme un précipité que l'on sépare par filtration. La liqueur filtrée est débarrassée de l'alcool par distillation, évaporée au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse et introduite encore chaude dans des vases chauffés. Par évaporation dans le vide, on peut obtenir le peptone à l'état sec.

Le peptone de Sanders, à Amsterdam, est préparé au moyen de viande de bœuf et de suc pancréatique. C'est un liquide de consistance sirupeuse, léger, un peu trouble en couche épaisse, d'une saveur faiblement amère non désagréable, dont 1 p. répond à 3 p. de viande environ.

On prépare également des peptones médicinaux au moyen de la fibrine du sang et au moyen de l'albumine de l'œuf.

On peut débarrasser les peptones, préparés de la façon que nous avons indiquée, du chlorure sodique qu'ils renferment en les soumettant à la dialyse à travers un papier parchemin. Tandis que les peptones diffusent aisément à travers les membranes animales, ils ne traversent les membranes végétales qu'avec grande difficulté et en quantité très restreinte.

Peptone ferré, *Peptonum ferratum*. C'est un mélange de peptone et d'un sel de fer à acide organique.

Peptone mercuriel, *Peptonum hydrargyricum*. On l'obtient en précipitant une solution aqueuse de 5 g. de peptone sirupeux par une solution de 1 g. de chlorure mercurique dans 20 g. d'eau. Le précipité est recueilli, égoutté et dissous dans 50 g. d'une solution à 6 ‰ de sel marin; on étend d'eau jusqu'à 100 p.

Lait.

Le lait est un liquide complexe, sécrété par les glandes mammaires et destiné à servir d'aliment aux jeunes mammifères. Il est formé d'une solution aqueuse de matières protéiques, de sucre de lait et de sels divers, tenant en suspension quelques substances albuminoïdes et des globules de graisse finement émulsionnés.

Le lait se présente, en général, sous forme d'un liquide opaque, blanc bleuâtre

jaunâtre, de consistance un peu crémeuse, de saveur douceâtre et légèrement alcaline, d'odeur fade, rappelant faiblement celle de l'animal qui l'a fourni. Soumis à l'action de la chaleur, le lait entre en ébullition en produisant à sa surface une pellicule de matière azotée, formée par la caséine à l'état insoluble. La pes. spéc. des différents laits est variable, comme on le remarquera par l'inspection du tableau suivant :

AUTEURS.	Densité, à 13°, du lait de :								
	FEMME.	VACHE.	CHÈVRE	BREBIS.	LAMA.	ANESSE.	JUMENT.	TRUË.	CHIENNE
Filhol et Joly	1028—1032	1032	1030	1037	1037	1029	1028—1032	1044	1040
Brisson	»	1032	1034	1040	»	1035	1034	»	»
Quévenne	1032	1029—1034	»	»	»	1032—1035	»	»	»
Schübler	»	1029—1034	»	»	»	»	»	»	»
Chevalier et Henry	1020—1025	1029—1034	»	»	»	»	»	»	»
Simon	1028—1034	»	»	»	»	»	»	»	»
Lehmann	1030—1034	1034	»	»	»	»	»	»	1034

Le lait écrémé possède une pes. spéc. supérieure à celle du lait non-écrémé. Sous l'influence de la présure, des fleurs d'artichauts, du chardon, le lait se caille par suite de la coagulation de la plus grande partie de la caséine qu'il renferme.

Le tableau suivant donne en % la composition moyenne de différents laits :

	100 p. de lait contiennent en moyenne :				
	RÉSIDU SEC.	CASÉINE.	BEURRE.	SUCRE.	SELS.
Femme	12,3	1,9	4,5	5,3	0,18
Vache	13,5	3,6	4,05	5,5	0,40
Chèvre	12,4	3,7	4,2	4,0	0,56
Brebis	18,0	6,1	5,33	4,2	0,70
Jument	11,0	2,7	2,5	5,5	0,50
Anesse	9,3	1,7	1,55	5,8	0,50
Chiennne	26,3	11,7	9,72	3,0	1,35
Truie	27,0	16,5	6,0	0,85	»

Analyse du lait.

Détermination de la pesanteur spécifique. On se sert pour cette détermination d'un densimètre sensible, ou bien encore du lactodensimètre de Quévenne et Müller. C'est un aréomètre portant les graduations comprises entre la densité 1,014 et la densité 1,042. L'instrument est gradué de 14 à 42; il porte un thermomètre qui permet de prendre exactement la température du lait; l'observation doit être faite à la température de 15°, ou doit être ramenée à ce qu'elle serait à cette température. Approximativement, on doit ajouter 0,2 pour chaque degré de température dépassant 15°, et décompter la même fraction de graduation pour chaque degré thermométrique au-dessous de 15°.

Le tableau suivant indique la pes. spéc. d'un lait de vache additionné de différentes quantités d'eau.

	Lait normal.	Lait écrémé.
Pur	1,029—1,033	1,0325—1,0365
10 % d'eau	1,026—1,029	1,0290—1,0325
20 % »	1,023—1,026	1,0260—1,0290
30 % »	1,020—1,023	1,0225—1,0260
40 % »	1,017—1,020	1,0195—1,0225
50 % »	1,014—1,017	1,0160—1,0195

Lorsque le lait a été à la fois écrémé et additionné d'eau, la détermination de la densité ne fournit plus d'indications exactes.

Détermination du résidu sec. Pour déterminer le résidu sec d'un lait, on fait absorber une quantité déterminée de lait à du sable siliceux, préalablement chauffé au rouge, refroidi dans l'exsiccateur, puis introduit dans un tube en U de Liebig. On pèse le tube avec le sable avant et après l'addition du lait, puis on dessèche le tout à 100°, jusqu'à pesanteur constante, en faisant passer un courant d'hydrogène à travers le tube. On peut aussi accomplir la dessiccation du sable imbibé de lait, dans une petite capsule, à la température de 100°.

Contenu en corps gras (beurre). Pour doser le contenu du lait en graisse, on introduit le sable desséché, obtenu dans l'opération précédente et qui contient le résidu sec, dans un extracteur de Soxhlet et on l'épuise au moyen d'éther. On recueille la solution des graisses dans l'éther, on chasse l'éther par la distillation et l'on soumet le résidu à la dessiccation à 100°, pendant 1—2 heures. On le pèse ensuite.

Contenu en caséine. Pour doser la caséine, on dilue 20—25 g. de lait, de 10—15 fois leur poids d'eau, et l'on ajoute dans la liqueur froide de l'acide acétique, goutte à goutte, jusqu'à ce que la caséine se soit entièrement séparée sous forme de flocons; on fait ensuite passer dans la liqueur, pendant une demi-heure, un courant d'anhydride carbonique. Le précipité renferme la caséine et la graisse; on le rassemble sur un filtre pesé, on le lave, d'abord à l'eau, puis à l'alcool absolu, enfin à l'éther, jusqu'à ce que l'éther filtré n'abandonne plus de résidu par l'évaporation. On dessèche ensuite le filtre et son contenu à 100°, jusqu'à pesanteur constante. Après avoir lavé le filtre à l'eau et à l'alcool, on peut aussi l'épuiser par l'éther dans l'extracteur de Soxhlet.

Pour doser l'albumine du sérum, on fait bouillir le liquide, dont on a séparé la caséine dans l'opération précédente, on recueille le coagulum et on le traite comme on a traité la caséine, puis on le pèse.

Contenu en sucre de lait. On le dose de la façon indiquée à la page 546 et suiv.

Contenu en crème. On le détermine en abandonnant le lait au repos, pendant 24 heures, à la température de 15°, dans une éprouvette graduée. Un lait de très bonne qualité doit être surmonté d'une couche de crème formant 10—14 % du volume.

Contenu en cendres. Pour le déterminer, on évapore à siccité, au bain-marie, 25 g. de lait que l'on a additionnés de quelques gouttes d'acide acétique. On carbonise le résidu et l'on épuise à plusieurs reprises le charbon par l'eau bouillante; on calcine ensuite fortement le charbon, puis on ajoute, peu à peu, le liquide aqueux et l'on incinère de nouveau faiblement. On pèse après refroidissement. Lorsqu'on incinère directement, on obtient souvent des résultats incertains, une petite quantité de chlorure sodique se volatilisant à la température élevée à laquelle le charbon doit être soumis pour être incinéré.

Sang.

Le sang des vertébrés est un liquide légèrement visqueux, rouge dans les artères, brun rougeâtre dans les veines du cœur droit, l'artère pulmonaire, etc. Il se compose d'une partie liquide transparente, légèrement jaunâtre, le plasma, et de corpuscules solides, rouges et blancs, auxquels il doit son opacité et sa couleur. Outre ces deux espèces de globules, il renferme des corpuscules rougeâtres, fort petits, les hémato blastes. La pes. spéc. du sang humain est en moyenne de 1055 (1045—1062), sa réaction est alcaline. Le sang possède une odeur faible, qui varie d'une espèce animale à l'autre, et paraît due à la présence d'acides gras volatils. Sa saveur est légèrement salée et alcaline.

Le sang soustrait à l'organisme se coagule rapidement, la substance fibrinogène et la substance fibrinoplastique se réunissant pour former la fibrine, en emprisonnant les globules. En battant le sang fraîchement tiré, on empêche la formation du caillot et l'on isole la fibrine sous forme de filaments élastiques. Le sang privé de fibrine ne se coagule plus; il reste liquide.

Composition chimique du sang des mammifères.

Plasma $\frac{6}{10}$ du sang environ.

Substances organiques :	}	Albuminoïdes, 7—10 %.	Fibrinogène (fibrine après coagulation).
		Ferments. Traces.	Paraglobine, albumine.
			Ferment de la fibrine (après coagulation).
		Pigments. Traces.	Ferment diastatique.
Pigment jaune (Lutéine) parfois bilirubine.			
		Matières organiques diverses, 0,75 %.	Cholestérine, cérébrine, lécithine, graisses, savons, glucose, urée.
Substances inorganiques :	}	Eau, 90 %.	
		Sels, 0,75 %.	
		Gaz, O, CO ² , N (parfois traces de CH ⁴ ?).	

Globules rouges $\frac{4}{10}$ du sang environ.

Substances organiques :	}	Albuminoïdes :	Hémoglobine, globuline 30 %.
		Matières organiques diverses.	Cholestérine, lécithine.
Substances inorganiques :	}	Eau, 60—70 %.	
		Sels.	
		Gaz, O, CO ² , N.	

Globules blancs et hémato blastes 0,5 % environ.

La forme et la dimension des globules sanguins varient dans les différents

animaux; dans le sang normal, le nombre des globules blancs est de 300—400 fois moins considérable que celui des globules rouges. Le globule rouge du sang se compose d'une masse incolore qui lui donne sa forme (stroma) et d'une matière colorante, à laquelle Hoppe Seyler a donné le nom d'hémoglobine. L'hémoglobine semble former une combinaison avec un autre constituant des globules; différents agents détruisent cette combinaison et permettent à l'hémoglobine de passer dans le plasma, dans lequel elle est très soluble.

Pour obtenir l'hémoglobine cristallisée, on mélange du sang défibriné avec 15 fois son volume d'une solution de chlorure sodique à 1 %; on abandonne au repos; lorsque les globules se sont déposés, on décante le liquide surageant et on lave plusieurs fois, de la même façon, par décantation. Les globules sont ensuite lavés avec un peu d'éther et dissous dans une petite quantité d'eau froide; la liqueur ne tarde pas à donner un dépôt de cristaux microscopiques. Il est à remarquer que la matière colorante du sang, à l'état cristallisé, n'est pas constituée, à proprement parler, par l'hémoglobine, mais par une combinaison de cette dernière avec l'oxygène de l'air — oxyhémoglobine —. On peut aussi obtenir l'hémoglobine cristallisée en congelant le sang défibriné au moyen d'un mélange réfrigérant; après une demi-heure, on abandonne au dégel; la matière colorante passe en solution et ne tarde pas à cristalliser au contact de l'air. L'hémoglobine du cobaye cristallise en tétraèdres; celles du chien, du cheval et de l'homme, en prismes rhombiques; celle de l'écureuil, en prismes hexagonaux, et celle du dindon, dans le système cubique. 1 g. d'hémoglobine contient 0,0043 g. de fer; pour passer à l'état d'oxyhémoglobine, il se combine à 1,68 c.c. d'oxygène.

La solution aqueuse très diluée de sang normal ou d'oxyhémoglobine présente au spectroscope deux bandes d'absorption caractéristiques, l'une dans le jaune, l'autre dans le jaune verdâtre, entre les lignes D et E de Fraunhofer, et lorsque l'on ajoute à la solution quelques gouttes d'une solution réductrice (solutions de sulfhydrate ammoniac incolore, de sulfate ferreux, de tartrate stanneux, de sulfure sodique, etc.), ces deux bandes d'absorption disparaissent peu à peu, pour faire place à une bande unique, moins nettement délimitée, occupant une position intermédiaire entre les deux précédentes. Lorsque l'on agit pendant quelque temps avec de l'air, la solution de sang ainsi réduite, elle montre de nouveau les deux bandes caractéristiques de l'oxyhémoglobine.

L'hémoglobine peut s'unir à l'oxyde de carbone pour fournir une combinaison qui représente de l'oxyhémoglobine, dans laquelle 1 vol. d'oxygène est remplacé par 1 vol. de carbone. L'hémoglobine oxycarbonée est assez stable. La solution diluée, soumise à l'examen spectroscopique montre deux bandes d'absorption, sensiblement les mêmes que celles de l'oxyhémoglobine, qui ne disparaissent pas, comme ces dernières, pour faire place à une ligne unique, lorsqu'on ajoute un réducteur.

Sous l'influence des acides ou des alcalis, l'oxyhémoglobine se décompose en acide-albumine ou en alcali-albumine et en hématine: $C^{68}H^{70}N^8Fe^3O^{11}$. L'hématine est une matière colorante brune, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, soluble dans les alcalis, qui peut former des sels cristallins. Le chlorhydrate d'hématine — hémine, cristaux de Teichmann —, forme des cristaux microscopiques, rhombiques, d'un rouge brun foncé, insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, très caractéristiques et qui permettent de déceler aisément le sang ancien ou récent. Pour produire les cristaux d'hémine, on opère de la façon suivante: On place sur un porte objet une gouttelette de sang, puis on fait tomber dans celle-ci un très petit grain de chlorure sodique; on place ensuite la lamelle recouvrante, qui, à cause du grain de chlorure sodique, ne s'applique pas exactement sur le porte-objet; on fait alors arriver latéralement 1 goutte d'acide acétique glacial et l'on chauffe modérément, en exposant le porte-objet au-dessus d'une flamme, à une assez grande distance de cette dernière. Lorsque le liquide est en partie desséché au bord de la lamelle, sous forme d'un enduit brunâtre, on place sous le microscope.

Pour préparer des cristaux d'hémine au moyen de sang desséché, on enlève si possible la tache en la raclant au moyen d'un scalpel, ou bien, on découpe les parties du linge maculées et on les met en macération dans une très petite quantité d'eau froide. L'hémoglobine se dissout dans l'eau. On concentre alors la solution, en la laissant tomber goutte à goutte sur un porte-objet et en évaporant chaque gouttelette à siccité, à une température très modérée, avant d'en ajouter une seconde. On ajoute ensuite un grain de chlorure sodique et l'on opère de la façon indiquée ci-dessus.

Lorsqu'on fait réagir les oxydants en solution neutre ou très faiblement alcaline (solutions diluées de permanganate, de chlorate, de nitrite, d'hypochlorite potassique, etc.) sur l'hémoglobine ou l'oxyhémoglobine, on obtient la méthémoglobine, que Hüfner et Otto ont obtenue à l'état cristallin, et dont la nature chimique est imparfaitement connue. La méthémoglobine est soluble dans l'eau; elle est insoluble dans l'alcool et l'éther. Son spectre montre une bande d'absorption dans le rouge, entre C et D; à partir de D, tout le spectre est sombre, mais par la dilution, on voit apparaître une bande très peu foncée, entre D et E, tout près de D; puis, un peu avant E, l'intensité lumineuse décroît de nouveau et atteint avant F un minimum limitant une large bande très foncée, qui se détache assez bien, sur le fond sombre du spectre. Vers F, on remarque une faible éclaircie bleue. Les alcalis modifient entièrement le spectre de la méthémoglobine. Lorsqu'on ajoute 1 goutte de solution réductrice, la solution de méthémoglobine ne tarde pas à donner le spectre de l'hémoglobine réduite, et lorsqu'on agite fortement à l'air, on obtient les deux bandes d'absorption de l'oxyhémoglobine.

On a donné le nom d'hématoidine à un produit de décomposition de l'hémoglobine, formant des cristaux rhombiques, orangés. L'hématoidine existe dans le sang extravasé dans les tissus.

GÉLATINE.

Certains constituants de l'organisme animal, par eux-mêmes insolubles dans l'eau : les os, les cartilages, la peau, possèdent la propriété de se transformer, par une longue ébullition, en une matière analogue aux substances albuminoïdes, qui ne possède plus de structure organisée; cette matière donne avec l'eau bouillante une solution qui, par refroidissement, se prend en une gelée molle, élastique. La gélatine préparée au moyen des os et de la peau est la glutine; celle que l'on obtient des cartilages est la chondrine, et l'on désigne les tissus qui fournissent ces variétés de gélatine, les premiers, sous le nom de collogènes, les seconds, sous celui de chondrogènes. A la première catégorie appartiennent l'osséine, la peau, les tendons, les membranes séreuses, la corne de cerf, les fanons de baleine, la colle de poisson, etc.; les cartilages non ossifiés, les cartilages des côtes, du larynx, des bronches, du nez, de la cornée, appartiennent à la seconde.

Glutine. On l'obtient en traitant de la corne de cerf rapée, de la colle de poisson, ou des os, par l'acide chlorhydrique, afin d'enlever les sels inorganiques; on dégraisse ensuite soigneusement au moyen d'éther, puis on fait bouillir ces substances avec de l'eau, jusqu'à ce que cette dernière ne leur enlève plus rien. Lorsque la solution est revenue à la température de 50°, on la filtre et on l'ad-

ditionne encore chaude de son volume d'alcool; la glutine se précipite; on la recueille et on la dessèche à une température modérée. La glutine constitue une masse dure, transparente, amorphe, inodore et insipide, d'une réaction neutre; elle se gonfle dans l'eau froide sans se dissoudre; elle se dissout dans l'eau bouillante, en donnant une masse collante qui se prend par refroidissement en une gélatine; les acides dilués et différents sels empêchent la gélification de la solution de glutine; une longue ébullition, au delà de 100°, fait perdre également à la solution de glutine la propriété de se prendre par refroidissement. Le ferrocyanure potassique, les acétates de plomb, les sulfates ferrique et cuivrique, l'alun, le nitrate d'argent, les acides minéraux dilués ne précipitent pas la glutine; elle se distingue en cela des albuminoïdes et de la chondrine. Le tannin la précipite, même en solution très diluée, en donnant des flocons qui se réunissent en une masse molle; cette dernière brunit à l'air, en devenant dure et cassante; par la distillation sèche, la glutine donne des bases pyridiques et les différents constituants de l'huile animale. Elle donne aussi une matière cristallisable, la pyrocolle : $C^{10}H^6N^2O^2$ (voyez p. 878). Lorsqu'on l'oxyde par l'acide sulfurique et le peroxyde de manganèse ou le dichromate potassique, la glutine donne essentiellement les mêmes produits de décomposition que les autres albuminoïdes. Par une ébullition prolongée avec l'acide sulfurique dilué ou l'hydrate potassique, la glutine donne de l'ammoniaque, du glycoïde, des acides aspartique et glutaminique et de la leucine, mais elle ne forme pas de tyrosine.

La colle forte se prépare au moyen des déchets de peaux, des tendons, etc. On soumet la matière première à un échaillage qui la débarrasse des poils, de la graisse, du sang et dilate les pores. Cette opération consiste à plonger ces matières, pendant 2—3 semaines, dans un lait de chaux vive, en remuant fréquemment et en renouvelant au besoin la chaux. Lorsque l'opération est suffisamment avancée, on retire les matières, on les lave et on les fait bouillir pendant longtemps avec de l'eau, ou bien on les soumet à l'action de la vapeur. On obtient de cette façon une solution de gélatine qu'on laisse déposer, que l'on coule et que l'on dessèche.

Pour obtenir la colle au moyen des os, on doit d'abord débarrasser ceux-ci des sels qu'ils renferment, en les traitant par l'acide chlorhydrique.

Chondrine. On prépare généralement la chondrine par le même procédé que la glutine, en employant à cet effet le cartilage costal. La chondrine est une masse jaune brunâtre, élastique et en même temps cassante, insoluble dans l'alcool et l'eau; elle se gonfle dans l'eau froide, se dissout dans l'eau bouillante et donne par refroidissement une masse gélatineuse. Les solutions de chondrine sont précipitées par l'acide acétique, les solutions d'alun, des acétates de plomb et d'autres sels métalliques. Les acides chlorhydrique et sulfurique dilués y forment un précipité qui se dissout aisément dans un léger excès de précipitant. La solution de chondrine est précipitée par le tannin comme celle de glutine. Lorsqu'on fait bouillir la chondrine avec de l'acide chlorhydrique concentré, elle se décompose en une variété de sucre, la chondroglucose et en combinaisons azotées. Par coction avec l'acide sulfurique dilué ou avec les bases alcalines, on obtient de la leucine, mais pas de glycoïde.

Séricine : $C^{15}H^{25}N^3O^8$. C'est la matière gélatineuse de la soie. On l'obtient en faisant bouillir la soie brute avec de l'eau; elle ressemble beaucoup à la glutine. Par une longue ébullition avec l'acide sulfurique dilué, elle donne la tyrosine, la sérine et un peu de leucine.

Spongine. La spongine ou tissu fondamental de l'éponge paraît se rattacher aux substances gélatineuses. Par ébullition avec l'acide sulfurique dilué, elle fournit du glycoïde et de la leucine, mais elle ne donne pas de tyrosine.

BILE.

La bile est la sécrétion du foie et des canaux biliaires. C'est un liquide jaune brun chez les carnivores, verdâtre chez les herbivores, de consistance mucilagineuse, d'une odeur particulière, d'une saveur très amère, qui mousse par agitation; la réaction de la bile fraîche est neutre ou faiblement alcaline. Les constituants les plus importants de cette sécrétion sont d'abord les matières colorantes ou pigments de la bile; des sels sodiques et potassiques de différents acides, notamment des acides glycocholique et taurocholique; la bile de beaucoup de carnivores ne renferme que ce dernier acide; celle du porc renferme des acides voisins : les acides hyoglycocholique et hyotaurocholique.

Outre les constituants précédents, la bile renferme encore la cholestérine, la choline, la lécitine et ses produits de décomposition, des mucilages, des graisses, des sels d'acides gras, des traces d'urée, de chlorures potassique et sodique, de phosphates potassique, sodique, calcique et magnésique, un peu de fer, de manganèse et de silice.

Fiel de bœuf épaissi.

Fel tauri inspissatum.

On obtient ce produit en évaporant à consistance d'extrait épais, à la température du bain de vapeur, de la bile de bœuf fraîche, préalablement chauffée et passée au linge. Rendement 11—13 %₁₀₀. Le fiel de bœuf épaissi forme une masse brun verdâtre, d'une odeur particulière de bile, d'une saveur d'abord douceâtre, puis très amère. Fraîchement préparé, il donne avec l'eau une solution brun verdâtre limpide; après un certain temps de conservation, il donne avec l'eau une solution trouble.

Fiel de bœuf dépuré.

Fel tauri depuratum.

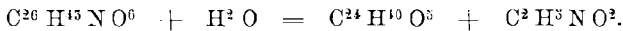
On fait un mélange par parties égales de fiel de bœuf frais et d'alcool à 90 %₁₀₀, on agite puis on abandonne au repos pendant 24 heures. Après ce temps, on filtre, on soumet le liquide filtré à la distillation pour en retirer l'alcool, puis on agite le résidu avec du charbon animal purifié en quantité suffisante pour qu'une petite quantité de liqueur filtrée ne montre plus qu'une faible teinte jaune. On filtre alors, on lave le charbon au moyen d'un peu d'eau et on évapore le liquide filtré à siccité, au bain de vapeur. Rendement : environ 6,5 %₁₀₀. Le produit ainsi obtenu forme une poudre hygroscopique blanc jaunâtre, d'une saveur d'abord douceâtre, ensuite d'une amertume très persistante, d'une faible odeur de bile, qui se dissout dans l'eau et dans l'alcool. Lorsqu'on traite sa solution dans l'alcool absolu par de l'éther anhydre, il se sépare un précipité résinoïde, qui se transforme peu à peu en groupes de cristaux aciculaires radiés. Ces cristaux sont constitués par un mélange de glycocholate et de taurocholate sodiques. Lorsqu'on ajoute à une petite quantité de solution très diluée du produit $\frac{2}{3}$ de volume d'acide sulfurique concentré, en ayant soin que la tempé-

rature ne s'élève pas au-dessus de 60°, puis encore 3—5 gouttes d'une solution de saccharose (1 : 4), il se produit une belle coloration violette (Pettenkofer).

Le fiel de bœuf purifié doit donner avec l'alcool froid une solution presque limpide. La dextrine, la gomme arabique, le sucre de lait resteraient à l'état insoluble. Lorsqu'on l'incinère sur la lame de platine, il laisse un résidu blanchâtre qui représente environ 20 % du produit, et se compose surtout de carbonate sodique.

On donne le fiel de bœuf purifié à la dose de 0,3—0,5 1 g., plusieurs fois par jour, en pilules, dans les dyspepsies, le catarrhe stomacal chronique, les maladies du foie et de la rate, dans le diabète, etc. La pharmacopée belge de 1885 a adopté ce produit. La pharmacopée germanique l'a supprimé.

Acide glycocholique : $C^{26}H^{45}NO^6$. Il cristallise en aiguilles blanches d'une saveur douceâtre amère, d'une réaction acide, qui, par compression, donnent une masse brillante analogue à du papier; il est facilement soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool et forme des sels alcalins solubles dans l'eau; par coction avec l'eau de baryte, il se dédouble en glyocolle et en acide cholique : $C^{24}H^{40}O^5$:



Acide taurocholique : $C^{26}H^{43}NSO^7$. Il cristallise en aiguilles hygroscopiques, brillantes, amères, solubles dans l'eau et l'alcool. L'eau bouillante, les alcalis et les acides le transforment en acide cholique : $C^{24}H^{40}O^5$, et en taurine : $C^2H^4(NH^2).SO^3H$, amide de l'acide isoéthionique : $C^2H^4(OH).SO^3H$.

La bile renferme différentes matières colorantes, telles sont la bilirubine et la biliverdine; les calculs urinaires renferment la bilifuscine, la bilihumine et la biliprasine.

Bilirubine : $C^{16}H^{18}N^2O^5$. Elle cristallise du chloroforme en prismes monocliniques rouges, solubles dans le chloroforme, le sulfure de carbone et le benzol. Elle donne avec les alcalis caustiques une solution d'un rouge orangé foncé; à l'air, elle s'oxyde en se transformant en biliverdine.

Biliverdine : $C^{16}H^{18}N^2O^4$. Elle existe surtout dans la bile colorée en vert. C'est une poudre d'un vert foncé, insoluble dans le chloroforme, soluble dans l'alcool, le sulfure de carbone et le benzol.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES.

<p style="text-align: center;">A.</p> <p>Absinthine 1007. Absinthol 834. Acétal 529. Acétaldéhyde 519. Acétals 528. Acétate acide de potassium 573. -- aluminique en solution 577. -- ammonique 575. -- — liquide 575. -- bi-acide de potassium 573. -- cuivrique 583. -- — basique 584. -- — bi-basique 584. -- monobasique 584. -- — semi-basique 584. -- de caféine 946. -- d'éthyle 657. -- de morphine 929. -- ferrique 578. -- bibasique de plomb 582. -- ferrique en solution 579. -- mercurieux 586. -- mercurique 586. -- monobasique de plomb 582. -- potassique 572. -- plombique 580. -- plomb. (basique de) li- -- quide 582. -- pentabasique de plomb 582. -- semi-basique de plomb 582. Acétates ferriques basiques 578. Acétate sodique 573. -- — anhydre 574.</p>	<p>Acétate (sous) de plomb li- -- quide 582 -- — zincique 575. Acéto-engéol 765. Acétone 332. -- diméthylrique 532. -- méthylonylique 533. Acétones 530. Acétylene 457. Acide abiétique 846 -- acétique 563. -- acétique déterm. qual. -- 567. -- — pyroligneux 568. -- — — rectifié 568. -- aronitique 645. -- acrylique 692. -- adipique 837. -- aloélique 872. -- alorcique 872. -- amalique 943. -- amidoacétique 587. -- amidoisocapronique 595. -- amidopropionique 588. -- amygdalique 780. -- amygdalinique 1021. -- anacardique 1006. -- anémone 1004. -- anilique 777. -- anisique 780. -- angélique 692. -- antimonieux 433. -- antimonique 434. -- antitartrique 643. -- apophyllique 936. -- arachique 598. -- arsénieux 449. -- arsénique 149. -- — déterm. qual. 119. -- atropique 791. -- azotique 89 -- azulmique 697. -- bécénique 598.</p>	<p>Acide benzoïque 766. -- benzolamidoacétique 773 -- benzoldisulfonique 750. -- berbérone 920. -- bézoardique 787. -- borique 452. -- — déterm. qual. 154. -- — — quant. 154. -- brassilique 694. -- bromhydrique 49. -- bromique 54. -- bromosalicylique 777. -- butyrique de fermenta- -- tion 589. -- — normal 589. -- cachoutannique 874. -- caféique 792. -- caféannique 877. -- cafurique 944. -- cambogique 866. -- campholique 693, 835, -- 838. -- camphorique 837. -- camphorone 837. -- cantharidique 4017. -- cantharique 1017. -- caprique 596. -- capronique normal 593. -- caprylique 596. -- carbanique 743. -- carbocinchomérique -- 887. -- carbonique 738. -- carbométhoxyquino- -- lique 895 -- carbonique 160. -- carbostyrique 891. -- carminique 1030. -- cathartique 1022. -- cathartogénique 1022. -- cérasique 537. -- cérotinique 598. -- chélidonique 694.</p>
---	---	---

- Acide chloroux 44.**
 — chlorhydrique 34.
 — chlorhydrique du commerce 35.
 — — pur 36.
 — chlorique 44.
 — chlorophyllanique 1027.
 — cholique 1032.
 — chrysophanique 799.
 — cinchoméronique 887.
 — cinchoninique 895.
 — cinchonique 887.
 — cinnamique 790.
 — citraconique 646.
 — citrique 644.
 — — caractères 647.
 — colombique 1005.
 — convolvulique 858.
 — copaiivique 849.
 — coumarique 791.
 — crotonique 692.
 — cubébique 1015.
 — cyanhydrique 698.
 — — caractères 701.
 — — dosage 699.
 — — officinal 699.
 — cyanique 710.
 — dammarylique 847.
 — diatéribique 627.
 — diatérépnylique 627.
 — dibromogallique 783.
 — α -dicarboxyridique 887.
 — β -dicarboxyridique 887.
 — digallique 783.
 — dilactique 648.
 — dimétaphosphorique 114.
 — diméthylparabanique 943.
 — diméthylprotocatéchi que 782.
 — dinitrosalicylique 777.
 — doxysuccinique 628.
 — ditartrique 630.
 — dithioneux 70.
 — dithionique 80.
 — élaïdique 693.
 — élaïque 693.
 — élénique 857.
 — ellagique 787.
 — ergotique 998.
 — érucique 694.
 — éthylénolactique 620.
 — éthylénosuccinique 609.
 — éthylidénolactique dextrogyre 619.
 — — optiquement indifférent 613.
 — éthylidénosuccinique 613.
 — éthylsulfurique 653.
 — ferricyanhydrique 706.
 — ferrocyanhydrique 705.
 — féralique 793.
 — filicique 757.
 — filicitanique 877.
- Acide fluorhydrique 59.**
 — formique 560.
 — — déterm. qual. 563.
 — frangulique 799.
 — fumarique 625.
 — fuscoclérotinique 1000.
 — gallhumique 786.
 — gallique 782.
 — gallotannique 783.
 — gayacique 856.
 — गयाconique 856.
 — gayarétique 856.
 — glucique 536.
 — gluconique 536.
 — glycérique 507.
 — glycolique 615.
 — glycocholique 1052.
 — glycyrrhizique 1020.
 — graphitique 155.
 — gurjunique 850.
 — hémipinique 935.
 — hexamétaphosphorique 114.
 — hippurique 773.
 — hydrocinnamique 791.
 — hydrocoumarinique 792.
 — hydrocoumarique 780.
 — hydrofluosilicique 171.
 — hydroparacoumarique 781.
 — hyoglycocholique 1051.
 — hyotourocholique 1051.
 — hypobromeux 51.
 — hypochloreux 44.
 — hypogéique 693.
 — hypoïdeux 58.
 — hyponitieux 89.
 — hypophosphoreux 103.
 — hypophosphorique 143.
 — hyposulfureux 80.
 — hyposulfurique 70.
 — iodeux 58.
 — iodhydrique 57.
 — iodique 58.
 — ipoméique 613.
 — isotropique 791.
 — isobutyrique 590.
 — isocapronique 595.
 — isocinchoméronique 887.
 — isocyanique 740.
 — isomalique 627.
 — isonicotianique 887.
 — isophtalique 774.
 — isopurpurique 743.
 — isosuccinique 613.
 — isovalérianique 590.
 — itaconique 646.
 — jalapique 859.
 — lactique de fermentation 615.
 — — déterm. qual. 619.
 — — ordinaire 615.
 — lactucique 867.
 — laurique 596.
- Acide linoléique 677.**
 — lupulique 1015.
 — lutidique 887.
 — malique optiquement actif 625.
 — — — indifférent 627.
 — — ordinaire 625.
 — malonique 609.
 — mandélique 780.
 — margarique 597.
 — méconique 694.
 — mélanogallique 786.
 — métilotique 780.
 — méliissique 598.
 — mésotartrique 643.
 — métacarboxyridique 887.
 — métacopaivique 849.
 — métagonmique 557.
 — métantimonieux 433.
 — métantimonique 134.
 — métapectique 557.
 — métaphosphorique 114.
 — métaphthalique 774.
 — métarabique 557.
 — métarsénioux 117.
 — métarsénique 117.
 — métasilicique 171.
 — métastannique 177.
 — métasulfobenzoi que 769.
 — métatartrique 630.
 — métacrylique 692.
 — méthylacéthylguanidique 715.
 — méthylamidoacétique 587.
 — méthyleaféique 793.
 — méthylferotonique 693.
 — méthyléthylacétique 590.
 — méthylparaoxybenzoi que 780.
 — méthylprotocatéchi que 782.
 — méthylsuccinique 613.
 — monobromogallique 783.
 — monochloracétique 586.
 — monométaphosphorique 114.
 — monométhylparabanique 941.
 — monothionique 70.
 — muriatique 34.
 — myristique 597, 822.
 — myronique 1019.
 — nicotianique 887.
 — nitreux 99.
 — nitrique 89.
 — — du commerce 91.
 — — déterm. qual. 96.
 — — — quant. 97.
 — — fumant 95.
 — — pur 92.
 — nitrobenzoi que 769.
 — nitrocinnamique 791.
 — nitrococcinique 1031.

- Acide nitrolactique 648.
 — nitroprussique 740.
 — nitrosalicylique 777.
 — nitrotartrique 630.
 — nonylique 596.
 — œnanthylrique 596, 679.
 — oléique 693.
 — ombelliféronique 793.
 — opianique 935.
 — orizabimique 859.
 — orsellique 782, 1029.
 — orthocarbopyridique 887.
 — ortho-oxylbenzoïque 776.
 — ortho-oxycinnamique 791.
 — orthophénolsulfonique 744.
 — orthophosphorique 106.
 — orthophyllique 774.
 — orthostannique 177.
 — orthosulfophénique 744.
 — orthoxyphénylsulfonique 744.
 — oxalique 606.
 — — déterm. qual. 608.
 — — — quant. 608.
 — oxyacétique 615.
 — oxyamidopropionique 588.
 — oxycopaïvique 849.
 — oxycoumarique 792.
 — oxycrésolinique 1031.
 — α -oxypropionique 615.
 — β -oxypropionique 620.
 — oxypyrotartrique 624.
 — palmitique 597.
 — paracarbopyridique 887.
 — paracoumarique 792.
 — paralactique 619.
 — paraoxycinnamique 792.
 — paraoxyphénylsulfonique 744.
 — parapectique 559.
 — paraphénolsulfonique 744.
 — paraphtalique 775.
 — pararosolique 803.
 — parasulfophénique 744.
 — paratartrique 643.
 — pariétique 799.
 — pectique 559.
 — pectosique 559.
 — pélargonique 596.
 — perbromique 51.
 — perchlorique 44.
 — périodique 58.
 — phérique 738.
 — phénylacrylique 790.
 — phénylglycolique 780.
 — phénylhydraacrylique 780.
 — phénylsulfurique 744.
 — phlorétique 781.
- Acide phosphatique 105.
 — phosphoglycérique 507.
 — phosphoreux 105.
 — phosphorique (ordinaire) 406.
 — — déterm. qual. 410.
 — — — quant. 411.
 — — médicinal 406.
 — — des os 406.
 — photosantonique 4010.
 — picolique 887.
 — picramique 743.
 — picrique 742.
 — picrocyaminique 743.
 — pinarique 845.
 — pinique 843.
 — pipéridique 990.
 — pipérique 991.
 — pipéronylique 991.
 — podophyllique 860.
 — propionique 587.
 — protocatéchique 782.
 — prussique 698.
 — pléritannique 877.
 — punicotannique 877.
 — pyroantimonique 134.
 — pyroarsénique 117.
 — pyrocatéchique 748.
 — pyrocinchomérique 887.
 — pyrogallique 755.
 — pyrophosphorique 113.
 — pyrotartrique 630.
 — pyrosulfurique 80.
 — quercimérique 1023.
 — quercitannique 876.
 — quininique 895.
 — quinique 788.
 — quinolinique 887.
 — quinolique 966.
 — quinotannique 876.
 — quinovatannique 877.
 — racémique 643.
 — ratanhiotannique 877.
 — rhéique 799.
 — ricinélaidique 680.
 — ricinoléique 680.
 — rocellique 613.
 — rosolique 803.
 — rubérythrique 798.
 — — 1022.
 — rufgallique 783.
- Acides-alcools 613.
 Acide salicyeux 763.
 — salicylique 776.
 — — recherche dans l'urine 778.
 — santonioux 1009.
 — santoninique 1009.
 — santonique 1009.
 — sarcolactique 649.
- Acides aromatiques 765.
 — biatomiques monobasiques 614.
 — butyriques 588.
- Acides carbopyridiques 886.
 Acide sclérotinique 999.
 Acides dicarbopyridiques 887.
 — dioxybenzoïques 782.
 — dioxyannamiques 792.
 Acide sébacique 613.
 Acides éthyliénéolactiques 615.
 — gras 559.
 Acide silicique 171.
 Acides lactiques 615.
 — maliques 624.
 — monocarbopyridiques 887.
 — organiques 559.
 — oxyphénylsulfoniques 744.
- Acide sphacélique 998.
 Acides phénolsulfoniques 744.
 — pyrotartriques 613.
 — succiniques 609.
 — sulfophéniques 744.
- Acide stannique 177.
 — stéarique 597.
- Acides tétratomiques bibasiques 627.
 — — tribasiques 644.
 — triatomiques basiques 624.
 — tricarbopyridiques 887.
- Acide subérique 613.
 — succinique normal 609.
 — — déterm. qual. 611.
 — sulfhydrique 66.
 — — déterm. qualit. 69.
 — sulfocacétique 565.
 — sulfocinchonique 966.
 — sulfocinnamique 791.
 — sulfoglycérique 806.
 — sulfquininique 954.
 — sulfovinique 633.
 — sulfureux 71.
 — — déterm. qualit. 71.
 — — — quant. 72.
 — sulfurique 72.
 — — anglais 75.
 — — du commerce 75.
 — — déterm. qualit. 80.
 — — — quant. 80.
 — — dilué 78.
 — — fumant 79.
 — — de Nordhausen 79.
 — — pur 76.
 — — solide 80.
- Acides valérianiques 590.
 Acide sylvinoléique 846.
 — sylvique 846.
 — tannaspidique 877.
 — tannique 783.
 — tartrique 628.
 — — caractères 631.
 — — dextrogyre 628.
 — — lévogyre 643.
 — tartrique ordin. 628.

- Acide tartrique 624.
 — tartreux 630.
 — taurocholique 1032.
 — térébique 627, 846.
 — téréphthalique 775.
 — terpénylique 627.
 — tétraméthaphosphorique 414.
 — tétrathionique 70.
 — théobromique 398.
 — thioamidopropionique 588.
 — thymique 746.
 — thymolsulfonique 747.
 — tiglinique 693.
 Acide α -tricarboxyridique 887.
 Acide trichlorobutyrique 527.
 — trimellitique 846.
 — triméthaphosphorique 414.
 — trimitrocresotinique 4034.
 — trioxybenzoïque 782.
 — trithionique 70.
 — tropique 780.
 — urique 746.
 — usique 643.
 — valérianique normal 590.
 — — officinal 590.
 — vanillique 782.
 — véralrique 782.
 — xanthoprotéique 4034.
 — xanthoquinique 895, 952.
 Acier 323.
 Acolyctine 918.
 Aconine 913.
 Aconitine 914.
 — allemande 917.
 — anglaise 917.
 — du codex français 917.
 — de Duquesnel 914.
 — de Hottot et Liégeois 917.
 — de Morson 917.
 Achroodextrine 554
 Acroléine 692.
 Agathe 471.
 Amant 322.
 Air (analyse de l') 86.
 Air atmosphérique 85.
 α -Alanine 588.
 Albane 874.
 Albuminate de fer 1035.
 — potassique 1035.
 Albumine 1035.
 — de l'œuf 1033.
 Albumine du sérum 1035.
 — végétale 1036.
 Alkali volatil concret 257.
 Alcaloïdes 897.
 — constitution 900.
 Alcaloïdes (réactifs généraux des) 902.
 — (recherche dans la bière) 497.
 — (recherche toxicol.) 901.
 — du quinquina 950.
 — — (déterm. quant.) 954.
 Alcool allylique 694.
 — amylique 501.
 — — de fermentation 501.
 — anistique 758.
 — benzylique 757.
 Alcool caproïque 502.
 — caprylique 502.
 — cérotylique 503.
 — cérylique 503.
 — cétylique 503.
 — cinnamylique 788.
 — décatylique 475.
 — éthylique 478.
 — — déterm. qualit. 482.
 — — — quant. 482.
 — heptylique 502.
 — hexylique 502.
 — isoamylique 501.
 — laurylique 502.
 — mélyssylique 503.
 — méritique 532.
 — méthylique 476.
 — méthylparaoxybenzoïque 758.
 — myrieylique 503.
 — myrylique 502.
 — nonylique 475.
 — octylique 502.
 — oeranthique 502.
 — palmitique 503.
 — phénylallylique 788.
 — phénylpropylique 757.
 — propyliques 500.
 Alcools 471.
 — amyliques 500.
 — aromatiques 757.
 — biatomiques 503.
 — butyliques 500.
 — secondaires 472.
 — hexatomiques 510.
 — monoatomiques 472.
 — primaires 472.
 Alcool stéarylique 503.
 Alcools tertiaires 472
 — tétratomiques 509.
 — triatomiques 504.
 Alcool styrylique 788.
 Aldéhyde 519.
 — acétique 519.
 — anistique 764, 824.
 — benzoïque 758.
 — butyrique normal 526.
 — cinnamique 789.
 — crotonique 692.
 — cuminique 762.
 — méthylénoprotocatéchiq. 991.
 Aldéhyde méthylparaoxybenzoïque 764.
 — ortho-oxybenzoïque 763.
 — protocatéchiq. 764.
 Aldéhydes 517.
 Aldéhyde salicylique 763
 Aldéhydes-ammoniacque 518.
 — doubles 528.
 — simples 517.
 Aldol 527.
 Alembroth (sel d') 394.
 Aleurone 1038.
 Algaroth (poudre de) 431.
 Alizarine 797.
 Alkannine 4028.
 Alkines 435.
 Alkylènes 435, 431.
 Alkyles 435.
 Alkylpyridines 886.
 Alloxane 718.
 Allylène 457.
 Allylphénoï 824.
 Aloès 871
 Aloéfine 872.
 Aloïne 1015.
 Aloisol 872.
 Alumine 310.
 Aluminite 310.
 Aluminium 308.
 — déterm. qual. 309.
 — — quant. 309.
 Alun 342.
 — calciné 315.
 — cubique 313.
 — de fer et d'ammoniaque 347.
 — de Naples 313.
 — de Rome 313.
 Alumite 310.
 Amanitine 690.
 Andre jaune 863.
 — liquide 851.
 Amer de gentiane 4008.
 — de houblon 4045.
 — de Welter 742.
 Amidobenzol 734.
 Amidon 552.
 α -Amidonaphthaline 795.
 Amidosuccinamide 612.
 Amidotolnol 735.
 Amines 695.
 Ammoniac 861.
 Ammoniacque 82
 — alcoolique 252.
 — déterm. qual. 83.
 — — quant. 83.
 — liquide 250
 Ammoniques (sels) 246.
 — déterm. qual. 246.
 — déterm. quant. 83.
 Amygdaline 4021.
 Amylène 454.
 Amylodextrine 553.
 Amylogène 552.

Amylopsine 1042.
 Amyrine 857.
 Analyse quantitat. de l'eau 14.
 Analyse spectrale 163.
 Anamirtine 1003.
 Anchusine 1028.
 Anémone 1003.
 Anéthol 823.
 Anhydride antimonieux 132.
 — antimonique 134.
 — arsénieux 117.
 — — déterm. qualit. 118.
 — arsénique 119.
 — bismuthique 146.
 — borique 132.
 — carbonique 159.
 — — déterm. qual. 160.
 — — — quant. 161.
 — chloreux 44.
 — chromique 318.
 — coumarique 792.
 — hypochloreux 44.
 — hypochlorique 44.
 — hypoiodeux 58.
 — hyponitrique 99.
 — iodeux 58.
 — iodique 58.
 — nitreux 89.
 — nitrique 89.
 — perchromique 318.
 — periodique 58.
 — persulfurique 70.
 — phosphoreux 105.
 — phosphorique 105.
 — santoninique 1008.
 — silicique 171.
 — sulfocarbonique 162.
 — sulfureux 70.
 — sulfurique 69.
 — tartrique 630.
 Anhydrite 271.
 Aniline 734.
 Anisoïne 824.
 Anisol 742.
 Anol 824.
 Anthémol 833.
 Anthracène 769.
 Anthracite 157.
 Anthraquinone 797.
 Antimoine 125.
 — déterm. qual. 127.
 — — quant. 127.
 — — diaphorétique lavé 207.
 Antipyrine 896.
 Apatite 275.
 Apol 825.
 Apoaconine 913.
 Apoaconitine 913.
 Apotropine 983.
 Apocaféine 944.
 Apomorphine 930.
 Apoquinine 954.
 Arabinose 557.
 Araroba dépuré 800.

Arbutine 1022.
 Arcanite 202.
 Argent 413.
 — — déterm. qual. 417.
 — — quant. 417.
 — pur 414.
 Argile 316.
 Argyrithrose 413.
 Aricine 970.
 Arnicine 1007.
 Arrac 485.
 Arsénamine 116.
 Arséniatè ammonique 256.
 — ferreux 350.
 — monopotassique 207.
 — potassique 207.
 — sodique 234.
 Arsenic 115.
 — blanc 117.
 — déterm. qual. 116.
 — — quant. 121.
 — — recherche toxicologique 122
 Arsenicon 120.
 Arsénite potassique en solution 206.
 Asa foetida 862.
 Aseptol 744.
 Asparagine 612.
 Asphalte 869.
 Aspidosamine 974.
 Aspidospermatine 974.
 Aspidospermine 973.
 Astrakanite 227.
 Atésine 918.
 Atropine 981.
 Aurine 803.
 Australène 813.
 Axonge de porc 686.
 — benzoinée 687.
 Azobenzol 735.
 Azobenzophloroglucine 757.
 Azolithmine 1030.
 Azulène 833.
 Azurite 372.

B.

Barbaloïne 1013.
 Barfoed (réactif de) 536.
 Barras 845.
 Baryte 281.
 — caustique sèche 281.
 Barytine 282.
 Baryum 278.
 — déterm. qual. 278.
 — — quant. 279.
 Bases pyridiques 884.
 — pyrroliques 877.
 — quinoliques 889.
 Bassorine 558.
 Baume de benjoin 854.
 — — Canada 844.
 Baume de copahu 818.
 — — gurjun 850.
 — — Péron 851.
 — — — blanc 851.
 — — styrax 850.
 — — tolu 853.
 Belladone 987.
 Belloste (liqueur de) 444.
 Benjoin 854.
 — de Penang 854.
 — — Siam 854.
 — — Sumatra 854.
 Benzaldéhyde 758.
 Benzine de pétrole 444.
 Benzoate ammonique 773.
 — de quinine 962.
 — lithique 246.
 — magnésique 773.
 — sodique 771.
 Benzoin 761.
 Benzol 730.
 — isopropylique 732.
 Benzophénol 738.
 Benzoylglucocollé 773.
 Benzoylhélicine 1024.
 Benzoylsalicine 1023.
 Benzylaconine 914.
 Berbérine 920.
 Bergaptène 818.
 Beryllium 283.
 Bestuscheff (teinture de) 331.
 Bétaine 587.
 Bettendorf (réaction de) 36.
 Beurre 683.
 — artificiel 685.
 — d'antimoine 128.
 — de cacao 667.
 — — muscade 668.
 — — zinc 293.
 Bicarbonate potassique 213.
 — sodique 242.
 Bichlorure de mercure 392.
 Bichromate potassique 321.
 Bière 495.
 Bi-iodure de mercure 399.
 Bile 1051.
 Bilifuscine 1052.
 Bilitamine 1052.
 Biliprasine 1052.
 Bilirubine 1052.
 Biliverdine 1052.
 Bioxyde d'azote 99.
 — d'hydrogène 25.
 Bismuth 142.
 — déterm. qual. 144.
 — — quant. 145.
 Bisulfate potassique 201.
 Bisulfite sodique 227.
 Bisulfure d'arsenic 120.
 Bitartrate potassique 632.
 — — pur 635.
 Bitume de Judée 869.
 Bixine 1027.
 Blanc de baleine 660.

Blanc de zinc 295.
 Bleu d'azodiphényle 803.
 — de Berlin 708.
 — — soluble 709.
 — de Montpellier 584.
 — de quinzime 896.
 — — Prusse 708.
 — — Saxe 881.
 — — Turnbull 708.
 — d'indigo 882.
 Boerhave (teinture de) 580.
 Bohlig (réactif de) 44.
 Bol blanc 316.
 — rouge 316.
 Boracite 452.
 Borate sodique 237.
 Borax 237.
 — calciné 238.
 — octaédrique 237.
 Bore 454.
 — adamantin 452.
 — cristallisé 452.
 Bornéo-Dambose 544.
 Bornéol 839.
 Boronatrocalcite 237.
 Bontigny (sel de) 404.
 Braunité 332.
 Brésiléine 4028.
 Brésiline 1028.
 Bromal 525.
 Bromate potassique 201.
 Brome 44.
 — déterm. qual. 47.
 — — quant. 48.
 Bromoforme 464.
 Bromostyrol 790.
 Bromotarconine 936.
 Bromure ammonique 248.
 — cadmique 304.
 — calcique 263.
 — de camphre 839.
 — d'éthyle 469.
 — d'éthylène 474.
 — ferreux 335.
 — lithique 245.
 — mercurieux 397.
 — mercurique 397.
 — plombique 366.
 — potassique 482.
 Brucine 979.
 Brucite 284.
 Brun de Manchester 803.
 — d'indigo 881.
 Bryoidine 857.
 Bryonine 4022.
 Bryoréline 4022.
 Bunsen (brûleur de) 464.
 Burrow (liqueur de) 578.
 Butyl-chloral 526.
 — — (hydrate) 527.
 Butylène 454.

C.

Cachou 874.
 — clair 875.
 Cacostrychine 976.
 Cacothéline 980.
 Cadmie 300.
 Cadmium 300.
 — déterm. qual. 304.
 — — quant. 304.
 Caféidine 944.
 Caféine 942.
 Caïnécine 4022.
 Caïnécine 4022.
 Cajepuol 828.
 Calabarine 949.
 Calamine 309.
 Calcédoine 474.
 Calcium 260.
 — déterm. qual. 260.
 — — quant. 261.
 Calomel 386.
 — à la vapeur 388.
 — précipité 388.
 — sublimé 387.
 Camphènes 844.
 Campholène 437.
 Camphorone 837.
 Camphre artificiel 814.
 — d'anémone 4003.
 — d'anis 824.
 — de Blumea 840.
 — — Bornéo 839.
 — — citron 847.
 — — lavande 820.
 — — Nérolé 849.
 — — pulsatille 4003.
 — — romarin 820.
 — — des Laurinées 836.
 — — de succin 868.
 — — Sumatra 839.
 — — Tonka 792.
 — — thym 746.
 — d'iris 834.
 Camphres 835.
 Canadol 440.
 Caniramine 979.
 Cannabène 992.
 Cannabine 992.
 Cantharène 4017.
 Cantharidine 4017.
 Caoutchène 870.
 Caoutchine 870.
 Caoutchouc 869.
 Caprylène 453.
 Capsaïcine 4010.
 Capsïcine 4011.
 Caramel 543.
 Carbamide 713.
 Carbinamate ammonique 257.
 Carbonate acide de potassium 215.

Carbonate acide de sodium 242.
 — ammonique du commerce 257.
 — — empyreumatique li-
 quide 259.
 — — solide 259.
 — barytique 283.
 — bismuthique 454.
 — calcique 275.
 — — dépuré 275.
 — — précipité 276.
 — — pur 276.
 — — cuivrique 379.
 — — basique 379.
 — ferreux 350.
 — — saccharé 354.
 — lithique 245.
 — magnésique 288.
 — — basique 289.
 — — (sous) 289.
 — manganeux 358.
 — nickeléux 305.
 — plombique 370.
 — potassique 208.
 — — dépuré 211.
 — — du commerce 208.
 — — pur 242.
 Carbonates ammoniques 256.
 Carbonate sodique 238.
 — — cristallisé 241.
 — — desséché 242.
 — — du commerce 239.
 — — pur 244.
 — zincique 300.
 Carbone 455.
 — déterm. qual. 458.
 Carbonitrile 697.
 Carbestyrol 891.
 Cardol 4007.
 Cardol pruriens 4007.
 Cardol vesicans 1007.
 Carmin 1034.
 Carmin bleu 884.
 Carmin d'indigo 884.
 Carnallite 480.
 Carotine 4028.
 Carthamine 4028.
 Carvaerol 747.
 Carvol 747.
 Caséine 4036.
 — du lait 4036.
 — végétale 4036.
 Cassitérite 474.
 Cataplasme contre le décubi-
 tus 787.
 Catéchine 874.
 Cellulose 547.
 Cérasine 557.
 Cérine 664.
 Céruléine 664.
 Cérotate mélistylique 503.
 Cérotène 433.
 Céruléine 833.

- Céruse 370.
 Cétène 453.
 Céline 660.
 Cévadine 995.
 Cévidine 996.
 Chairamide 972.
 Chairamine 972.
 Chalcopryrite 371.
 Chalcosine 371.
 Charbon animal 158.
 — de terre 157.
 — végétal 156.
 Chaux caustique 264.
 — éteinte 264.
 — vive 264.
 Cholérythrine 939.
 Chélidonine 939.
 China clay 315.
 Chiolithe 59.
 Chloral 521.
 — alcoolat 523.
 — (hydrate de) 523.
 Chloralide 523.
 Chloramide mercurique 395.
 Chloranil 872.
 Chlorate potassique 199.
 — sodique 225.
 Chlore 26.
 — déterm. qual. 33.
 — — quant. 34.
 — (eau de) 29.
 Chlorhydrate d'apomorphine 931.
 — d'atropine 984.
 — de caféine 945.
 — — chlorure d'or 426.
 — — de platine 430.
 — — cinchonidine 968.
 — — cocaïne 989.
 — — morphine 927.
 — — pilocarpine 947.
 — — quinine 965.
 — — quinine 956.
 — — quinine et d'urée 962.
 — — rosaniline 802.
 — — strychnine 984.
 — d'oxyhydroéthylquinoline 892.
 — d'oxyhydrométhylquinoline 892.
 Chlorhydrine (di) de glycérine 507.
 — (mono) de glycérine 507.
 Chlorocodide 932.
 Chlorodiamide mercurique 396.
 Chloroforme 459.
 Chlorophyllane 1026.
 Chlorophylle 1025.
 Chloropierine 743.
 Chlorure aluminique 309.
 — — en solution 309.
 — ammoniacomercuriel soluble 394.
 Chlorure ammoniac 247.
 — antimonieux 128.
 — antimonique 131.
 — aurique 426.
 — barytique 279.
 — bismuthique 146.
 — calcaïque 262.
 — chromeux 317.
 — chromique 317.
 — cobalteux 308.
 — cuivrique 374.
 — d'antimoine 128.
 — — en solution 129.
 — d'argent 449.
 — de chaux 268.
 — — liquide 270.
 — — diazobenzol 735.
 — — dichloréthylidène 467.
 — d'éthyle 468.
 — d'éthylène 470.
 — d'éthylidène 468.
 — de méthyle 458.
 — — soude liquide 224.
 — d'or et de sodium 427.
 — ferreux 330.
 — ferrico-ammoniac 335.
 — ferrique cristallisé 332.
 — — liquide 333.
 — — sublimé 332.
 — lithique 245.
 — magnésique 285.
 — manganoux 353.
 — mercurieux 386.
 — — précipité 388.
 — — sublimé 387.
 — mercurique 392.
 — nickelleux 305.
 — platinique 429.
 — plombique 365.
 — potassique 180.
 — sodique 220.
 — — pur 221.
 — stanneux 176.
 — stannique 176.
 Cholestérine 696.
 Cholestrophane 943.
 Choline 1027.
 Chondrine 1050.
 Chondrogènes (tissus) 1049.
 Chondroglucose 1050.
 Chromate de chrome 318.
 — (di) potassique 324.
 — potassique 320.
 — rouge de potassium 324.
 Chromates (caractères) 319.
 Chrome 316.
 — déterm. qual. 316.
 — — quant. 317.
 Chrysanine 802.
 Chrysarobine 800.
 Chrysazine 799.
 Chrysène 801.
 Chrysoidines 803.
 Chrysophylle 1026.
 Chrysoluidine 802.
 Cichoriine 1022.
 Cicutine 908.
 Cinabre 406.
 Cincholine 970.
 Cinchonamine 972.
 Cinchonidine 967.
 Cinchonine 965.
 Cinchoténidine 968.
 Cinchoténine 966.
 Cinchotine 964.
 Cinchovatine 967.
 Cinnamate benzylique 791.
 — cinnamylique 791.
 Cinnaméine 791.
 Cinnamol 788.
 Cire d'abeilles 664.
 Cire de Carnauba 664.
 — — Chine 664.
 — — myrica 669.
 — du Japon 670.
 — jaune 661.
 — minérale 447.
 Cires végétales 664.
 Cire végétale 670.
 Citrate ammoniac 648.
 — de caféine 946.
 — — quinoïdine 971.
 — ferrico-ammoniac 651.
 — ferrique 650.
 — lithique 246.
 — magnésique 648.
 — — effervescent 649.
 Citrate sodique 647.
 — — effervescent 647.
 Citrène 817.
 Cobalt 305.
 — déterm. qual. 305.
 — — quant. 306.
 — dosage en présence du nickel 307.
 Cocaïne 988.
 Cocculine 1005.
 Codamine 938.
 Codéine 931.
 Cognac 485.
 Coke 157.
 Colchicine 994.
 Colchicine 992.
 Colchicorésine 994.
 Colcothar 337.
 Colle forte 1050.
 Collidine 888.
 Colloïdine 531.
 — cantharidé 531.
 — chrysarobinée 801.
 — élastique 531.
 Collogènes (tissus) 1049.
 Colloxyline 550.
 Colocynthéine 1022.
 Colocynthine 1022.
 Colombine 1005.
 Colophane 845.
 Colophonine 846.

Combinaisons acryliques 690.
 Combinaisonsquiniziques 893.
 Combustion 463.
 Conchairamide 972.
 Conchairamine 972.
 Concusconine 972.
 Conglutine 1037.
 Conhydrine 909.
 Conicéidine 910.
 Conicécines 910.
 Conicine 908.
 — constitution 910.
 Coniférine 1024.
 Coniine 908.
 Conine 908.
 Conquinamine 969.
 Conquinine 964.
 Convallamarétine 1025.
 Convallamarine 1024.
 Convallarine 1024.
 Convicine 949.
 Convolvuline 858.
 Convolvulinol 858.
 Conylène 909.
 Conyryne 910.
 Copal 847.
 Corail blanc 277.
 — rouge 277.
 Coralline 803.
 Coridine 883.
 Corindon 310.
 Cornutine 998.
 Cosine 1005.
 Cotarnine 935.
 Couleurs azoïques 803.
 — d'anthracène 804.
 — de naphthaline 804.
 — de rosaniline 801.
 — phénoliques 803.
 Coumarine 792.
 Coupellation 414.
 Couperose verte 343.
 Cousséine 1005.
 Coussine 1005.
 Covelline 371.
 Craie léviguée 275.
 — précipitée 276.
 — préparée 275.
 Créatine 715.
 Créatinine 716.
 Crème de tartre dépurée 633.
 Créosol 734.
 Créosote du goudron de hêtre 751.
 Créosolène 752.
 Créols 746.
 Cristaux de Roussin 912.
 — de Teichmann 1048.
 Crocétine 1025.
 Crocine 1025.
 Crocoïse 316.
 Croton-chloral 326.
 Crotonylène 437.
 Cryolithe 59, 223.

Cryptidine 889.
 Cryptopine 938.
 Cubébine 1014.
 Cudbear 1030.
 Cuivre 374.
 — déterm. qual. 373.
 — — quant. 374.
 Cuminol 732.
 Cumol 732.
 Cuprine 936.
 Curcumine 1029.
 Cuscamidine 970.
 Cuscamine 970.
 Cusconidine 970.
 Cusconine 970.
 Cyanate potassique 740.
 Cyanogène 697.
 Cyanure de benzaldéhyde 760.
 — de cétyle 597.
 — ferricopotassique 708.
 — ferrosopotassique 708.
 — ferrosopotassique 706.
 — mercurique 704.
 — potassique 702.
 — zincique 704.
 Cymène 732.
 Cymogène 440.
 Cymol 732.
 Cystine 588.

D.

Dambose 541.
 Daphnéine 1023.
 Daphnine 1023.
 Daturine 987.
 Décane 438.
 Delphinine 919.
 Delphinoidine 919.
 Delphisine 919.
 Deuto-iodure de mercure 399.
 Dextrine 553.
 α -Dextrine 554.
 β -Dextrine 554.
 γ -Dextrine 554.
 Diallyle 457.
 Diamant 135.
 Diamidogène 735.
 Diamylène 433.
 Diastase 1039.
 Dichloréthane 468.
 α -Dichloréthane 467.
 β -Dichloréthane 470.
 Dichlorméthane 458.
 Dichlorure de dichloréthyl-
 dène 467.
 Dichlorure de méthylène 458.
 Dicyanogène 697.
 Digitaléine 1012.
 Digitaline 1011.
 — allemande 1014.
 — cristallisée du codex fran-
 çais 1012.

Digitaline de Homolle 1013.
 — de Nativelle 1012.
 — — Schmedeberg 1012.
 — inerte 1012.
 Digitine 1012.
 Digitonéine 1011.
 Digitonine 1011.
 Digitorésine 1011.
 Digitoxine 1011.
 Dinexylène 453.
 Dihydroorthoxylol 1017.
 Dihydrostrychnine 977.
 Diisatogène 883.
 Diméthylalloxane 944.
 Diméthylaniline 735.
 Diméthylbenzols 732.
 Diméthyle 437.
 Diméthylkétone 532.
 Diméthylxamide 944.
 Diméthylxyloquinazine 896.
 Diméthylpyrrol 878.
 Diméthylurée 943.
 Diméthylxanthine 940.
 Dinaphtyle 795.
 Dinitroamidophénol 743.
 Dinitrocellulose 550.
 Dinitrodiphényldiacétylène 883.

Dinitronaphtaline 793.
 Dinitroquinine 934.
 Dinitrostrychnine 976.
 Dioxyanthraquinone 797.
 Dioxybenzaldéhyde 764.
 Dioxyméthylanthraquinone 799.
 Dioxynaphtoquinone 796.
 Dioxytoluol 751.
 Diphenylamine 735.
 Diphenyldiacétylène 883.
 Diphenyle 793.
 Dipropargyle 458.
 Dipyridine 886.
 Dodécane 438.
 Dolome 283.
 Duboisine 986.
 Dulcamarine 988.
 Dulcité 541.
 Dynamite 657.

E.

Eau 9.
 — (analyse quant.) 14.
 — atmosphérique 12.
 — commune 12.
 — d'arnandes amères 761.
 — de Carlsbad 229.
 — — chaux 265.
 — — chlore 29.
 — — fleurs d'orangers 819.
 — — goudron 754.
 — — Goulard 383.

Eau de javelle 498.	Esprit de corne de cerf succi-	Essence de phellandre 823.
— — laurier cerise 762.	— — — — — n ^o 612.	— — — — — piment 828.
— — — — — mer 25.	— — — — — de fourmis 363.	— — — — — Portugal 818.
— — — — — Naphé 819.	— — — — — Minderer 375.	— — — — — romarin 819.
— — — — — Rabel 633.	— — — — — sel 34.	— — — — — roses 831.
— — — — — Sedlitz 288.	— — — — — doux des huiles 503.	— — — — — sabbine 816.
— — — — — -de-vie de grains 485.	Essence d'absinthe 833.	— — — — — sarriette 821.
— — — — — — — — — — — de pommes de	— — — — — d'ache 822.	— — — — — sassaparilla 831.
— — — — — — — — — — — terre 485.	— — — — — d'amandes amères 760.	— — — — — sauge 831.
— — — — — distillée 9.	— — — — — — — — — — — privé d'acide	— — — — — semen contra 831.
— — — — — forte 89.	— — — — — — — — — — — cyanhydrique 758.	— — — — — serpolet 821.
— — — — — oxygénée 7.	— — — — — d'andropogon 833.	— — — — — d'estragon 825.
— — — — — phagédénique jaune 405.	— — — — — d'aneth 826.	— — — — — de succin 822.
— — — — — — — — — — — noire 401.	— — — — — d'anis 823.	— — — — — — — — — — — tanaïsie 831.
— — — — — potable 13.	— — — — — — — — — — — étoilé 824.	— — — — — — — — — — — térébenthine 813.
— — — — — pure 9.	— — — — — — — — — — — soufrée 824.	— — — — — — — — — — — thym 826.
— — — — — régale 96.	— — — — — d'arnica 835.	— — — — — d'eucalyptus 829.
— — — — — saturnine 583.	— — — — — d'aspic 820.	— — — — — — — — — — — australienne 829.
— — — — — tellurique 12.	— — — — — d'aunée 823.	— — — — — — — — — — — de valériane 834.
Eaux minérales 24.	— — — — — de baies de genévrier	— — — — — d'hysope 820.
Ébonite 870.	— — — — — — — — — — — 816.	— — — — — d'impéatoire 823.
Écailles préparées 277.	— — — — — bergamotte 818.	— — — — — d'iris 834.
Ecboline 998.	— — — — — bois de genévrier	— — — — — d'oranges amères 818.
Econine 989.	— — — — — — — — — — — 816.	— — — — — d'origan 821.
Élaïdine 673.	— — — — — cajepout 828.	— — — — — — — — — — — de Crète 821.
Élatérine 1007.	— — — — — calamus 822.	Essences 804.
Élemi 837.	— — — — — camomille romaine	— — — — — (essai des) 807.
Éléoptène 806.	— — — — — — — — — — — 833.	— — — — — non oxygénées 814.
Élixir acide de Haller 653.	— — — — — — — — — — — vulgaire 833.	— — — — — oxygénées 823.
Émeraïdine 802.	— — — — — canelle de Ceylan	— — — — — sulfurées 835.
Éméri 340.	— — — — — — — — — — — 789.	Étain 174.
Éméline 972.	— — — — — — — — — — — Chine 790.	— — — — — déterm. qual. 175.
Émétique 639.	— — — — — carvi 826.	— — — — — quant. 175.
Émodine 801.	— — — — — citron 816.	Éthal 503.
Emplâtre adhésif brun 604.	— — — — — copahu 821.	Éthane 437.
— — — — — brun 604.	— — — — — d'écorces d'oranges dou-	Éthanes 435.
— — — — — de Bavière 604.	— — — — — — — — — — — ces 818.	— — — — — normaux 436.
— — — — — — — — — — — diachylon simple	— — — — — de coriandre 828.	Éther acétique 637.
— — — — — — — — — — — 603.	— — — — — cubèbe 821.	— — — — — isoamylique 660.
— — — — — — — — — — — la mère 604.	— — — — — fenouil 824.	— — — — — acétylacétique 659.
— — — — — — — — — — — Liège 604.	— — — — — fleurs d'orangers 819	— — — — — amylique 513.
— — — — — — — — — — — litharge 603.	— — — — — géranium 833.	— — — — — anesthésique d'Aran 469.
— — — — — — — — — — — plomb 603.	— — — — — — — — — — — de l'Inde 833.	— — — — — — — — — — — de Miahle 469.
Emplâtres 603.	— — — — — girofles 827.	— — — — — — — — — — — Wiggers 469.
Emplâtre simple 603.	— — — — — gurjun 821.	— — — — — benzylque cinnamique
Émulsine 1039.	— — — — — <i>Heracleum</i> 834.	— — — — — — — — — — — 791.
Encens 864.	— — — — — houblon 831.	— — — — — butylique 513.
Enflourage 806.	— — — — — lavande 820.	— — — — — butyrique éthylique 660.
Enstatite 174.	— — — — — livèche 823.	— — — — — cétylique 513.
Éosine 804.	— — — — — macis 822.	— — — — — chlorhydrique alcoolique
Épichlorhydrine 507.	— — — — — marjolaine 820.	— — — — — — — — — — — 529.
Erdmann (réactif d') 906.	— — — — — mélisse 831.	— — — — — — — — — — — léger 529.
Ergotine 998.	— — — — — — — — — — — de l'Inde 833.	— — — — — — — — — — — lourd 529.
Ergotinine 1000.	— — — — — menthe crépue 826.	— — — — — — — — — — — de pétrole 440.
Érythrite 509.	— — — — — — — — — — — poivrée 830.	— — — — — diéthylique de l'éthyl-
Érythrocentaurine 1007.	— — — — — — — — — — — pouillot 831.	— — — — — — — — — — — dène 529.
Érythrocephaline 973.	— — — — — mirbane 733.	— — — — — diméthylque du méthyl-
Érythrodeuxine 554.	— — — — — moutarde 741.	— — — — — — — — — — — pyrogallol 756.
Érythroglucine 509.	— — — — — muscade 822.	— — — — — — — — — — — pyrogallol 756.
Érythroléine 1030.	— — — — — Naphé 819.	— — — — — éthylique 514.
Érythrolithmine 1030.	— — — — — Nérolé 819.	— — — — — — — — — — — acétique 657.
Érythrophyllé 1026.	— — — — — pélagonium 833.	— — — — — — — — — — — formique 657.
Érytrine 305.	— — — — — persil 825.	— — — — — — — — — — — formique 657.
Ésérine 947.	— — — — — pétrole 440.	Étherique 454.

- Éther isoamylrique nitreux 633.
 — isovalériannique éthylique 660.
 — — isoamylrique 660.
 — méthyllique 514
 — — de la pyrocatéchine 749.
 — — — l'homopyrocatéchine 734.
 — — — phénique 742.
 — — — salicyllique 780.
 — — — nitreux alcoolique 634.
 — — — nitrique alcoolique 634.
 Éthérol 454.
 Éther palmitique cétylique 660.
 — propyllique 513.
 Éthers 513.
 — composés ou salins 652.
 — de l'acide nitreux 653.
 — — — nitrique 656.
 — — — sulfurique 653.
 — des acides inorganiques 653.
 — — — organiques 657.
 — mixtes 513.
 — simples 513.
 — thioallyliques 692.
 Éthiops martial 342.
 — minéral 408.
 Éthylaniline 735.
 Éthylbenzol 732.
 Éthylène 453.
 Éthyléosine 804
 Éthylmercaptan 512.
 Éthylsulfate de quinine 962.
 Eucalyptol 829.
 Eugénol 764, 827.
 Euphorbe 866.
 Euphorbone 866.
 Eupione 870.
 Extrait de fer pommé 626.
 — — Saturne 582.
- F.**
- Fécule 532.
 Fehling (liqueur de) 537.
 Fer 322.
 — déterm. qual. 324.
 — — quant. 325.
 — (groupe du) 308.
 — (limaille de) 327.
 Ferments albuminoïdes 1039.
 Fer réduit par l'hydrogène 329.
 Ferrocyanure potassique 708.
 Ferrocitrate de quinine 964.
 Ferrocyanhydrate de quinine 962.
 Ferrocyanure ferricopotassique 709.
- Ferrocyanure ferrique 708.
 — potassique 706.
 — zincique 707.
 Fibrine des muscles 1037.
 — du sang 1037.
 Fibrines 1037.
 Fibrine végétale 1037.
 Fibrinogène 1038.
 Fibrinoïne 1038.
 Fiel de hœuf dépuré 1051.
 — — — épaissi 1051.
 Filicine 757.
 Flacon florentin 806.
 Flammes (caractères) 163.
 Fleur de soufre 62.
 Fluavile 874.
 Fluor 59.
 — déterm. qual. 60.
 Fluoranthène 801.
 Fluorescéine 804.
 Fluorine 59.
 Fluorure de silicium 171.
 Foie d'antimoine 142.
 — de soufre 196.
 — — — calcique 267.
 — — — sodique 224.
 — — — — saturé 224.
 Fourmis (esprit de) 563.
 Fraxétine 1023.
 Fraxine 1023.
 Froehde (réactif de) 906.
 Fuchsine 802.
 Fulmicoton 349.
 Fulminates 705.
 Fumarine 939.
 Furfurole 544.
- G.**
- Galactose 540.
 Galbanum 863.
 Galène 363.
 Galipot 845.
 Gambir 875.
 Gayacène 857.
 Gayacol 749.
 Gayol 857.
 Gaz d'éclairage 455.
 — de houille 455.
 — des marais 436.
 Gazolène 441.
 Gzoline 441.
 Gaz oxyhydrique 7.
 Gélatine 1049.
 Gélées végétales 538.
 Genièvre 485.
 Gentiogénine 1008.
 Gentiopicrine 1008.
 Gentsine 1007.
 Géraniol 833.
 Gin 485.
 Glasérite 202.
 Glaubérite 227.
- Globules sanguins 1047.
 Globuline 1038.
 Globulines 1038.
 Glonoïne 636.
 Glucosane 535.
 Glucose 535.
 — (recherche dans l'urine) 737.
 Glucosides 1018.
 Gluten d'indigo 881.
 Gluten-fibrine 1037.
 Glutine 1049.
 Glycérides 665.
 Glycérine 505.
 — cristallisée 506.
 — dépurée 506.
 — pure 506.
 Glycocolle 587.
 Glycogène 555.
 Glycols 503.
 Glycyrrétine 1020.
 Glycyrrhizate ammoniac 1021.
 Glycyrrhizine 1020.
 — ammoniacale 1020.
 Glyxal 528.
 Gnoscopine 939.
 Goa (poudre de) 800.
 Gomme adraganthe 538.
 — ammoniac 861.
 — arabique 556.
 — de Bassorah 538.
 — — cerisier 537.
 — — gutte 865.
 — — résine d'Asa foetida 862.
 — — de scammonée 861.
 — — euphorbe 866.
 — — Galbanum 863.
 — — myrrhe 865.
 Gomme 556.
 Goudron de cade 754.
 — végétal 753.
 Graisse de hœuf 683.
 Graisses 666.
 Graphite dépuré 156.
 Graphites 155.
 Greenockite 300.
 Crison 437.
 Groupe de l'indigo 878.
 Guanidine 745.
 Guanine 942.
 Gulla-percha 870
 Gypse 271.
- H.**
- Hager (tube de) 41.
 Haller (dixir acide de) 653.
 Haussmannite 332.
 Hekdéécane 438.
 Hélicine 1024.
 Hélicoidine 1024.
 Helléboreine 1018.

- Helléboréine 1019.
 Helleborine 1019.
 Hématéine 1028.
 Hématine 1048.
 Hématoblastes 4047.
 Hématoidine 1049.
 Hématoxyline 1028.
 Hémine 1048.
 Hémoglobine 1048.
 Heptane 438.
 Heptylène 4-3.
 Hérapathite 988.
 Hespéridine 1020.
 Hespéridine 1020.
 Hévéne 870.
 Hexachloréthane 468.
 Hexahydrobenzol 448, 731.
 Hexahydro-isoxytol 448, 731.
 Hexahydrotoluol 448, 731.
 Hexaméthylbenzol 532.
 Hexane 438.
 Hexoylène 487.
 Hexylene 453.
 Homatropine 988.
 Homogayacol 731.
 Homopyrocatechine 731.
 Homopyrrols 878.
 Homoquinine 972.
 Houille 437.
 Huile à graisser 440.
 — animale 888.
 — de Dippel 888.
 — éthérée 888.
 — d'amandes 670.
 — d'arachide 675.
 — d'asphalte 869.
 — de Behen 676.
 — cacao 667.
 — cade 754.
 — cameline 683.
 — chanvre 677.
 — colza 675.
 — croton 681.
 — falnes 674.
 — foie de morue 687.
 — du Japon 689.
 — goudron 733.
 — graines de concombres 681.
 — cotonnier 676.
 — raisins 681.
 — *Reseda luteola* 681.
 — laurier 669.
 — lin 676.
 — Madia 681.
 — Mochring 440.
 — navette 675.
 — noisette 676.
 — noix 678.
 — palme 669.
 — paraffine 443.
 — pavot 678.
 Huile de Provence 672.
 — résine 846.
 — ricin 678.
 — sésame 682.
 — tartre par défaillance 242.
 — Tilly 681.
 — tournesol 684.
 — d'oëillette 678.
 — d'œuf 689.
 — d'olive 672.
 — blanche 675.
 — grasse de moutarde blanche 675.
 — — — — noire 675.
 — légère de goudron 730.
 — lourde de goudron 730.
 — minérale 438.
 — italienne 448.
 — officinale 448.
 Humine 344.
 Hydrargillite 310.
 Hydrate aluminique 310.
 — soluble 312.
 — barytique 282.
 — cadmique 302.
 — calcique 264.
 — cuivreux 375.
 — cuivrique 375.
 — de butylchloral 527.
 — chloral 523.
 — croton-chloral 527.
 — plomb 369.
 — ferrique desséché 337.
 — dialysé 339.
 — humide 338.
 — soluble 339.
 — lipylique 503.
 — manganeux 354.
 — manganique 354.
 — métastannique 477.
 — potassique 491.
 — en solution 492.
 Hydrates de carbone 533.
 — ferriques 337.
 — sodique 223.
 — en solution 223.
 Hydrates siliciques 474.
 Hydrate stanneux 476.
 — stannique 477.
 Hydrazines 735.
 Hydrindonaphène 879.
 Hydrobenzamide 759.
 Hydroberberine 921.
 Hydrocarbostyrile 889.
 Hydrocarotène 1028.
 Hydrocinnamide 789.
 Hydrocotarine 938.
 Hydrobryorétine 1022.
 Hydrogene 3.
 — antimonié 128.
 — phosphoré gazeux 104.
 — liquide 105.
 — solide 104.
 Hydrogene sulfuré 66.
 Hydroquinone 750.
 Hydruire d'antimoine 128.
 — d'arsenic gazeux 116.
 — solide 116.
 — de benzoyle 758.
 — d'éthyle 437.
 — de méthyle 437.
 — propyle 437.
 — thymyle 732.
 Hygrine 913.
 Hyoscine 986.
 Hyoscyamine 986.
 — amorphe 986.
 Hypocaféine 944.
 Hypochlorite 1027.
 Hypochlorite calcique impur 268.
 — potassique en solution 498.
 — sodique en solution 224.
 Hypophosphite calcique 272.
 — sodique 231.
 Hypoquérachine 974.
 Hyposulfite calcique 271.
 — sodique 226.
 I.
 Ichtyol 449.
 Indican 881.
 Indigo 880.
 — blanc 884.
 — rouge 4030.
 — (solution) 882.
 Indigotine 882.
 Indirubine 881.
 Indogénines 884.
 Indol 878.
 Indonaphène 878.
 Indoxyle 879.
 Inosite 540.
 Inuline 535.
 Invertine 1039.
 Iode 51.
 — déterm. qual. 55.
 — quant. 55.
 — (dét. quant. en prés. des autres halogènes) 56.
 — (teinture décolorée) 54.
 Iodoforme 464.
 Iodure ammonique 250.
 — barytique 281.
 — cadmique 302.
 — calcique 263.
 — d'allyle 692.
 — d'argent 419.
 — d'arsenic 416.
 — de soufre 69.
 — d'éthyle 469.
 — d'éthylène 474.
 — ferreux 336.
 — lithique 243.

Iodure mercurieux 397.
 — mercurique 399.
 — plombique 366.
 — potassique 486.
 — sodique 223.
 — zincique 293.
 Isatine 880.
 Isoamylène 454.
 Isocyanogène 697.
 Isodipyridine 912.
 Isonaphtol 795.
 Isonitriles 705.
 Isonitrosoantipyrine 897.
 Isopelletiérine 949.
 Isoprène 870.
 Isotérébenthène 815.
 Isothiocyanate d'allyle 714.
 — de butyle 741.
 Ivoire artificiel 870.

J.

Jaborine 947.
 Jatap (résine de) 837.
 Jalapine 839.
 Jalapinol 839.
 Jamaïcine 920.
 Japaconine 919.
 Japaconitine 918.
 Jaspe 471.
 Jaune de curcuma 1029.
 — — gayac 856.
 Javanine 970.
 Jervine 997.
 Jorissen (réactif de) 906.

K.

Kairine A. 892.
 Kairine M. 892.
 Kakodyle 568.
 Kaolin 315.
 Kerargyre 413.
 Kérateine 1038.
 Kermes minéral 438.
 — minéral impur 440.
 Kérosoline 444.
 Kérosoline 444.
 Kétones 530.
 Kino 873.
 Kinoïne 873.
 Kipp (appareil de) 68.
 Kirschwasser 485.
 Knapp (réactif de) 539.

L.

Lactate calcique 621.
 — ferreux 622.
 — magnésique 621.
 sodique 620.

Lactate zincique 622.
 Lactide 618.
 Lactocaramel 546.
 Lactodensimètre 1046.
 Lactose 540.
 Lactucarium 867.
 Lactucérine 867.
 Lactucine 867.
 Lactucone 867.
 Lactuopicrine 867.
 Lait 1044.
 — analyse 1046.
 — composition moyenne 1043.
 — contenu en beurre 1046.
 — — — caséine 1046.
 — — — cendres 1047.
 — — — corps gras 1046.
 — — — crème 1046.
 — — — sucre de lait 1046.
 — densité 1045.
 — détermination de la densité 1046.
 — — du résidu total 1046.
 Lanthopine 939.
 Laque blanche 848.
 Laudanine 938.
 Laudanosine 938.
 Laurine 669.
 Laurostéarine 669.
 Leberkise 343.
 Lécithine 690.
 Légumine 1036.
 Lépidine 889.
 Lépidolithe 244.
 Leucaniline 802.
 Leucine 595.
 Leucoline 889.
 Leucomaines 4002.
 Lévilose 539.
 Lichénine 535.
 Lignine 548.
 Lignite 437.
 Ligroïne 442.
 Limaille de fer 327.
 Limaille de fer porphy. 327.
 Limonite 322.
 Liniment oléocalcaire 256.
 Liqueur arsénicale de Fowler 206.
 — de Belloste 414.
 — — Burrow 578.
 — — Dzondius 252.
 — — Fehling 537.
 — — Labarraque 224.
 — — Libavius 476.
 — des Hollandais 470.
 — magnésique 285.
 — molybdique 362.
 Liqueurs alcooliques 484.
 Litharge 367.
 Lithium 244.
 Lobéline 943.
 Loxoptérygine 975.

M.

Lupinine 949.
 Lupulirégine 1015.
 Lutidine 887.
 Lycoctonine 948.
 Lycopodine 1000.
 Magnésie 285.
 — blanche 289.
 — calcinée 285.
 Magnésite 283.
 Magnésium 283.
 — déterm. qual. 284.
 — — quant. 284.
 Magnésium (groupe du) 283.
 Malachite 372.
 Malate ferrique 626.
 Maltine 1039.
 Maltodextrine 554.
 Maltose 547.
 Manganate potassique 359.
 Manganèse 352.
 — déterm. qual. 352.
 — — quant. 353.
 Manganite 354.
 Mannitane 544.
 Mannite 510.
 Mannitine 544.
 Mannitose 544.
 Marbre blanc 277.
 Masse pilulaire de Blaud 352.
 — — — Vallet 354.
 Mastic (résine de) 847.
 Masticine 847.
 Matières amères 1003.
 — — (recherche dans la bière) 497.
 — colorantes 1025.
 — pectiques 559.
 — tanniques 875.
 Mayer (réactif de) 903.
 Méconidine 938.
 Méconine 938.
 Mélaconise 374.
 Mélanochroïte 316.
 Mélécitose 547.
 Méène 453, 664.
 Méliteuse 547.
 Ménaïpermine 919.
 Méthène 457, 830.
 Menthol 830.
 Ményanthine 1023.
 Ményanthol 1023.
 Mercaptan 512.
 — éthylénique 512.
 — éthylique 512.
 Mercaptide de mercure 512.
 Mercure 380.
 — déterm. qual. 384.
 — — quant. 385.
 — doux 386.
 — doux précipité 388.

- Mercure précipité blanc 395.
 — — — fusible 396.
 — — — infusible 395.
 — rouge 402.
 — soluble de Hahnemann 411.
 Mercurialine 696.
Mercurius cinereus Saunderei 390.
 Mésitylène 732.
 Métaborates 237.
 Métaoxyanthraquinone 799.
 Métaoxybenzol 749.
 Métantimoniate potassique 207.
 Métaoxyquinoline 893.
 Métapectine 559.
 Métarabine 557.
 Métarsénite potassique en solution 206.
 Mélasantoinines 1010.
 Méta-stannate sodique 177.
 Méta-tyrol 788.
 Métaux alcalino-terreux 259.
 Métaux alcalins 178.
 — nobles 413.
 Méthanal 660.
 Méthane 437.
 Méthémoglobine
 Méthylamine 696.
 Méthylaniline 735.
 Méthylarbutine 4023.
 Méthylbenzol 732.
 Méthylconicine 911.
 Méthylcrésol 752.
 Méthylène 433.
 Méthyléosine 804.
 Méthyléthyle 437.
 Méthyleugénol 782.
 Méthylglycocolle 587.
 Méthylglycoxyamidine 716.
 Méthylhydroquinone 1023.
 Méthylmorphine 931.
 Méthylauanylketone 533.
 Méthoxyquinizine 895.
 Méthoxyquinoline 893.
 Méthylpeltiérine 949.
 Méthylpyridine 887.
 Méthyltarconine 936.
 Méthylthéobromine 942.
 Méthylurée 944.
 Miargyrite 413.
 Miel 540.
 Miel escharotique 585.
 Millon (réactif de) 1034.
 Minderer (Esprit de) 375.
 Minium 569.
 Mirabilite 227.
 Moelle de bœuf 683.
 Molybdate ammoniac 363.
 Molybdène 361.
 Monochrométhane 469.
 Monobromure de camphre 839.
 Monochloréthane 468.
 Monochlorométhane 458.
 Monoiodéthane 469.
 Morphine 921.
 — constitution 925.
 — dosage 925.
 Mucilage d'althéa 558.
 — de Carageen 558.
 — — graines de lin 558.
 — — pépins de coings 558.
 Mucilage de Salep 558.
 Mucilages végétaux 558.
 Mucine 1038.
 Muscarine 690.
 Musc artificiel 822.
 Mycose 547.
 Myopsine 1042.
 Myosine 1039.
 Myricine 661.
 Myristicol 822.
 Myristine 668, 822.
 Myrosine 1037.
 Myrrhe 865.
 Myrrhol 865.
- N.**
- Naphtaline 794.
 Naphtalizarine 796.
 α -Naphtol 795.
 β -Naphtol 795.
 Naphtoquinone 796.
 Naphtylamine 795.
 Narcéine 936.
 Narcotine 934.
 Nataloine 1016.
 Nessler (réactif de) 401.
 Neurine 690.
 Nickel 303.
 Nickel (déterm. qual.) 303.
 Nickel (déterm. quant.) 304.
 Nickel (dosage en présence du cobalt) 307.
 Nickeline 303.
 Nickelocère 303.
 Nicotine 914.
 Nicotine (constitution) 913.
 Nicotine (dosage) 913.
 Nigrosine 803.
 Nitrate ammoniac 255.
 — argentique 420.
 — barytique 282.
 — bismuthique basique 148.
 — — neutre 146.
 — calcique 272.
 — cuivrique 379.
 — d'argent cristallisé 421.
 — — fondu 421.
 — — mitigé 423.
 — de brucine 981.
 — — cobalt 308.
 — — pilocarpine 947.
 — — pseudoaconitine 916.
 Nitrate de strychnine 978.
 — d'urée 714.
 — mercureux 409.
 — — ammoniacal 411.
 — — en solution 411.
 — mercurique 412.
 — — en solution 412.
 — nickelleux 305.
 — plombique 370.
 — potassique 203.
 — sodique 229.
 Nitre 203.
 — du Chili 229.
 Nitriles 705.
 Nitrite d'amyle 655.
 — potassique 203.
 Nitroamidure mercureux 411.
 Nitroantipyrine 897.
 Nitrobenzol 733.
 Nitrocelluloses 549.
 Nitrochloroforme 743.
 Nitrocodéine 932.
 Nitrogène 81.
 Nitroglycérine 656.
 α -Nitronaphtaline 795.
 Nitroprussiate sodique 710.
 Nitrosoconicine 909.
 Nitrosomorphine 924.
 Nitrostrychnine 976.
 Nonane 438.
 Nonylène 453.
 Nordhausen (acide sulfurique de) 79.
 Nucléine 1038.
- O.**
- Octane 438.
 Octylène 453.
 Oenanthol 679.
 Oenanthylène 453.
 Oenocyanane 486.
 Oenotannin 487.
 Oléfines 451.
 Oléomargarine 685.
 Oliban 864.
 Oligiste 322.
 Ombelliférone 793.
 Onguent égyptiac 585.
 Opale 171.
 Opianyle 938.
 Or 423.
 — déterm. qual. 425.
 — — quant. 426.
 Orcéine 1029.
 Orcine 751.
 Oreiline 1027.
 Orizabine 859.
 Orizabinal 859.
 Or mussif 177.
 Orpiment 420.
 Orseille 1030.

Orthodioxyanthraquinone 797.
 Orthodioxybenzol 748.
 Orthoxybenzaldéhyde 763.
 Orthoxyhydroéthylquinoline 892.
 Orthoxyhydrométhylquinoline 892.
 Orthoxyquinoline 891.
 Orthoxytétrahydroquinoline 891.
 Os de seiche 278.
 Ostéolite 275.
 Outremer 316.
 Oxalate ammonique 609.
 — d'urée 715.
 Oxalates potassiques 608.
 Oxindol 880.
 Oxyacides aromatiques 775.
 Oxycalanine 388.
 Oxychlorure d'antimoine 431.
 — de bismuth 446.
 — — fer en solution 340.
 Oxyinchonine 966.
 Oxyde aluminique 310.
 — antimonieux 132.
 — antimonique 434.
 — argentique 449.
 — azoteux 98.
 — azotique 99.
 — barytique 281.
 — bismutheux 446.
 — bismuthique 446.
 — blanc d'antimoine 207.
 — cadmique 302.
 — calcique 264.
 — chromeux 347.
 — chromique 317.
 — chromoso-chromique 348.
 — cuivreux 375.
 — cuivrique 376.
 — cuivrique (per) 375.
 — d'antimoine 432.
 — de baryum (per) 282.
 — — carbone 458.
 — — determ. qual. 459.
 — — cuivre (sous) 375.
 — — plomb 367.
 — — — (per) 369.
 — — — (sesqui) 369.
 — — — (sous) 367.
 — — zinc 295.
 — — zinc préparé par voie humide 296.
 — d'iode I²⁰ 38.
 — d'iode I³⁰ 38.
 — ferrique rouge 337.
 — ferroso-ferrique 342.
 — magnésique 283.
 — manganoux 354.
 — manganique 334.
 — manganoso-manganique 354.

Oxyde mercurieux 401.
 — mercurique 402.
 — — jaune 404.
 — — préparé par voie humide 404.
 — — — — — sèche 402.
 — méesitylique 532.
 — nickeleux 305.
 — nickeliq. 305.
 — plomboso-plombique 369.
 — potassique 190.
 — puce de plomb 369.
 — rouge de mercure 402.
 Oxydes de cuivre 375.
 — de manganèse 334.
 — — plomb 367.
 — — ferriques 337.
 Oxyde stanneux 476.
 — stannique 476.
 — zincique du commerce 295.
 — — pur 296.
 Oxydimorphine 924.
 Oxygène 4.
 Oxyhémoglobine 1048.
 Oxymorphine 938.
 Oxyquinolines 890.
 Oxytétraldine 888.
 Oxytoluyltropoléine 985.
 Ozokérine 447.
 Ozokérite 447.
 Ozone 7.

P.

Palmitate de cétyle 661.
 — — mélissyle 661.
 Pancréatine 4042.
 Papaine 1039.
 Papayérine 934.
 Papayotine 4039.
 Papier de gutta-percha 871.
 Paracyanogène 697.
 Paracymol 732.
 Paradioxyanthraquinone 799.
 Paradioxybenzol 750.
 Paradiscétine 4023.
 Paraffine 443.
 — liquide 443.
 Paraffines 455.
 Paraffine solide 444.
 Paraglobuline 4038.
 Paraldehyde 520.
 Paraleucaniline 802.
 Paraménispermine 919.
 Paraméthoxyquinoline 893.
 Paraméthylpropylbenzol 732.
 Paramyline 536.
 Paraoxyquinoline 893.
 Parapeptine 539.
 Parapeptone 4037.
 Parajuanisol 893.
 Pararosanine 801.

Parasulfophénate calcique 745.
 — — de zinc 745.
 Paricine 969.
 Parigénine 1025.
 Parvoline 885.
 Paytamine 974.
 Paytine 974.
 Pectine 539.
 Pectose 539.
 Péfargylène 453.
 Pelletière 950.
 Pélosine 920.
 Pentachloréthane 467.
 Pentachlorure de phosphore 405.
 Pentadécane 438.
 Pentane 438.
 Pentanitrodicellulose 549.
 Pentasulfure d'antimoine 140.
 — d'arsenic 421.
 Pentoxyde d'antimoine 134.
 Pentylène 434.
 Péonine 803.
 Pepsine 4040.
 — extractive 4042.
 — médicinale 4042.
 — végétale 4039.
 Peptone carné 4044.
 — de Sanders 1044.
 — ferré 4044.
 — mercuriel 1044.
 Peptones 4043.
 Perchlorure de fer 333.
 Permanganate potassique 360.
 Peroxyde d'azote 99.
 — de baryum 282.
 — de manganèse 355.
 — d'iode 58.
 — potassique 490.
 Persio 1030.
 Péralite 244.
 Pétrole 438.
 — d'Amérique 439.
 — de Bakou 448.
 — d'éclairage 442.
 — de Galicie 448.
 — — Hanovre 448.
 — — la mer Caspienne 448.
 — — Rangon 448.
 Pétrolène 869.
 Pétroles du Caucase 448.
 — — centre du Caucase 448.
 Phénanthrène 801.
 Phénates 741.
 Phénate sodique (solution) 741.
 Phénol 738.
 — brut 741.
 — determ. qual. 740.
 — quant. 740.
 Phénolptaléine 804.

- Phénols 737.
 — biatomiques 748.
 — monocatomiques 737.
 — triatomiques 735.
 Phénylacroléine 789.
 Phénylamine 734.
 Phénylates 741.
 Phénylbenzol 793.
 Phénylbutylène 794.
 Phénylglycolytropéine 985.
 Phénylhydrazine 736.
 Phénylpropionitrile 811.
 Phillipsite 374.
 Phlobaphène 875.
 Phloroglucine 756.
 Philorol 731.
 Phorone 532.
 Phosphamine 404.
 Phosphate ammoniac 255.
 — calcique bibasique 273.
 — — monobasique 273.
 — — tribasique 274.
 — de fer soluble 330.
 — ferreux 347.
 — ferrique 348.
 — mercurieux 413.
 — mercurique 413.
 Phosphates ammoniacs 255.
 — calciques 273.
 Phosphate sodico-ammoniac 234.
 — sodique bibasique 232.
 — — monobasique 232.
 — — tribasique 231.
 Phosphates potassiques 206.
 Phosphate zincique 300.
 Phosphore 400.
 — amorphe 402.
 — déterm. qual. 403.
 — incolore 404.
 — métallique 402.
 — octaédrique 401.
 — ordinaire 401.
 — rhomboédrique 402.
 — rouge 402.
 Phosphorite 274.
 Phosphure de zinc 297.
 Phtaléines 804.
 Phycite 509.
 Physostigmine 947.
 Picene 801.
 Picoline 887.
 Pieraconitine 918.
 Pieraconine 918.
 Picroérythrine 1029.
 Picropodophylline 860.
 Picroscélrotine 4000.
 Picrotine 4004.
 Picrotoxine 4004.
 Picrotoxine 4005.
 Pierre divine 379.
 Pierre infernale 421.
 Pilocarpine 946.
 Pinite 512.
 Pipéridine 991.
 Pipérine 990.
 Pipéronal 991.
 Pitayne 964.
 Plasma sanguin 4047.
 Platine 427.
 — déterm. qual. 429.
 — — quant. 429.
 Plâtre 271.
 Plomb 362.
 — déterm. qual. 364.
 — — quant. 363.
 Plombagine 435.
 Podophylline 860.
 Podophylloquercitine 860.
 Podophyllotoxine 860.
 Pohl (appareil de) 67.
 Poix de Bourgogne 845.
 — navale 753.
 — noire 753.
 Polybasite 443.
 Polychroite 4023.
 Polyhalite 202.
 Polyterpène 812.
 Pommade citrine 442.
 — de nitrate mercurique 442.
 — — mercurielle double 383.
 — — simple 384.
 Populine 1023.
 Potasse 208.
 — à l'alcool 493.
 — caustique 191.
 — caustique Equide 492.
 — fondue 493.
 — préparée 241.
 Potassium 478.
 — déterm. qual. 479.
 — — quant. 480.
 — (séparation du sodium) 219.
 Poudre d'Algaroth 131.
 Précipité blanc fusible 396.
 — — infusible 395.
 Propeptone 4043.
 Propylamine 697.
 Propylène 454.
 Protogone 690.
 Protéides 4038.
 Protoiodure de mercure 397.
 Protopine 938.
 Protosulfure de carbone 462.
 Protoxyde d'azote 98.
 Proustite 443.
 Prussiate jaune de potassium 706.
 — — — — — 708.
 Pseudoaconitine 915.
 Pseudoindoxyle 884.
 Pseudoisatine 884.
 Pseudojervine 996.
 Pseudomorphine 938.
 Pseudopelletière 949.
 Ptomaines 1001.
 Ptyaline 1043.
 Punicine 950.
 Purpurine 799.
 Purpuroxanthine 799.
 Pyrargyrite 413.
 Pyrene 804.
 Pyridine 885.
 Pyroborates 237.
 Pyroborate sodique 237.
 Pyrocatechine 748.
 Pyrocolle 878, 4050.
 Pyrogallol 755.
 Pyrogallolphtaléine 804.
 Pyrogaycine 857.
 Pyrolusite 353.
 Pyrophosphate acide de sodium 231.
 — ferricosodique 349.
 — ferrique 348.
 — — citroammoniacal 651.
 — neutre de sodium 234.
 Pyrrol 877.
 Pyroxène 474.
 Pyroxyline 549.
 Pyruvine 852.
- Q.**
- Quartz 171.
 Quassin 4006.
 Québrachamine 974.
 Québrachine 974.
 Quercétine 4023.
 Quercite 511.
 Quercitrin 4023.
 Quinamine 969.
 Quinidine 954.
 Quinidine 964.
 α -Quinidine 967.
 β -Quinidine 964.
 Quinine 953.
 β -Quinine 964.
 Quinicéline 953.
 Quinizarine 799.
 Quinidine 895.
 Quinoline 970.
 — cristallisée 961.
 Quinoléine 889.
 Quinolone 889.
 Quinone 751.
 Quinofine 964.
 Quinovine 4022.
 Quinquina (alcaloïdes du) 950.
 Quinésulfure de sodium en solution 224.
- R.**
- Rabel (eau de) 653.
 Ratanhine 940.
 Réactif de Barfoed 536.
 — — — — — Bohlig 11.

- Réactif de Froehde 906.
 — d'Erdmann 906.
 — de Jorissen 906.
 — — Knapp 539.
 Réactif de Mayer 903.
 — — Millon 1034.
 — — Nessler 401.
 — — Sachsse 401.
 Réactifs généraux des alcaloïdes 902.
 Réaction de Bettendorf 36.
 Réalgar 420.
 Résinates 842.
 Résine acaroïde 856.
 — Anime 848.
 — d'aldéhyde 518.
 — Dammar 847.
 — de benjoin 854.
 — — Botany-bay 856.
 — — gayac 856.
 β -Résine de gayac 856.
 — de pin 845.
 — — jalap 857.
 — — podophyllum 860.
 — — scammonée 859.
 — — thapsia 860.
 — Élemi 857.
 — fossile 868.
 Résinécine 846.
 Résine laque 848.
 — mastic 847.
 Résines 840.
 Résorcine 749.
 Résorcine-phtaléine 804.
 Rétène 804.
 Rétinol 846.
 Rhéadine 938.
 Rhéine 799.
 Rhigolène 440.
 Rhodanure potassique 710.
 Rhodhalose 305.
 Rhum 485.
 Ricinoléine 679.
 Ricinoléine 679.
 Rocou 1027.
 Rosaniline 804.
 Rouge de Bordeaux 804.
 — — cachou 874.
 — — carmin 1031.
 — — Kino 873.
 — d'indigo 884.
 Roussin (cristaux de) 912.
 Rubidine 885.
 Rubijervine 996.
 Ruticoccine 1031.
 Rumicine 799.
 Rutiline 1024.
 Rutine 1020.
- S.**
- Sabadilline 996.
 Sabatrine 996.
- Saccharate calcique 265.
 — de fer 341.
 — — — et de sodium 341.
 Saccharose 544.
 Saccharose déterm. quant. 545.
 Sachsse (réactif de) 401.
 Safran de Mars apéritif 337.
 — — — astringent 337.
 — des métaux 442.
 Safranine 803.
 Safrène 831.
 Sagapenum 864.
 Salicine 1024.
 Salicylate ammonique 779.
 — d'atropine 985.
 — de caféine 946.
 — — cinchonidine 969.
 — — physostigmine 948.
 — — quinine 962.
 — — quinoline 890.
 — lithique 246.
 — méthylique 780.
 — sodique 778.
 — zincique 779.
 Saligénine 758.
 Salirétine 1024.
 Salpêtre 203.
 — sodique 229.
 Salviol 831.
 Sandarach 420.
 Sandaraque 847.
 Sang 1047.
 — des mammifères 1047.
 — (globules du) 1047.
 Sang-dragon 856.
 Sanguinarine 939.
 Santoninate lithique 1010.
 — mercureux 1010.
 — sodique 1010.
 Santonine 1008.
 Sapogénine 1020.
 Saponine 1019.
 Sarcosine 587.
 Savons 598.
 — durs 599.
 — médicinal 602.
 — mous 599.
 — noirs 599.
 — résineux 842.
 — transparents 600.
 — verts 599.
 Scammonée (résine) 859.
 — (gomme résine) 861.
 Scatol 879.
 Scillaïne 1025.
 Scélérythrine 999.
 Scélérocrystalline 999.
 Scélérodine 999.
 Scéléromucine 999.
 Scéléroxanthine 999.
 Sel ammoniac 247.
 — arsenical de Macquer 207.
 — de Bontigny 401.
- Sel de Carisbad 229.
 — — cuisine 220.
 — — Glauber 227.
 — — la Rochelle 637.
 — — Schlippe 235.
 — — Seignette 637.
 — — soude 239.
 — — sucre 606.
 — d'oseille 609.
 — gemme 220.
 — marin 220.
 — ordinaire 220.
 Sels anglais 259.
 — de chrome 320.
 Sel volatil de corne de cerf 259.
 Sepsine 1001.
 Sérécine 588, 1050.
 Série grasse (généralités) 433.
 Sérine 588.
 Sesquioxyde de soufre 69.
 Sherwood oil 440.
 Sidéochrome 316.
 Sidérose 322.
 Silicate magnésique 290.
 Silicates d'alumine 315.
 — (dosage) 472.
 — potassiques 217.
 Silice (déterm. qual.) 172.
 — (— quant.) 172.
 Silicium 470.
 — amorphe 470.
 — cristallisé 470.
 — graphitoïde 470.
 Sinalbine 1019.
 Sinapine 939.
 Sirop d'hypophosphite calcique 273.
 — d'iode ferreux 336.
 Smaltine 305.
 Smilacine 1025.
 Socaloine 1016.
 Sodium 218.
 — déterm. qual. 218.
 — — quant. 219.
 — (séparation du potassium) 249.
 Solanidine 988.
 Solanine 988.
 Sorbine 540.
 Sorbite 544.
 Soude 239.
 — artificielle 239.
 — des varechs 239.
 — naturelle 239.
 Soufre 60.
 — déterm. qual. 65.
 — — quant. 66.
 — doré d'antimoine 140.
 — en canons 62.
 — (fleurs de) 62.
 — précipité 63.
 — (sesquioxyde de) 69.
 Sous-chlorure de bismuth 146.

- Spaniolithmine 1030.
 Spartéine 913.
 Spectre d'absorption 169.
 Spectroscope 169.
 Sperkise 343.
 Spongine 1030.
 Stannine 174.
 Staphisagrine 949.
 Stéapsine 1042.
 Stéarate cétylique 661.
 — de mélissyle 661.
 Stéarine 266.
 Stéaroptène 806.
 Stéphanite 413.
 Stéthal 660.
 Stibamine 128.
 Stibine 135.
 Storéine 850.
 Stroma 4048.
 Strychnine 975.
 Styracine 794.
 Styrax dépuré 851.
 — liquide 850.
 Styrol 788.
 Styrene 789.
 Sublimé corrosif 392.
 Substance fibrinogène 1038.
 — fibrinoplastique 1038.
 Substances albuminoïdes 1032.
 — protéiques 1032.
 Succin 868.
 Succinate ammonique empyreumatique liquide 642.
 Succinin 868.
 Sucrate calcique 265.
 Sucre 541.
 — candi 543.
 — cristallisé 543.
 — de canne 541.
 — — fruits 539.
 — — lait 545.
 — — — déterm. quant. 546.
 — d'orge 543.
 — interverti 540.
 — raffiné 543.
 Sulfantimonique sodique 235.
 Sulfate acide de cinchonidine 968.
 — — de cinchonine 967.
 — — — potassium 201.
 — — — quinine 960.
 — — — strychnine 978.
 — alumino-potassique 312.
 — aluminique 312.
 — ammonique 234.
 — argentique 420.
 — barytique 282.
 — cadmique 302.
 — calcique 274.
 — cuivrique 377.
 Sulfate cuivrique ammoniacal 379.
 — — du commerce 377.
 — — pur 377.
 — d'atropine 984.
 — de brucine 984.
 — — caféine 493.
 — — cinchonidine 968.
 — — diazobenzol 735.
 — — morphine 929.
 — — pelletiérine 930.
 — — quinine 957.
 — — quinoïdine 971.
 — — strychnine 977.
 — — thalline 894.
 — — ferreux 343.
 — — cristallisé pur 344.
 — — desséché 346.
 — — du commerce 344.
 — — précipité par l'alcool 346.
 — — pur 343.
 — — ferrico-ammonique 347.
 — — ferrique en solution 346.
 — — ferroso-ammonique 346.
 — — magnésique 286.
 — — sec 288.
 — — manganoux 357.
 — — mercurique 409.
 — — basique 409.
 — neutre de cinchonine 967.
 — — de quinidine 964.
 — — — quinine 957.
 — — nickelleux 305.
 — — potassique 202.
 — — sodique 227.
 — — desséché 229.
 — — zincique 298.
 Sulfohydrate ammonique 254.
 — calcique 267.
 — potassique 196.
 — sodique 224.
 Sulfide carbonique 162.
 — hydrique 66.
 Sulfite acide de sodium 227.
 — calcique 271.
 Sulfites (déterm. qual) 71.
 Sulfite sodique 227.
 Sulfocyanate potassique 710.
 Sulfocyanure potassique 710.
 Sulfo-ichthyolates 451.
 Sulfophénate de quinine 963.
 — zincique 745.
 Sulfure ammonique 253.
 — antimonique 140.
 — (bi) de fer 343.
 — C^s S² 462.
 — calcique 266.
 — de carbone 162.
 — — chaux 267.
 — — — liquide 267.
 — — potasse impur 196.
 Sulfure de potasse pour l'usage externe 197.
 — — — pour l'usage interne 197.
 — de soude liquide 224.
 — diallylique 692.
 — ferreux 343.
 — — précipité 343.
 Sulfure ferrique 343.
 — mercurique noir 408.
 — — rouge 406.
 — noir d'antimoine 135.
 — — — lévigné 136.
 — — potassique (mono-) 196.
 Sulfures calciques 266.
 — de fer 343.
 Sulfure sodique (mono-) 224.
 Sulfures potassiques 196.
 Sulfure stanneux 177.
 — stannique 177.
 Sylvine 180.
 Synanthrose 347.
 Synaptase 1039.
 Syntonine 1033, 1037.
- ## T.
- Tachhydrite 260.
 Tampicine 839.
 Tanacétine 1007.
 Tannate de cannabine 992.
 — de cinchonidine 969.
 — — pelletiérine 950.
 — — quinidine 965.
 — — quinine 963.
 — — plombique 787.
 — — pulvériforme 787.
 — — zincique 786.
 Tannin 783.
 — pathologique 876.
 — physiologique 876.
 Tartrate acide de potassium 632.
 — borico-potassique 642.
 — borico-sodico-potassique 642.
 — — de cinchonidine 969.
 — — potassium et d'antimoine 639.
 — — potassium et d'antimonyle 639.
 — — potassium et d'antimonyle (caractères) 640.
 — — quinine 890.
 — — thalline 894.
 — ferrico-potassique 638.
 — ferroso-potassique 638.
 — neutre de potassium 636.
 Tartrates 632.
 Tartrate sodico-potassique 637.

Tartrate sodique 636.	Toluol 732.	Urine 719.
Tartre brut 633.	Tourbe 157.	— analyse qual. 749.
— sibié 639.	Tournesol 1030.	— — quant. 207.
Taurine 1052.	Tragacanthine 558.	— (sédiments) 725.
Teichmann (cristaux de) 1048	Traumatine 871.	
Teinture de fer de Boerhaave 580.	Tréhalose 547.	V.
— — mars tartarisé, 638.	Triamidophénol 743.	Valèrene 454.
— — tartrate ferroso-potassique 638.	Triamylène 453.	Valérianate bismutique 594.
— d'iode décolorée 54.	Tribromacétaldéhyde 525.	— d'atropine 985.
Térébène 814.	Tribrom-méthane 464.	— de caféine 946.
Térébenthine 813.	Tribromophénol 739.	— de quinine 961.
Térébenthine 842.	Tributyryne 665.	— zincique 593.
Térébenthine au citron 845.	Trichloracétaldéhyde 521.	Valérylène 437.
— commune 842.	α -Trichloréthane 467.	Vatylene 458.
— cuite 843.	β -Trichloréthane 467.	Vanilline 764.
— de Briançon 843.	Trichlorméthane 459.	Vaseline 446.
— — Canada 844.	Trichlorure d'antimoine 128.	Vauquelinite 316.
— — copahu 848.	— de formyle 459.	Vératralbine 996.
— — garjun 850.	— — phosphore 105.	Vératridine 996.
— — méléze 843.	Triécane 438.	Vératrine 994.
— — Strasbourg 844	Triélaïne 673.	— cristallisée 995.
— — Venise 843.	Triéthylrosaniline 802.	— soluble 996.
Téropiamon 935.	Tri-iodméthane 464.	Vératrylacoine 945.
Terpenes 811, 812.	Trilaurine 663.	Verdet bleu 384.
Terpilène 844.	Triméthylamine 696.	— cristallisé 584.
Terpine 845.	Triméthylglycolle 587.	— de Suède 585.
Terre de Sicile 316.	Triméthylxanthine 942.	— français 584.
— d'Ombre 316.	Trinitrocellulose 549.	— vert 585.
— du Japon 874.	Trinitrocellulose 549.	Verre d'antimoine 142.
Tétrabromo fluorescéine 804.	Trinitrophénol 742.	— de borax 238
α -Tétrachloréthane 467.	Trinitroresorcine 750.	— soluble de Fuchs 218.
β -Tétrachloréthane 467.	Trioléine 694.	Vermillon 406.
Tétrachlorométhane 463.	Trioxanthraquinone 799.	Vert d'aldéhyde 802.
Tétrachlorure de carbone 463.	Trioxyde d'antimoine 132.	— de Hofmann 802.
Tétradécane 438.	Tripalmitine 666.	— — lumière 802.
Tétrahydroparaméthoxyquinoline 894.	Triphane 244.	— — malachite 802.
Tétrahydroquinoline 891.	Triphénylrosaniline 802.	— — méthyle 802.
Tétraméthylalloxanthine 943.	Triphylline 244.	— — Schwefinurth 585.
Tétratérebenthine 843.	Tristéarine 666.	— d'iode 802.
Thalléioquine 954.	Trisulfure d'antimoine amorphe 137.	— d'usébe 802.
Thalline 894.	— d'arsenic 120.	— Victoria 802.
Thapsia (résine de) 860.	— rouge d'antimoine 137.	Vésuvine 803.
Thébaïne 933.	Tropéolines 803.	Vicine 949.
Thébaïne 933.	Tropidine 984.	Vin 485.
Thébéine 933.	Tropilène 984.	Vinaigre 569.
Théine 942.	Tropine 983.	— de bois impur 568.
Thénardite 227.	Trypsine 1042	Vincétoxine 1023.
Théobromine 940.	Tube de Hager 41.	Violet de méthyle 802.
Thioalanine 588.	Tunicine 548.	Viridine 885.
Thioalcools 512.	Turbith minéral 409.	Vitelline 1038.
Thiocyanate potassique 710.	Turpéthine 860.	Vitriol blanc 298.
Thiosinamine 742.	Tutie 300.	— bleu 377.
Thiosulfate sodique 226.	Tyrosine 781.	— de zinc 298.
Thio-urée 712.		— vert 343.
Thridace 867.	U.	Vomicine 979.
Thymol 746.	Ulmine 544.	Vulcanite 870.
Thymoquinone 747.	Undécane 438.	
Tinkal 237.	Urée 713.	W.
Tolène 853.	— (caractères) 744.	Weiler (amer de) 742.
Toluidine 735.	Uréthanes 713.	Whisky 485.