



A. Haller & P. Th. Muller

Traité élémentaire de Chimie

Chimie organique

GEORGES CARRÉ & C. NAUD
Éditeurs

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE
DE CHIMIE
—
CHIMIE ORGANIQUE

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE
DE
CHIMIE

A L'USAGE DES CANDIDATS AU CERTIFICAT D'APTITUDE
DES SCIENCES PHYSIQUES, CHIMIQUES ET NATURELLES ET DES CANDIDATS
AUX BACCALAURÉATS SCIENTIFIQUES

CHIMIE ORGANIQUE

PAR

A. HALLER

CORRESPONDANT DE L'INSTITUT
DIRECTEUR DE L'INSTITUT CHIMIQUE
DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

P.-Th. MULLER

MAITRE DE CONFÉRENCES
A L'INSTITUT CHIMIQUE
DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

GEORGES CARRÉ ET C. NAUD

ÉDITEURS
3, RUE RACINE, PARIS

—
1896

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE

DE CHIMIE

CHIMIE ORGANIQUE

La chimie organique s'occupe des composés du *carbone* ; ces composés sont si nombreux et d'une telle importance que leur étude à part s'est imposée depuis longtemps. Les dérivés du carbone ne se distinguent, du reste, aucunement des autres corps, et les mêmes méthodes générales s'appliquent à l'étude de l'ensemble de la chimie.

Jusque vers le milieu du siècle, on croyait que seule la nature, avec des moyens spéciaux, était capable de produire des corps organiques, tels que l'acide acétique, l'acide tartrique, l'urée, le glucose. Nous verrons que la chimie actuelle est parvenue à faire la *synthèse* d'un grand nombre de composés naturels, c'est-à-dire à les produire de toutes pièces en partant des éléments.

Il ne faut pas confondre les combinaisons *organiques* avec les corps *organisés*, tels que la peau, les muscles, la feuille, le bois, dont l'étude fait l'objet de la chimie physiologique ou biologique.

Les corps organiques ne renferment souvent que du carbone et de l'hydrogène, tels sont les carbures d'hydrogène (pétrole,

benzine); un très grand nombre renferment trois éléments, carbone, hydrogène, oxygène (alcool, acide acétique), ou carbone, hydrogène, azote (aniline, acide cyanhydrique); enfin, il y a des corps quaternaires contenant du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote (urée, indigo). On a également introduit dans les molécules organiques un grand nombre d'éléments minéraux, par exemple les halogènes. le soufre, le phosphore.

RECHERCHE ET DOSAGE DES PRINCIPAUX ÉLÉMENTS QUI CONSTITUENT LES CORPS ORGANIQUES

I. — Carbone et hydrogène

On reconnaît presque toujours la présence du carbone en chauffant la substance à l'abri de l'air; elle noircit et charbonne. On dose simultanément le carbone et l'hydrogène par une *combustion*. La substance pesée est mélangée avec de

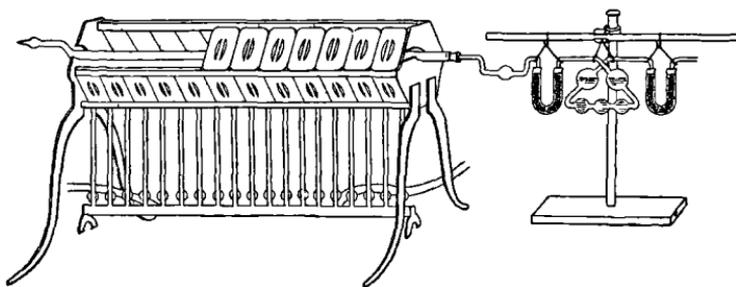


FIG. 1. — Dosage du carbone et de l'hydrogène.

l'oxyde de cuivre ou du chromate de plomb; on la chauffe dans des tubes de verre peu fusible, sur une grille à gaz (*fig. 1*). Le carbone forme du gaz carbonique, CO_2 ; l'hydrogène, de la vapeur d'eau H_2O . Au sortir du tube à combus-

tion, ces gaz traversent d'abord un tube en **U** renfermant de la ponce imprégnée de H^2SO^4 qui retient la vapeur d'eau, puis un tube à boules de Liebig contenant une solution concentrée de potasse qui absorbe CO^2 , enfin, un petit tube en **U**, dans lequel on a mis des fragments de potasse solide et des grains de chaux sodée ; ce petit tube arrête la vapeur d'eau qui a pu s'échapper du tube à solution potassique. L'augmentation du poids du tube à H^2SO^4 donne l'eau produite par la combustion et, par conséquent (en divisant par 9), l'hydrogène de la substance ; l'augmentation de poids du tube de Liebig et du petit tube final est égale au poids de CO^2 dégagé ; on en déduit le carbone de la substance.

II. — Azote

En chauffant les substances organiques azotées dans un

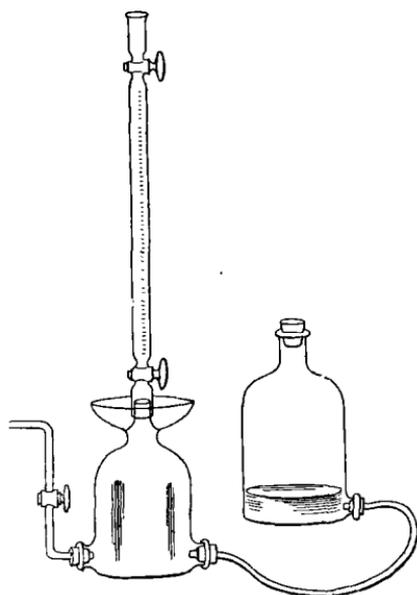


FIG. 2. — Dosage de l'azote en volume.

petit tube avec un fragment de sodium et un peu de carbonate de soude, on produit du cyanure de sodium ; on reprend par un peu d'eau, on filtre, on ajoute une solution de sulfate ferreux (formation de ferrocyanure), puis $FeCl^3$ et HCl ; un précipité de bleu de Prusse ou une coloration vert bleuâtre indique la présence de l'azote. On dose l'azote :

1° Par la méthode générale de Dumas.

— La substance est brûlée par de l'oxyde de cuivre dans un tube préalable-

ment purgé d'air au moyen d'un courant de CO^2 ; on recueille l'azote dans un tube gradué rempli d'une solution de potasse (*fig. 2*) ; de son volume on déduit son poids. La partie antérieure du tube à combustion est garnie d'un rouleau de toile de cuivre métallique destiné à décomposer les oxydes de l'azote (vapeurs nitreuses) qui se forment souvent quand on brûle une substance azotée.

2° Par la méthode de Will et Varrentrapp. — L'azote de la plupart des substances organiques azotées (sauf les composés nitrés) est converti en gaz ammoniac quand on chauffe ces substances avec de la chaux sodée. On recueille l'ammoniac dans H^2SO^4 titré ; la perte de titre correspondant au poids de AzH^3 , on en déduit celui de l'azote de la substance.

3° Par la méthode de Kjeldahl. — On chauffe la substance avec de l'acide sulfurique concentré jusqu'à dissolution complète, en présence d'un peu d'oxyde de mercure ; dans ces conditions, l'azote d'un grand nombre de corps organiques (en particulier celui des corps organisés) passe à l'état de sulfate d'ammoniac. On étend d'eau, on ajoute de la soude et on chauffe, pour dégager le gaz ammoniac, que l'on reçoit dans de l'acide titré.

III. — Halogènes, soufre et phosphore

Les substances organiques qui renferment des halogènes brûlent ordinairement avec une flamme bordée de vert. Si on calcine la matière avec de la chaux vive pure, l'halogène se combine au calcium ; en reprenant par de l'acide nitrique étendu, puis filtrant, on peut précipiter la liqueur par le nitrate d'argent. C'est là aussi une méthode de dosage.

On reconnaît le soufre et le phosphore en oxydant la matière par l'acide nitrique ; on neutralise ensuite par

Na^2CO^3 , on filtre et on recherche la présence de H^2SO^4 ou de H^3PO^4 dans la liqueur filtrée.

Les halogènes, aussi bien que le soufre et le phosphore, peuvent se doser par la méthode générale de *Carius*. On pèse la substance dans un petit tube de verre, puis on introduit le tout avec de l'acide nitrique concentré (et un peu de nitrate d'argent quand il s'agit de doser des halogènes) dans un tube en verre vert qui est ensuite fermé au chalumeau (*tube scellé*). On chauffe pendant quelques heures à 150-250°.

Les halogènes donnent des sels d'argent *insolubles* et sont dosés sous cette forme. Le soufre et le phosphore, transformés en acides sulfurique et phosphorique, sont dosés dans le liquide à l'état de sulfate de baryte et de pyrophosphate de magnésie.

Nous avons vu, au début de la *Chimie minérale*, comment on détermine les formules moléculaires (p. 16 et 17). Les règles générales que nous avons indiquées s'appliquent évidemment aux corps organiques; mais ici nous rencontrons souvent un fait qui est assez rare en chimie minérale: la grande majorité des corps minéraux ont des formules *moléculaires* simples, qu'on ne peut diviser par aucun facteur entier; exemple H^2O , HBr , SnCl^4 ...; un petit nombre de substances seulement possèdent une formule moléculaire plus complexe, multiple de la formule *brute*, c'est-à-dire de la formule la plus simple qui exprime les résultats fournis par l'analyse pondérale; nous citerons H^2O^2 , As^4O^6 , Cu^2Cl^2 , et les formules moléculaires de la plupart des métalloïdes libres H^2 , Cl^2 , O^2 , Az^2 , P^4 .

En chimie organique, au contraire, beaucoup de composés ont des formules moléculaires doubles, triples,... sextuples,... de la formule brute. Des corps entièrement dissemblables

peuvent répondre à la même formule brute : ainsi, le gaz acétylène et la benzine sont représentés tous deux par la formule brute CH , les formules moléculaires étant respectivement C^2H^2 et C^6H^6 .

Ces corps, tels que l'acétylène et la benzine, qui dérivent de la même formule brute, sont des *polymères*.

Il existe aussi un grand nombre de composés qui, non seulement possèdent la même formule brute, mais encore la même formule moléculaire et qui cependant sont différents ; ces corps sont des *isomères* ; ainsi, à la formule moléculaire $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ répondent l'acide acétique et le formiate de méthyle ; le premier est un acide, qui se combine aux bases pour former des sels ; le second est un corps neutre que les bases décomposent en alcool méthylique (esprit-de-bois) et acide formique (combiné à la base).

On se rend compte de l'isomérisie en supposant que, dans la molécule, les atomes — de même espèce et en nombre égal — sont groupés dans un ordre différent.

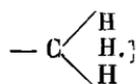
En chimie organique, la notion de *valence* est de la plus haute importance ; nous avons déjà vu quelle facilité elle introduit dans l'étude de la chimie minérale, tout en mettant en garde contre une trop grande généralisation. Avec les corps organiques, on a affaire principalement au carbone et à l'oxygène, qui, dans l'immense majorité des cas, ont respectivement une valence fixe égale à 4 et 2, les halogènes étant monovalents, et l'azote tri et pentavalent.

C'est en tenant compte de la valence de ces éléments que l'on est arrivé à construire les FORMULES de STRUCTURE ou de CONSTITUTION, qui résument pour ainsi dire l'histoire de chaque corps. Nous allons en donner un exemple :

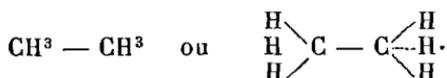
Si l'on traite le méthane monoïodé (iodure de méthyle) CH^3I en solution dans l'éther par du sodium, il se dégage un gaz dont la formule brute est $\text{CH}^3 = 15$:



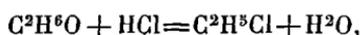
Nous voyons dans la formule CH^3 une valence libre



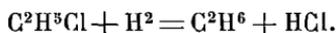
Aussi est-il probable que ce n'est pas là la vraie formule moléculaire du produit. La densité de vapeur conduit, en effet, à une molécule double $\text{C}^2\text{H}^6 = 30$. Le groupement CH^3 (*méthyle*) que le sodium tend à mettre en liberté est donc un simple *radical monovalent*, non susceptible d'existence, qui se soude à lui-même pour donner la combinaison C^2H^6 , l'éthane, que nous écrirons d'après cela :



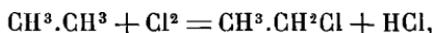
L'éthane peut aussi être préparé en partant de l'alcool $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$; par addition de HCl , il se forme le chlorure d'éthyle :



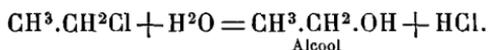
et par l'hydrogène naissant :



Réciproquement, le chlorure d'éthyle peut s'obtenir par chloration directe de l'éthane :



et en chauffant ce chlorure avec de l'eau sous pression on obtient l'alcool :



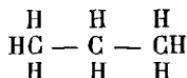
On peut donc dire que l'atome de chlore du chlorure d'éthyle a été remplacé par le groupement ou radical OH (oxydrile)

ou hydroxyle). La formule de constitution de l'alcool sera donc $\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{OH}$; elle nous indique les rapports de ce corps et de l'éthane $\text{CH}^3.\text{CH}^3$. — Nous en déduisons aussi que l'un des atomes d'hydrogène, celui de OH, ne joue pas, dans la molécule, le même rôle que les autres. On peut le remplacer par un métal, par exemple en traitant l'alcool par le sodium. Il s'en va en même temps que l'oxygène voisin par l'action de HCl, tandis que les cinq autres atomes d'hydrogène restent intacts.

On a fixé par des procédés analogues, plus ou moins compliqués, la constitution de la plupart des composés organiques, et il est commode, en général, de représenter toujours les corps organiques par leur formule de constitution plus ou moins développée ; ainsi nous écrirons l'alcool $\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{OH}$ ou $\text{C}^2\text{H}^5.\text{OH}$, très rarement $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}$.

Le gaz oxyde de méthyle, ou éther méthylique, est une substance de même formule moléculaire que l'alcool ; sa formule de constitution est $\text{CH}^3.\text{O}.\text{CH}^3$, différente de celle de l'alcool.

Outre la tétravalence de l'atome de carbone, il faut signaler la facilité avec laquelle les atomes de cet élément s'enchaînent les uns aux autres ; nous citons plus haut l'éthane $\text{CH}^3.\text{CH}^3$ formé par 2 atomes ; nous avons de même le propane :



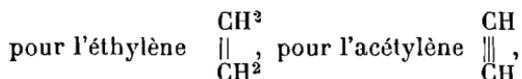
ou $\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CH}^3$, le butane $\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^3$, le pentane $\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^3$

Une pareille série où chaque terme diffère du suivant et du précédent par le groupement CH^2 est une SÉRIE HOMOLOGUE. Nous en rencontrerons un grand nombre dans la suite.

Les corps dont nous venons de parler renferment autant d'atomes d'hydrogène que les quatre valences du carbone le permettent, ce sont des COMPOSÉS SATURÉS. Leur premier terme

est le méthane CH_4 , dont on peut faire dériver tous les autres. Leur formule générale est $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$.

Il existe d'autres carbures renfermant moins d'hydrogène que les précédents et qui sont dits *non saturés* ; ces carbures forment également des séries ; par exemple celle de l'éthylène C^2H^4 ... C^nH^{2n} , — de l'acétylène, C^2H^2 ... $\text{C}^n\text{H}^{2n-2}$. — Pour expliquer, dans ce cas, l'enchaînement des atomes, on admet des *liaisons doubles* ou *triples* entre les atomes de carbone eux-mêmes, par exemple :



si bien que la somme totale des valences (saturées ou non saturées) de chaque atome de carbone est toujours égale à 4.

Tous ces carbures constituent des molécules à *chaîne ouverte*.

Il y a des séries d'autres carbures d'hydrogène dérivant principalement de la benzine, dans lesquels on admet que la chaîne des atomes de carbone est *fermée* ou cyclique, les deux extrémités se rejoignant et se soudant.

Nous partagerons les corps organiques en deux classes principales, celle des composés méthaniques à chaîne ouverte, appelée aussi série *grasse*, ou *acyclique*, ou *aliphatique* ($\alpha\lambda\iota\epsilon\upsilon\phi\alpha\tau\iota\kappa\omicron\varsigma$, *graisse*), parce qu'elle renferme les corps gras ; — et celle des composés *cycliques*, dont les plus importants sont les dérivés benzéniques ou aromatiques.

SÉRIE GRASSE

CARBURES SATURÉS



Les carbures saturés sont assez répandus dans la nature ; le méthane, ou gaz des marais, CH^4 , se dégage en divers lieux, principalement dans les mines de houille (grisou) ; la distillation fractionnée de certains pétroles, en particulier ceux de Pensylvanie, fournit un grand nombre d'hydrocarbures.

Les premiers termes de la série sont gazeux ; puis, à mesure que le nombre des atomes de carbone augmente, le point de fusion et le point d'ébullition s'élèvent, par exemple C^6H^{14} bout à 71° ; $C^{16}H^{34}$ fond à 18° et bout à 288° ; $C^{60}H^{122}$ fond à 101° . Les termes élevés, à partir de $C^{20}H^{42}$, qui fond à 37° , ne distillent plus que dans le vide.

Ces composés ne sont pas susceptibles de s'unir au chlore et au brome. H^2SO^4 ne les attaque pas ; il en est de même de l'acide nitrique fumant, à froid ; ils sont donc bien saturés, et ces propriétés négatives leur ont fait donner le nom de *paraffines* (*parum affinis*). — Si le chlore ne s'additionne pas à la molécule, il peut remplacer de l'hydrogène en donnant lieu à un phénomène de *substitution* :



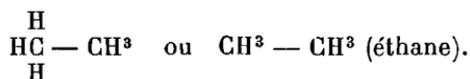
et ainsi de suite jusqu'à CCl^4 .

Isomérisie des hydrocarbures. — La symétrie de la formule du méthane

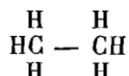


rend impossible l'existence de plusieurs composés répondant à cette formule. Si l'on vient à remplacer un atome d'hydro-

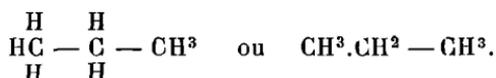
gène par le radical CH^3 (*méthyle*), la même symétrie nous empêche d'obtenir plus d'un produit de substitution :



Dans l'éthane

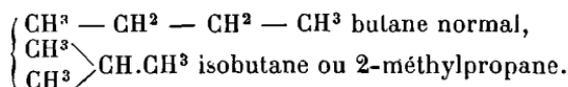


formé de deux groupements méthyles symétriques, les atomes d'hydrogène ne se distinguent pas les uns des autres; lorsqu'on en remplace un par CH^3 , on n'obtient qu'un seul composé, le propane :

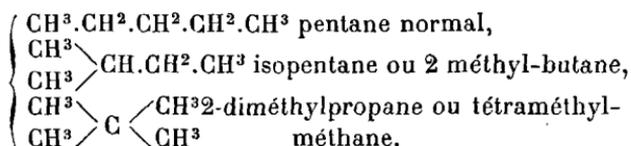


Et, effectivement, l'expérience n'a jamais découvert d'isomères au méthane, à l'éthane et au propane.

Dans le propane $\text{CH}^3 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^3$, la symétrie n'existe plus; on peut remplacer par CH^3 soit un hydrogène des groupements méthyles terminaux, soit un hydrogène du groupement bivalent CH^2 (*méthylène* ou *méthène*), et l'on formera ainsi deux butanes C^4H^{10} :



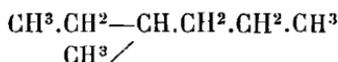
Ces deux butanes donneront naissance à trois pentanes C^5H^{12} :



Tous ces composés, prévus par la théorie, existent ; on les a isolés et étudiés, et on n'en a jamais trouvé un nombre plus grand que celui indiqué par la théorie. C'est ainsi qu'il peut exister cinq hexanes C^6H^{14} tous connus, neuf heptanes C^7H^{16} dont on a déjà isolé cinq termes, etc. A mesure que le nombre des atomes de carbone augmente, celui des isomères possibles devient plus grand ; la formule $C^{13}H^{28}$ en comporte 802.

Les composés analogues au propane, au premier butane, au premier pentane, où chaque atome de carbone n'est uni qu'à 1 ou 2 autres, sont dits *normaux* ou à *chaîne normale*.

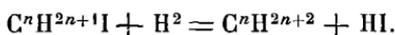
Pour les dénominations, on prend la chaîne *normale* la plus longue, dont on numérote chaque atome de carbone, en commençant du côté où se fait la substitution, ou la plus simple des substitutions ; ainsi, le carbure en C^7



s'appellera 3-méthyl-hexane.

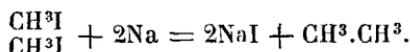
Préparation des hydrocarbures saturés. — On les obtient dans la distillation des lignites, des houilles boghead, du bois, des schistes bitumineux, des pétroles, dans la distillation sous pression de matières animales, telles que les poissons ; — les houilles ordinaires en fournissent de très petites quantités.

On les prépare artificiellement : 1° En partant de substances qui renferment le même nombre d'atomes de carbone, par exemple en réduisant les dérivés halogénés $C^nH^{2n+1}X$ par l'amalgame de sodium, ou l'étain et l'acide chlorhydrique, ou l'acide iodhydrique concentré :



On peut, par exemple, transformer d'abord les alcools en dérivés halogénés et les réduire ensuite (ou bien faire des produits d'addition halogénés des carbures non saturés et les réduire) ;

2° En réunissant plusieurs radicaux ; on y arrive, par exemple, en faisant agir le sodium sur les iodures alcooliques (combinaison de l'iode avec un radical *hydrocarboné* ou *alcoolique*):



Méthane

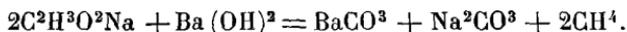


Le méthane, appelé aussi formène et protocarbure d'hydrogène, se dégage de la terre dans la plupart des régions pétrolifères (presqu'île d'Apchéron, Bakou, Pensylvanie), dans les mines de houilles où il constitue le grisou. Il prend aussi naissance dans la fermentation putride des plantes, au fond de la vase des marais (gaz des marais). Le gaz d'éclairage, obtenu par distillation de la houille, renferme 40 0/0 de méthane.

M. Berthelot en a fait la synthèse en dirigeant un mélange de gaz sulfhydrique et de sulfure de carbone en vapeur sur du cuivre chauffé au rouge :



Dans les laboratoires, on l'obtient en chauffant de l'acétate de soude avec de la baryte ou de la chaux sodée :



C'est un gaz difficilement condensable, dont le point critique est -82° ; à cette température, il se liquéfie sous une pression de 55 atmosphères. Il brûle avec une flamme pâle, peu éclairante et forme avec l'oxygène des mélanges qui détonent violemment (explosions de grisou). Quand on le chauffe au rouge, il se décompose en grande partie et il se forme un grand nombre d'autres carbures : éthane, éthylène,

PRINCIPAUX CARBURES SATURÉS

Formule	Nom du carbure	Point d'ébullition — 16 ^l ° (sous 760 ^{mm})	Point de fusion — 186°	Densité liquide 0,415 à —16 ^l °
CH ₄	Méthane.....	—	—	—
C ₂ H ₆	Ethane.....	—	—	—
C ₃ H ₈	Propane.....	— 38°	—	—
C ₄ H ₁₀	Butane normal.....	— 0°	—	—
	2-méthyl-propane.....	— 17°	—	—
C ₅ H ₁₂	Pentane normal.....	+ 38°	—	—
	2-méthyl-butane.....	+ 30°	—	—
	2-diméthyl-propane.....	+ 10°	—	—
	Hexane normal.....	+ 71°	—	—
C ₆ H ₁₄	2-éthyl-butane.....	+ 64°	—	—
	2-méthyl-pentane.....	+ 62°	—	—
	2,3-diméthylbutane.....	+ 58°	—	—
	2-diméthylbutane.....	+ 46°	—	—
C ₇ H ₁₆	Heptane normal.....	+ 98°, †	—	0,701 à 0°
C ₈ H ₁₈	Octane ».....	+ 125°, 5	—	0,719 »
C ₉ H ₂₀	Nonane ».....	+ 149°, 5	— 51°	0,733 »
C ₁₀ H ₂₂	Décane ».....	+ 173°	— 32°	0,746 »
C ₁₅ H ₃₂	Pentadécane ».....	+ 270°, 5	+ 10°	0,775 au p. de fusion
C ₂₀ H ₄₂	Icosane ».....	+ 205° (sous 15 ^{mm})	+ 36°, 7	0,777 »
C ₂₅ H ₅₂	Pentatriacontane normal	+ 331° (sous 15 ^{mm})	+ 74°, 7	0,781 »

acétylène et, en petites quantités, de la benzine et de la naphthaline.

L'éthane C^2H^6 se dégage d'une façon continue dans les couches pétrolifères ; nous avons vu comment on peut l'obtenir synthétiquement (p. 6).

Le propane et le butane se dégagent également des sources de pétrole. Les deux premiers pentanes, l'hexane normal et l'heptane, sont les premiers produits qui s'échappent dans la distillation du pétrole d'Amérique ; ils constituent la gazoline, qui sert à carburer le gaz d'éclairage.

Le PÉTROLE est un produit de décomposition des matières animales et végétales ; sa composition varie suivant les lieux d'origine : le pétrole de Pensylvanie se compose principalement de carbures saturés, tandis que celui de Galicie, du Caucase, renferme surtout des carbures cycliques, de formule générale C^nH^{2n} .

On distingue dans le pétrole : 1° Les éthers de pétrole, bouillant de 25 à 70°. 2° Les huiles légères, ou essence, ou ligroïne, passant de 70 à 120° ; les vapeurs de ces corps forment avec l'air un mélange tonnant ; on ne doit les employer que dans les lampes à éponge. On se sert beaucoup de l'éther de pétrole et de la ligroïne en chimie pour dissoudre et faire cristalliser un grand nombre de produits. 3° L'huile de pétrole ordinaire, utilisée pour l'éclairage ; elle bout de 120 à 280° ; à la température ordinaire, elle ne doit pas prendre feu au contact de la flamme d'une allumette. 4° Les huiles lourdes distillant de 280 à 360° ; elles servent au chauffage, à la lubrification des machines, à la conservation des métaux.

On désigne sous le nom de paraffine les hydrocarbures solides (bouillant au-dessus de 300°) qui résultent de la distillation des goudrons provenant du bois, de la tourbe, des lignites, des schistes bitumineux ; les pétroles d'Amérique en renferment un peu, mais il y en a de notables quantités dans le pétrole de Bakou. On purifie la paraffine brute en la traitant

par H^2SO^4 concentré, qui détruit les matières résineuses, puis on la soumet à une nouvelle distillation. C'est une masse solide, blanche, d'aspect cireux, fusible entre 45 et 65° , combustible avec flamme éclairante, non fuligineuse; on l'emploie dans la fabrication des bougies translucides.

Certaines paraffines semi-fluides, complètement liquéfiées entre 30 et 40° , portent le nom de *vaseline*, graisse onctueuse, inodore, ne rancissant pas, très employée en pharmacie.

L'*ozokérite* est une paraffine naturelle (Galicie, Bakou) de couleur verte, brune ou rouge, ayant la consistance de la cire et fondant de 60 à 80° . Blanchie sans distillation, elle prend le nom de *cérésine* et remplace la cire d'abeilles.

L'*asphalte naturel* (mer Caspienne, Trinitad) est formé de carbures à point d'ébullition élevé, qui se sont peu à peu altérés en absorbant l'oxygène de l'air. Il forme une masse d'un brun noirâtre, ayant la consistance de la poix, soluble dans la ligroïne et dans l'essence de térébenthine. (L'asphalte artificiel n'est autre chose que le résidu de la distillation du goudron de houille.)

OLÉFINES

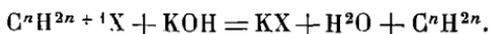


Les oléfines se forment en même temps que les paraffines dans la distillation sèche du bois, des lignites, de la houille; aussi le gaz d'éclairage renferme-t-il de l'éthène C^2H^4 , du propène C^3H^6

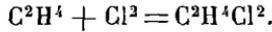
On les prépare ordinairement à l'aide des alcools $\text{C}^n\text{H}^{2n+1}.\text{OH}$ auxquels on enlève 1 molécule d'eau par des agents déshydratants, comme H^2SO^4 , P^2O^5 ...



Ou bien à l'aide des composés halogénés (bromés) que l'on traite par la potasse en solution *alcoolique*, ou la chaux vive au rouge:



Ce qui distingue les oléfines des paraffines, c'est principalement la propriété de *s'additionner* facilement un certain nombre de composés, par exemple l'hydrogène naissant, les acides halogénés, les halogènes, l'acide sulfurique fumant, l'acide hypochloreux. Exemple:



Les oléfines sont facilement oxydées par KMnO^4 ou CrO^3 , tandis que les paraffines ne sont pas attaquées.

Les noms des oléfines dérivent des paraffines correspondantes (c'est-à-dire ayant le même nombre d'atomes de carbone) par le changement de la désinence *ane* en *ène* : éthane C^2H^6 , éthène C^2H^4 .

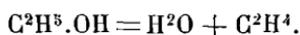
PRINCIPALES OLÉFINES

Formule moléculaire	Formule développée	Nom	Point d'ébullition normal
C^2H^4	$\text{CH}^2 : \text{CH}^2$	Ethène.....	— 105°
C^3H^6	$\text{CH}^3.\text{CH}^2 : \text{CH}^2$	Propène.....	— 40°
C^4H^8	$\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CH} : \text{CH}^2$	1 butène.....	— 5°
	$\text{CH}^3.\text{CH} : \text{CH}.\text{CH}^3$	2 butène.....	+ 1°
	$\text{CH}^3 \left. \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \right\} \text{C} : \text{CH}^2$	Méthylpropène ...	— 6°
	$\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH} : \text{CH}^2$	1 Pentène.....	+ 39°
C^5H^{10}	$\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH} : \text{CH} - \text{CH}^3$.	2 Pentène.....	+ 36°
	$\text{CH}^3 \left. \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \right\} \text{CH} - \text{CH} : \text{CH}^2$	3 Méthyl-1 butène.	+ 24°
	$\text{CH}^3.\text{CH}^2 \left. \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \right\} \text{C}.\text{CH}^2$	2 Méthyl-1 butène.	+ 31°
	$\text{CH}^3 \left. \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \right\} \text{C} : \text{CH}.\text{CH}^3$	2 Méthyl-2 butène.	+ 37°
	$\text{CH}^3 \left. \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \right\} \text{C} : \text{CH}^2$	2 Méthyl-1 butène.	+ 31°

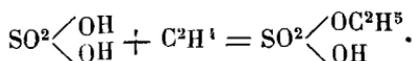
Les chiffres placés devant les mots butène, pentène, indiquent la position de la liaison double.

Le terme CH^2 (*méthène* ou *méthylène*) n'est pas connu et n'est sans doute pas susceptible d'existence; — il y aurait là deux valences libres; dès qu'on croit l'isoler, les deux radicaux méthènes s'unissent pour donner l'éthène C^2H^4 ou $\text{CH}^2 : \text{CH}^2$.

L'éthène ou éthylène, ou gaz oléfiant, C^2H^4 , existe dans le gaz d'éclairage, qui en renferme 4 à 5 0/0. On le prépare ordinairement en chauffant de l'alcool avec H^2SO^4 concentré dans un ballon dont le fond est garni de sable :



Gaz incolore, liquéfiable à 0° sous une pression de 40 atmosphères, il bout à -104° , devient solide à -160° , brûle avec une flamme éclairante, donne avec l'oxygène un mélange tonnant, et brûle dans le chlore avec une flamme très fuligineuse. Il jouit à un haut degré des propriétés additives communes à toute la série; ainsi, sous l'action de la mousse de platine, il se combine à l'hydrogène en formant de l'éthane C^2H^6 ; il s'unit directement au chlore en donnant l'*huile des Hollandais* $\text{C}^2\text{H}^3\text{Cl}^3$ (d'où le nom d'oléfines pour ces carbures). Avec l'acide sulfurique, il forme l'acide sulfovinique, ou sulfate acide d'éthyle :

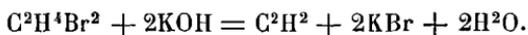


SÉRIE DE L'ACÉTYLÈNE



Les termes de cette série renferment encore moins d'hydrogène que ceux de la précédente; ils prennent naissance dans les distillations sèches qui nous ont déjà fourni les deux premières séries (bois, lignites, houilles); aussi trouve-t-on l'acétylène dans le gaz d'éclairage, qui lui doit partiellement son odeur. On prépare ces carbures en partant des produits

d'addition halogénés des oléfines, par exemple $C^2H^4Br^2$, que l'on traite par la potasse en solution alcoolique :



On peut diviser ces composés en deux groupes : 1° Ceux dans lesquels on admet une *triple liaison* (p. 9) entre les atomes de carbone, et qui sont caractérisés par la propriété de se combiner à la température ordinaire avec une solution ammoniacale d'oxyde de cuivre ou de nitrate d'argent; il se forme ainsi des précipités qui détonent par la chaleur et qui sont décomposés par les acides avec régénération du carbure. Par exemple avec l'acétylène, C^2H^2 , on obtient la combinaison cuivrique C^2Cu^2 , qui est rouge, et la combinaison argentique C^2Ag^2 , qui est blanche, et l'on formule l'acétylène avec une liaison triple $CH \equiv CH$. — 2° Les carbures dans lesquels on admet deux *doubles liaisons* et qui ne forment pas de combinaisons avec le cuivre et l'argent; exemple : le propadiène (ou allylène) $CH^2 : C : CH^2$.

Ces carbures, comme les oléfines, forment des produits d'addition avec la plus grande facilité et ils possèdent la propriété de se polymériser sous l'action de la chaleur.

Dans la nomenclature officielle, les carbures à triple liaison sont caractérisés par la terminaison *ine*. Ceux possédant deux doubles liaisons prennent la terminaison *diène*. Exemple : Le propadiène $CH^2 : C : CH^2$.

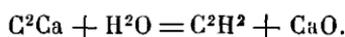
Le premier terme CH (méthine) n'est pas susceptible d'existence.

Acétylène ou éthine



Ce gaz a été obtenu dans une synthèse importante de M. Berthelot (1863), en faisant éclater l'arc électrique entre deux pôles de charbon dans une atmosphère d'hydrogène; les deux éléments se combinent directement. — L'acétylène prend naissance dans la combustion incomplète d'un grand nombre de produits organiques, par exemple du gaz d'éclair-

rage. On le produit maintenant (1895) à bon marché, en décomposant par l'eau le carbure de calcium fourni par l'industrie (*Chimie minérale*, p. 227):



C'est un gaz liquéfiable à 0° sous une pression de 26 atmosphères (à + 20° la tension du gaz liquéfié est de 42 atm.); il a une odeur aillacée désagréable, mais n'est pas vénéneux. Il brûle avec une flamme très éclairante et est destiné à servir de gaz d'éclairage dans un grand nombre de circonstances.

Ce gaz, obtenu par synthèse directe, se prête facilement à plusieurs autres synthèses. Il donne de l'éthane quand on le chauffe dans l'hydrogène en présence de la mousse de platine: $\text{C}^2\text{H}^2 + 2\text{H}^2 = \text{C}^2\text{H}^6$; sa combinaison cuivrique C^2Cu^2 , aq, traitée par le zinc et l'ammoniaque, fournit de l'éthylène. — Sous l'action de l'étincelle électrique, il se combine à l'azote avec formation de gaz cyanhydrique HCaz. — L'acide chromique l'oxyde en donnant de l'acide acétique; le permanganate le convertit en acide oxalique.

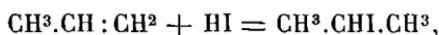
Nous ne ferons que mentionner les homologues supérieurs: le propine C^3H^4 ou $\text{CH}^3.\text{C} \equiv \text{CH}$; le butine C^4H^6, le propadiène C^3H^4 ou $\text{CH}^2 : \text{C} : \text{CH}^2$; le butadiène C^4H^6

DÉRIVÉS HALOGÉNÉS DES CARBURES ALIPHATIQUES

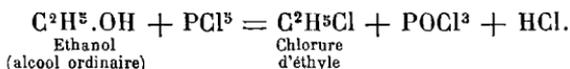
Les dérivés halogénés résultent de l'introduction du chlore, du brome, de l'iode ou fluor dans les carbures que nous venons d'étudier; au point de vue schématique, ce sont des carbures où l'on a remplacé un ou plusieurs atomes d'hydrogène par un ou plusieurs atomes d'halogène.

Modes de préparation. — 1° Le chlore et le brome s'introduisent directement dans les molécules des carbures; ainsi, le méthane et le chlore réagissent avec tant de violence qu'il

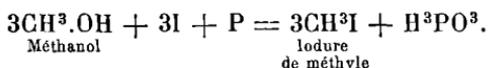
faut modérer la réaction par un courant de gaz carbonique. — On obtient simultanément, en plus ou moins grande quantité, les produits de substitution (p. 10) CH^3Cl , CH^2Cl^2 , CHCl^3 et CCl^4 ; on a de même avec l'éthane tous les dérivés chlorés depuis $\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}$ jusqu'à C^2Cl^6 . 2° Les carbures non saturés s'unissent facilement aux halogènes et aux acides halogénés; il en résulte des combinaisons halogénées dans lesquelles l'halogène va s'unir au carbone le moins hydrogéné (avec disparition de la double liaison) :



et non $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{I}$. 3° On peut partir des alcools; nous avons déjà dit que l'alcool traité par HCl donne $\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}$; le fait est général. On traite d'habitude les alcools par un courant de gaz HCl sec (il convient d'employer une grande quantité de HCl pour éviter la réaction inverse de l'eau sur le dérivé halogéné). — Ou bien on fait agir le pentachlorure de phosphore :



Pour les dérivés bromés et iodés, il suffit d'amener le phosphore et l'halogène en contact avec l'alcool :



Propriétés générales. — Quelques dérivés halogénés sont gazeux, comme CH^3Cl , CH^3Br , $\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}$; la plupart sont liquides, et les termes supérieurs solides. Au début de la série, ils sont plus lourds que l'eau; puis, à mesure que le nombre d'atomes de carbone augmente, c'est-à-dire que l'influence de l'halogène diminue, ils ressemblent davantage aux paraffines, c'est-à-dire deviennent plus légers que l'eau. Ils sont à peu près insolubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool et l'éther, et aussi dans l'acide acétique. Ils possèdent souvent une odeur douceâtre

éthérée, d'autant plus sensible que la volatilité est plus grande. — La plupart sont combustibles; CH^3Cl et $\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}$, avec une flamme bordée de vert. — Plusieurs termes de cette série à 1 ou 2 atomes de carbone provoquent l'anesthésie, par exemple le chloroforme CHCl^3 , le bromure d'éthyle $\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}$, le bichlorure de méthène CH^2Cl^2 .

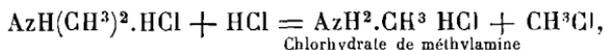
Dans ces composés, l'halogène n'est pas décelable au nitrate d'argent; ainsi, en ajoutant AgAzO^3 dans une solution alcoolique de chloroforme, on n'obtient pas de précipité. Malgré cette indifférence, les halogènes de ces produits, principalement ceux des dérivés bromés et iodés, s'échangent facilement contre d'autres groupes; aussi s'en sert-on fréquemment dans les réactions organiques. Nous avons vu (p. 12) que, inversement, au moyen de l'hydrogène naissant, on peut remplacer de nouveau l'halogène par de l'hydrogène et revenir ainsi au carbure.

Dérivés monosubstitués

Chlorure de méthyle ou mono-chlorométhane CH^3Cl . — On peut le préparer en mélangeant de l'alcool méthylique ou méthanol $\text{CH}^3.\text{OH}$ avec $\text{NaCl} + \text{H}^2\text{SO}^4$, puis chauffant et distillant. On l'obtient dans l'industrie en partant des résidus de distillation des mélasses; ces résidus renferment une base, la triméthylamine $\text{Az}(\text{CH}^3)^3$, dont le chlorhydrate se décompose à chaud en CH^3Cl et chlorhydrate de diméthylamine $\text{AzH}(\text{CH}^3)^2.\text{HCl}$:



puis :



enfin :



Le gaz CH^3Cl est recueilli au fur et à mesure, lavé aux acides

et aux alcalis, condensé et enfermé dans des siphons. Il bout à -23° ; son évaporation rapide est une source de froid qu'on utilise en médecine pour provoquer des anesthésies locales. On emploie le chlorure de méthyle dans l'industrie des matières colorantes.

Chlorure d'éthyle ou monochloroéthane C^2H^5Cl . — Obtenu en distillant un mélange d'alcool ordinaire avec $NaCl + H^2SO^4$; gaz facilement condensable, bouillant à $+12^{\circ}$; on le vend dans des ampoules de verre, et il sert à produire des anesthésies locales.

L'*iodure de méthyle* CH^3I et l'*iodure d'éthyle* C^2H^5I sont très employés en chimie pour opérer des doubles décompositions; ce sont des liquides bouillant respectivement à $+44^{\circ}$ et 72° ; le dernier est utilisé en inhalations contre l'asthme.

Dérivés bisubstitués

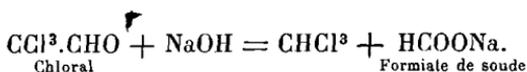
Parmi ces corps, nous citerons le *chlorure d'éthylène* $CH^2Cl.CH^2Cl$ (1.2 dichloroéthane) et le *bromure d'éthylène* $CH^2Br.CH^2Br$ (1.2 dibromo-éthane), qui s'obtiennent par l'action directe du chlore et du brome sur l'éthylène. Le premier constitue la *liqueur des Hollandais* et bout à 84° ; le second fond à $+9^{\circ}$ et bout à 131° . — Le chlorure est l'isomère du *chlorure d'éthylidène* CH^3CHCl^2 (1.1 dichloro-éthane), liquide anesthésique bouillant à 57° et qu'on obtient dans l'action du chlorure de carbonyle $COCl^2$ sur l'aldéhyde $CH^3.CHO$:



Dérivés trisubstitués

Chloroforme ou *trichlorométhane* $CHCl^3$. — Il dérive du méthane par la substitution successive de 3 atomes d'hydrogène. On le fabrique industriellement en traitant l'alcool ou l'acétone $CH^3.CO.CH^3$ par un mélange de chlorure de chaux et de chaux.

On obtient un produit plus pur par l'action des alcalis dissous sur le chloral à chaud :



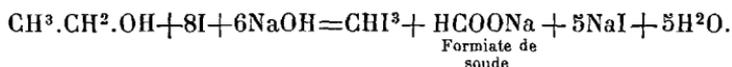
R. Pictet purifie le chloroforme commercial en le faisant cristalliser à très basse température (-70°). Ordinairement on le lave à l'eau distillée, puis on l'agite avec de l'acide sulfurique jusqu'à ce que celui-ci cesse de se colorer, enfin, on le traite par une solution de soude et on le distille au bain-marie. On y ajoute du chlorure de calcium fondu, et, au bout de vingt-quatre heures, on redistille en ayant soin de ne recueillir que les 0,8 du produit (on ne recueille ni le premier, ni le dernier dixième).

Le chloroforme pur est un liquide à odeur caractéristique, suave et éthérée. Versé sur une feuille de papier blanc et abandonné à l'évaporation spontanée, il exhale jusqu'à la fin la même odeur *franche*, et laisse le papier absolument *sec* et *inodore*. Sa densité à 15° est 1,500; il bout sous la pression normale à $60^\circ,8$. Il est neutre au papier de tournesol; sa limpidité ne doit pas être altérée par un abaissement de température, ni par l'agitation avec ou sans le contact de l'eau. Il ne doit pas précipiter à froid une solution faible de nitrate d'argent (absence de Cl et de HCl), ni la réduire à chaud; agité avec son volume de H^2SO^4 concentré pur, il ne doit pas lui communiquer de coloration, même au bout d'un certain temps (absence d'hydrocarbures et d'alcools supérieurs); il ne doit pas se colorer à chaud sous l'influence d'une solution de potasse caustique. Il ne doit pas verdier l'acide chromique cristallisé; il doit, enfin, rester absolument transparent et incolore au contact d'un cristal de fuchsine ou de binitrosulfure de fer (absence d'alcool). Le chloroforme s'altère spontanément sous l'influence de l'air humide et de la lumière directe; il se forme du gaz phosgène COCl^2 qui possède des propriétés asphyxiantes. On doit le conserver dans des fla-

cons bouchés à l'émeri, complètement pleins et placés dans l'obscurité.

Les vapeurs de chloroforme mélangées d'air et inhalées produisent rapidement une anesthésie complète.

Iodoforme ou *triiodométhane* CHI_3 . — On dissout, pour le préparer, 2 parties de cristaux de soude dans 40 parties d'eau et 1 partie d'alcool et en maintenant une température de 70° - 80° , on ajoute par petites portions, 1 partie d'iode en poudre. On voit se précipiter peu à peu de beaux cristaux jaunes d'iodoforme :



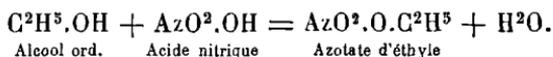
L'iodoforme constitue des tables hexagonales ou des paillettes nacrées, d'un jaune de soufre, douces au toucher, d'une odeur forte, safranée, caractéristique. Insoluble dans l'eau, il se dissout à froid dans 80 parties d'alcool à 90° , dans 12 parties d'alcool bouillant et dans 6 parties d'éther ; il est soluble aussi dans le chloroforme et la benzine. Il fond à 120° et se volatilise en se décomposant en partie. La solution alcoolique de potasse le convertit en formiate alcalin.

L'iodoforme ne doit pas laisser de résidu sensible par l'incinération. Il est à peu près inaltérable à l'état solide, mais sa solution alcoolique ne tarde pas à se colorer en brun sous l'influence de la lumière. Il doit être conservé dans des flacons bouchés.

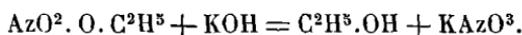
ALCOOLS

On désigne sous le nom d'*alcools* des composés renfermant du carbone de l'hydrogène et de l'oxygène, neutres aux réactifs indicateurs, mais qui, néanmoins, peuvent se comporter comme des bases, c'est-à-dire qui sont susceptibles de se com-

biner aux acides, avec élimination d'eau, pour former des éthers composés :



Réciproquement, ces éthers composés, traités par les bases minérales ou chauffés avec de l'eau, régénèrent l'alcool et l'acide; cette opération porte le nom de *saponification* :



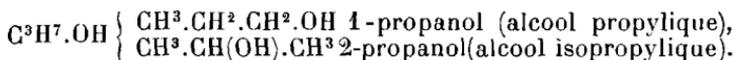
Au point de vue schématique, on peut considérer les alcools comme des carbures dont un ou plusieurs atomes d'hydrogène ont été remplacés par le groupement oxhydrile OH. — Nous n'étudierons d'abord que les alcools qui renferment un seul groupement oxhydrile (alcools *monoatomiques*).

Nomenclature et isomérisie des alcools. — Les alcools sont caractérisés par la terminaison *ol*, qu'on ajoute au nom du carbure dont ils dérivent. Pour écrire la formule de tous les alcools il suffit, dans le schéma des carbures, de remplacer par le radical OH un atome d'hydrogène des divers groupements CH^3 , CH^2 , CH .

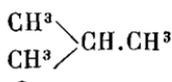
Le méthane CH^4 ou HCH^3 fournit le méthanol HCH^2OH ou $\text{CH}^3.\text{OH}$ (alcool méthylique).

L'éthane $\text{CH}^3.\text{CH}^3$ donne l'éthanol $\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{OH}$ (alcool éthylique).

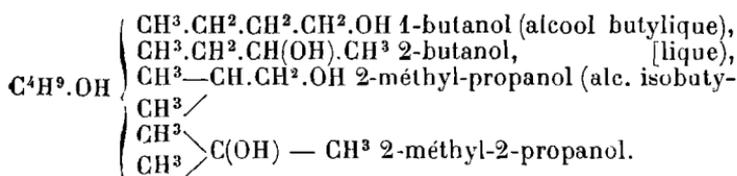
Du propane $\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CH}^3$ on peut dériver deux alcools, suivant qu'on remplace 1 atome d'hydrogène des groupements CH^3 ou CH^2 :



Les deux carbures en C^4 , le butane $\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^3$ et le 2-méthylpropane



donnent naissance à quatre alcools isomères :



Tous ces isomères sont connus. En continuant, on verrait qu'il peut exister huit alcools en C^5 (alcools amyliques, $C^5H^{11}.OH$), tous connus ; dix-sept alcools en C^6 (alcools hexyliques, $C^6H^{13}.OH$) dont quatorze ont été préparés, etc.

Classification des alcools. — On range les alcools en trois catégories, suivant la façon dont ils se comportent en présence des agents d'oxydation :

1° *Alcools primaires.* — Une oxydation ménagée les transforme en *aldéhydes* (caractérisées par le groupe monovalent CHO), puis en *acides* possédant le même nombre d'atomes de carbone que l'alcool primitif. Leur formule contient le groupement monovalent — $CH^2.OH$ qui rend compte de ces propriétés. Exemple :

L'éthanol $CH^3.CH^2.OH$ donne d'abord l'aldéhyde $CH^3.CHO$, puis l'acide éthanique (acétique) $CH^3.COOH$, par oxydation directe du groupement $CH^2.OH$.

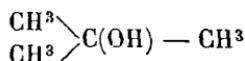
2° *Alcools secondaires.* — Par oxydation, ils fournissent d'abord des *cétones* (caractérisées par le groupe bivalent CO), et, si l'on continue l'oxydation, on obtient des acides n'ayant pas le même nombre d'atomes de carbone que l'alcool primitif. Leur formule renferme le groupement bivalent — $CH(OH)$. Exemple :

Le 2-propanol $CH^3.CH(OH).CH^3$ donne d'abord la propanone (acétone ordinaire) $CH^3.CO.CH^3$, et on voit, d'après cette formule, que, pour s'oxyder davantage, la molécule doit se rompre et former ainsi des acides qui renferment moins de carbone que l'alcool.

3° *Alcools tertiaires*. — Ces alcools ne donnent par oxydation ni aldéhydes, ni cétones, et les acides qui résultent de la réaction ont aussi moins d'atomes de carbone que les alcools. Leur formule contient le groupement trivalent $\equiv \text{C(OH)}$.

Exemple :

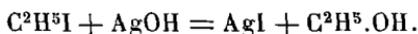
Dans le 2-méthyl-2-propanol



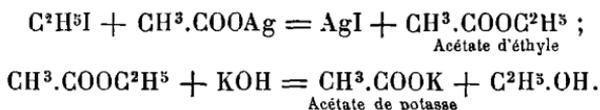
le groupement C(OH) , lié à trois autres atomes de carbone, ne peut plus fixer d'oxygène ; il ne peut être remplacé ni par le groupe monovalent $-\text{CHO}$, ni par le groupe bivalent $-\text{CO}$; il n'est donc susceptible de donner ni aldéhydes, ni cétones, et son oxydation déterminera aussi une rupture de la molécule.

Ainsi la théorie explique de la façon la plus satisfaisante l'existence des trois classes d'alcools.

Modes de formation des alcools. — On les obtient en partant des dérivés halogénés des carbures, que l'on chauffe avec de l'eau, sous pression, ou qu'on met à digérer avec de l'oxyde d'argent humide :



Si l'on traite ces mêmes composés par l'acétate d'argent, on les transforme en éthers composés, qu'il suffit ensuite de saponifier par la potasse :

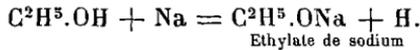


Les alcools primaires peuvent encore s'obtenir par hydrogénation des aldéhydes, les alcools secondaires par l'hydrogénation des cétones (au moyen de l'amalgame de sodium).

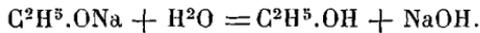
Un certain nombre d'alcools, les plus importants dans la pratique, proviennent de la décomposition des matières sucrées sous l'action des ferments.

Propriétés des alcools. — Les premiers termes sont des liquides incolores, mobiles; les termes du milieu, à partir du cinquième, sont huileux; puis, à partir du douzième, ils deviennent solides. Le point d'ébullition augmente assez régulièrement à mesure que l'on s'élève dans la série. Les premiers termes se mélangent à l'eau en toute proportion; à partir du quatrième, la solubilité diminue, et elle finit par disparaître. — Les premiers alcools ont une saveur brûlante et une odeur capiteuse.

Les alcools sont susceptibles d'échanger 1 atome d'hydrogène (celui du groupe OH) contre des métaux. En les traitant par du sodium, il se dégage de l'hydrogène :



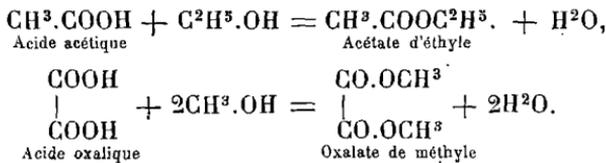
Ces *alcoolates* se décomposent, au contact de l'eau, en soude et alcool :



Les alcools mélangés aux acides s'y combinent *peu à peu* pour former des éthers. Avec les acides halogénés, il se forme des *éthers halogénés*, ou *éthers simples* :



On reconnaît là les dérivés halogénés des carbures. Avec les oxacides on obtient les éthers composés :



Nous avons vu qu'en perdant de l'eau les alcools forment des oléfines, et que, sous l'action du pentachlorure de phosphore PCl_5 , ils donnent naissance à des dérivés monohalogénés des carbures.

Alcool méthylique ou méthanol



Ce composé s'appelle encore *esprit-de-bois* et *carbinol*. Sa synthèse à partir des éléments a été réalisée par M. Berthelot (1838); nous en connaissons déjà les différents termes :



ainsi que les réactions qui servent à passer de l'une à l'autre.

Le méthanol se retire des liquides provenant de la distillation sèche du bois. Cette distillation, qui se fait dans des cylindres de fer, vers 500° , laisse du charbon comme résidu (V. *Chimie minérale*, p. 160); il se dégage des gaz tels que CH_4 , C^2H^6 , C^2H^4 , C^2H^2 , et la solution aqueuse, appelée *vinaigre de bois*, renferme du méthanol, de l'acide acétique, de l'acétone, des *goudrons* contenant des phénols et des carbures (paraffines, benzène, toluène, naphthalène). On fixe l'acide acétique avec de la chaux ou du carbonate de soude, puis on rectifie; dans cette seconde distillation, il passe principalement de l'alcool méthylique et de l'acétone. On ajoute alors du chlorure de calcium anhydre, avec lequel le méthanol forme une combinaison cristallisée $\text{CaCl}_2, 4\text{CH}_3.\text{OH}$. On décompose ce produit par distillation avec de l'eau et on déshydrate le méthanol pur ainsi obtenu avec de la chaux vive ou du carbonate de potasse anhydre. Si l'on veut avoir de l'alcool méthylique absolument pur, on le transforme en oxalate, phtalate acide ou benzoate de méthyle; on purifie les premiers de ces éthers par cristallisation, le dernier par distillation, et on les saponifie ensuite par une solution de potasse.

Le méthanol pur est un liquide incolore, mobile, bouillant à 66°, brûlant avec une flamme incolore. Il possède une odeur capiteuse et une saveur brûlante ; sa densité à 15° est 0,797.

L'alcool méthylique est un excellent dissolvant des huiles et des graisses. Le produit impur, renfermant encore environ 20 0/0 d'acétone, sert dans l'industrie des matières colorantes, dans la fabrication des vernis, et est aussi employé pour dénaturer l'alcool ordinaire.

Alcool éthylique ou éthanol

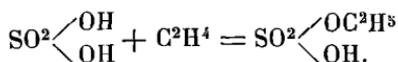


C'est l'alcool ordinaire, ou *esprit-de-vin*.

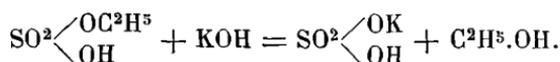
Synthèses. — 1° La synthèse de l'alcool peut être réalisée comme celle du méthanol ; ici, on part de l'éthane (produit par hydrogénation de l'acétylène) :



2° Nous avons vu que l'acétylène, formé par synthèse directe, peut être transformé en éthylène. L'éthylène, agité avec H^2SO^4 concentré, se combine peu à peu à cet acide pour former l'acide sulfovinique, ou sulfate acide d'éthyle (analogue au sulfate acide de potassium) :



Ce produit n'est autre chose qu'un éther composé que la saponification scinde en acide sulfurique et alcool :



Fabrication de l'alcool. — L'alcool est un produit direct

de la *fermentation* de certains sucres (glucose, fructose, maltose). — Si l'on abandonne une solution de glucose, de moût de raisin, par exemple entre 3 et 35° (surtout à 20-30°), en présence de *levure de bière*, les cellules de la levure se développent rapidement, en partie aux dépens des matières azotées contenues dans le moût, mais surtout aux dépens du sucre, et la multiplication de cet organisme est accompagnée de la décomposition du glucose; la majeure partie du produit (93 0/0) est transformée en alcool et gaz carbonique :



en même temps, il se forme environ 3 0/0 de glycérine et 0,5 0/0 d'acide succinique. C'est cette réaction qui est appelée fermentation. Il se produit aussi un peu d'alcools supérieurs (*fuselöl*): propyliques, isobutyliques (2 méthyl-propanol), et principalement amyliques, dus sans doute à la présence d'autres microbes que ceux de la levure. Toutes les causes qui arrêtent le développement de la levure font également cesser la fermentation, c'est-à-dire la décomposition du glucose; par exemple une température trop basse ou trop élevée, l'addition de sublimé, de phénol, d'acide salicylique, une trop grande quantité de sucre ou d'alcool, d'acides ou d'alcalis, etc.

Les matières premières qui servent à la fabrication de l'alcool sont les jus sucrés des fruits (vin, cidre, — cognac, kirsch...); les mélasses, résidus de la fabrication du sucre de cannes ou de betteraves (rhum); l'amidon des céréales ou des pommes de terre, après sa transformation préalable en glucose sous l'action d'un ferment spécial (diastase de l'orge) ou par l'eau bouillante aiguillée d'un peu d'acide sulfurique.

On purifie l'alcool par *distillation fractionnée*; les *produits de tête*, les plus volatils, renferment principalement de l'aldéhyde $CH^3.CHO$ et de l'acétal $CH^3.CH(OC^2H^5)^2$, il passe ensuite un alcool à 93-95 0/0; enfin, viennent les *produits de queue*, qui contiennent les alcools supérieurs.

Alcool absolu. — On n'arrive pas, par simple distillation, à enlever à l'alcool toute l'eau à laquelle il est mélangé; pour avoir l'alcool anhydre, *absolu*, on le distille à plusieurs reprises avec de la chaux vive CaO , et on enlève les dernières traces d'eau avec de la baryte caustique BaO ou un peu de sodium et on distille une dernière fois. — L'alcool absolu dissout l'oxyde de baryum anhydre, et cette solution peut servir de réactif; si on y introduit quelques gouttes d'alcool non absolu, on observe un précipité blanc d'hydrate de baryte. — L'alcool absolu doit se dissoudre sans trouble dans une petite quantité de benzène ou de sulfure de carbone.

Propriétés de l'alcool. — L'alcool absolu ou éthanol est un liquide incolore, d'une odeur caractéristique assez faible. Il bout à $78^{\circ},3$ et se congèle à -130° ; sa densité, à 13° , est 0,794. Il brûle avec une flamme peu éclairante. Il est très hygroscopique et se mélange à l'eau et à l'éther en toutes proportions.

C'est un dissolvant remarquable pour un grand nombre de combinaisons organiques, pour les résines et les huiles. Aussi s'en sert-on beaucoup dans les laboratoires.

L'alcool s'oxyde facilement en formant de l'aldéhyde et de l'acide acétique, soit à l'air, en présence de matières poreuses (mousse de platine), soit en solution diluée sous l'action de certains microorganismes; c'est ainsi que le vin et la bière s'acétifient, tandis que l'eau-de-vie (alcool à 50 0/0) ne s'altère pas. — Les halogènes Cl , Br oxydent d'abord l'alcool en produisant de l'aldéhyde, puis se substituent à l'hydrogène de l'aldéhyde. — Avec H^2SO^4 il peut donner, suivant les conditions, de l'acide sulfovinique, de l'éther ordinaire ou de l'éthylène. — L'alcool coagule l'albumine et sert à la conservation des pièces anatomiques. †

On reconnaît de très petites quantités d'alcool en le transformant en iodoforme au moyen d'une solution étendue de potasse et d'un peu d'iode.

Quand on mélange de l'alcool avec de l'eau, il se produit une contraction pouvant atteindre jusqu'à 30/0 du mélange.

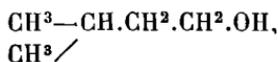
On dose les mélanges d'eau et d'alcool (les eaux-de-vie par exemple) au moyen de l'*alcoomètre centésimal* de Gay-Lussac. C'est un aréomètre qui est gradué empiriquement, et dont le degré indique quel *volume* d'alcool absolu se trouve dans 100 volumes du mélange, à la température de 15°. Ainsi, l'alcool à 90° centésimaux s'obtiendrait en prenant 90 centimètres cubes d'alcool absolu et en y ajoutant de l'eau jusqu'à parfaire un volume de 100 centimètres cubes.

Nous avons déjà dit que l'on connaît les 2 alcools propyliques C³H⁷.OH, les 4 alcools butyliques C⁴H⁹.OH et les 8 alcools amyliques C⁵H¹¹.OH prévus par la théorie. On trouve un certain nombre de ces corps dans les résidus de la distillation de l'alcool industriel, entre autres :

1° L'alcool isobutylique ou 2-méthyl-propanol

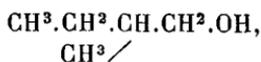


2° Le 3-méthyl-butanol



lesquels constituent la partie importante des alcools dits *supérieurs*, qui se forment dans la fermentation alcoolique. Ce dernier est un liquide bouillant à 130°, doué d'une odeur désagréable, provoquant la toux ; c'est lui qui communique aux alcools de grains et de pommes de terre mal rectifiés, ainsi qu'aux eaux-de-vie de marc, une partie de leur odeur caractéristique.

3° Le 2-méthyl-butanol

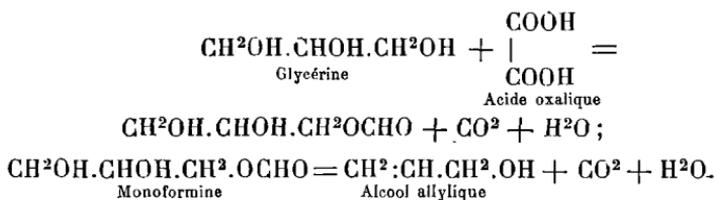


ou *alcool amylique actif*, qui tourne à gauche le plan de la lumière polarisée. Nous rencontrons ici pour la première fois un corps organique jouissant du pouvoir rotatoire. Les formules de tous ces corps *actifs* (sous la forme liquide, ou en solution) sont caractérisées par la présence d'au moins 1 atome de *carbone asymétrique*, c'est-à-dire uni à quatre radicaux différents. C'est la condition *nécessaire* pour qu'un produit organique liquide ou dissous jouisse du pouvoir rotatoire; cette condition n'est pas toujours suffisante. Dans la formule précédente, le carbone asymétrique est celui du groupe CH; les quatre radicaux différents sont H, C²H⁵, CH³, CH².OH.

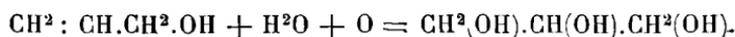
Alcool allylique. — Parmi les alcools non saturés nous citerons l'alcool allylique C³H⁵OH ou *propénol*



qu'on trouve en petite quantité dans l'esprit-de-bois brut. On l'obtient ordinairement en chauffant la glycérine C³H⁵(OH)³ avec de l'acide oxalique et un peu de chlorure d'ammonium à 260°; il se produit de l'acide formique, un éther formique de la glycérine; enfin, il distille de l'alcool allylique (voir acide formique, p. 64):



C'est un liquide mobile, à odeur pénétrante, bouillant à 97°, miscible à l'eau. N'étant pas saturé, il est susceptible de fixer directement Cl, Br, CAzH, HClO. Si on l'oxyde avec ménagement, on peut le transformer en glycérine:

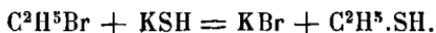


Il existe sous la forme de combinaison étherée dans les essences d'ail, d'oignons et de moutarde.

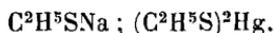
MERCAPTANS

Les mercaptans ou thioalcools peuvent être considérés comme des alcools ordinaires où l'oxygène est remplacé par le soufre.

On les prépare ordinairement en chauffant les éthers halogénés (bromures, iodures) avec du sulfhydrate de potassium KSH en solution aqueuse ou alcoolique :



Les mercaptans sont des liquides plus volatils que les alcools correspondants, presque insolubles dans l'eau, ayant une odeur aïllacée, pénétrante et extrêmement désagréable; ils sont solubles dans l'alcool et l'éther. Ils possèdent le caractère chimique d'un acide faible; ils se combinent directement au sodium, comme les alcools ordinaires, mais sont, de plus, susceptibles de s'unir à l'oxyde de mercure (d'où leur nom *mercurium captans*) et au plomb, quand on les chauffe avec une solution alcoolique d'acétate de plomb :



Le premier mercaptan CH^3SH (méthane-thiol) se forme dans la fermentation des matières albuminoïdes, en l'absence de l'air, par exemple dans l'intestin de l'homme. Il existe dans l'urine quand on a mangé des asperges. C'est un gaz à odeur repoussante, condensable à $+ 6^\circ$.

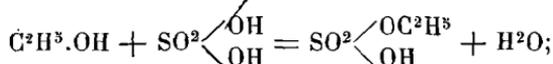
DÉRIVÉS DES ALCOOLS

I. — Éthers oxydes

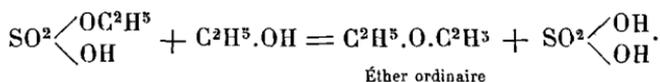
Les éthers ordinaires ou éthers oxydes sont des composés neutres qui proviennent de la condensation de 2 molécules d'alcool avec élimination de 1 molécule d'eau. Les éthers sont

dits *simples* s'ils proviennent du même alcool ; *mixtes*, s'ils proviennent de deux alcools différents. Ils se distinguent des éthers composés en ce qu'ils ne sont pas saponifiables, et des alcools parce qu'aucun de leurs atomes d'hydrogène ne peut être remplacé par un métal ; ils ne sont donc pas attaqués par le sodium.

On les obtient ordinairement en chauffant les alcools primaires avec de l'acide sulfurique ; la réaction se fait en deux phases ; il se forme d'abord de l'acide sulfovinique, c'est-à-dire l'éther composé acide de H^2SO^4 :

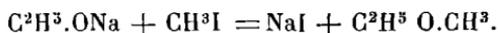


puis, sous l'action d'une seconde molécule d'alcool, cet éther composé donne l'éther ordinaire avec régénération de H^2SO^4 :



Une quantité limitée de H^2SO^4 peut ainsi transformer en éther une quantité très grande d'alcool (une petite portion de H^2SO^4 finit cependant par se réduire et se dégager sous la forme de SO^2).

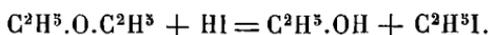
On peut également chauffer les alcools sodés (alcooolates de sodium) avec les iodures alcooliques :



Les alcools tertiaires ne fournissent pas d'éthers oxydes.

Propriétés des éthers oxydes. — Ce sont des corps très stables, qui ne sont attaqués ni par les alcalis, ni par le sodium, ni par les acides étendus. En les surchauffant avec de l'eau en présence d'un peu de H^2SO^4 , on les retransforme en alcool ;

si on les sature de gaz HI, ils se décomposent en alcool et iodure alcoolique :



On peut les désigner par les noms des carbures qui les composent, reliés par la particule — *oxy* — : $\text{C}^2\text{H}^5.\text{O}.\text{C}^2\text{H}^5$ éthane-oxy-éthane ; $\text{C}^2\text{H}^5.\text{O}.\text{CH}^3$ éthane-oxy-méthane.

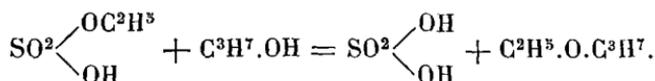
Éther ordinaire ou *oxyde d'éthyle*, ou *éthane-oxy-éthane* $\text{C}^2\text{H}^5.\text{O}.\text{C}^2\text{H}^5$. — Appelé improprement éther sulfurique. Ce composé se prépare en faisant arriver goutte à goutte l'alcool dans un ballon chauffé à 140°, où l'on a préalablement mélangé l'acide sulfurique avec une certaine quantité d'alcool. L'éther se vaporise au fur et à mesure de sa production, et on le condense par refroidissement. Après l'avoir débarrassé de l'alcool entraîné par agitation avec de l'eau, on le distille sur de la chaux ou du chlorure de calcium et enfin sur du sodium ; on a ainsi l'éther anhydre ou absolu.

L'éther est un liquide très mobile, très volatil, ayant une odeur spéciale, agréable ; il bout à + 35° et se solidifie à — 129°. Il se dissout dans 10 parties d'eau et, réciproquement, il dissout environ 1/50 de son volume d'eau. Il s'enflamme facilement, et ses vapeurs forment avec l'air un mélange fortement détonant ; on doit donc le manier avec prudence. L'éther est un excellent solvant pour un grand nombre de matières organiques. — C'est un anesthésique remarquable, et il agit comme calmant ; la *liqueur de Hoffmann* est un mélange à parties égales d'alcool et d'éther. L'évaporation de l'éther produisant un froid considérable, il sert aussi dans les anesthésies locales.

Les autres éthers se préparent comme l'éther ordinaire ; le méthane-oxy-méthane (oxyde de méthyle) $\text{CH}^3.\text{O}.\text{CH}^3$ est gazeux à la température ordinaire.

Si, à un moment donné, on remplace dans la préparation

l'alcool ordinaire par un autre alcool, on obtient un éther mixte :

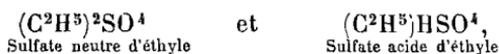


II. — Éthers des acides minéraux. — Éthers composés

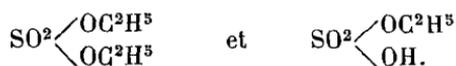
Ces éthers résultent de l'action des oxacides sur les alcools (p. 26).

On peut les considérer comme des espèces de *sels*, qu'on obtient en remplaçant l'hydrogène de l'acide par un radical hydrocarboné CH^3 , C^2H^5 ... Si, dans l'acide azotique HAzO^3 , on remplace l'atome d'hydrogène par du potassium, on forme l'azotate de potassium KAzO^3 ; en le remplaçant par le radical méthyle, on aura l'azotate de méthyle CH^3AzO^3 . On peut également dériver ces éthers des alcools dont l'hydrogène typique est remplacé par un *radical acide* (le radical acide se déduit de l'acide par la suppression de l'oxhydrile). Dans l'acide nitrique HAzO^3 ou AzO^2OH , le radical acide est AzO^2 ; si ce radical prend la place de l'hydrogène typique de l'alcool méthylique $\text{CH}^3.\text{OH}$, nous formerons le même éther composé $\text{CH}^3.\text{O}.\text{AzO}^2$ ou $\text{AzO}^2.\text{O}.\text{CH}^3$.

Les acides monobasiques ne donnent qu'un éther appelé *éther neutre*; les acides bibasiques forment deux séries d'éthers, analogues aux sels neutres et aux sels acides; ce sont les éthers neutres et les éthers acides; ainsi l'acide sulfurique forme le sulfate neutre de potassium K^2SO^4 et le bisulfate ou sulfate acide KHSO^4 ; on aura de même

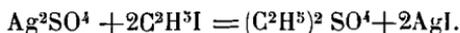


formules qu'on écrit souvent



Préparation des éthers composés. — On prépare souvent les éthers par l'union directe de l'acide et de l'alcool, mais la combinaison n'est jamais intégrale, à cause de l'action inverse de l'eau sur l'éther. Il se forme un état d'équilibre lorsque les 2/3 environ de l'alcool et de l'acide sont combinés. Si, en particulier, dans la préparation des éthers composés à acides organiques (acides acétique, oxalique, etc.) l'on veut que la réaction soit complète, il faut fixer l'eau, par exemple avec H^2SO^4 concentré ; on fait couler goutte à goutte le mélange d'acide et d'alcool dans l'acide sulfurique concentré chauffé à 130° ; l'éther formé distille aussitôt. — Ou bien, et c'est là une méthode souvent employée, on dirige dans le mélange d'acide et d'alcool un courant de gaz HCl sec.

Enfin, on peut partir des iodures hydrocarbonés, que l'on chauffe avec les sels d'argent correspondants :



Propriétés des éthers composés. — Les éthers neutres sont des liquides ordinairement volatils, à odeur agréable, à points d'ébullition peu élevés, presque tous insolubles dans l'eau. Ils possèdent une réaction neutre. — Les éthers acides, au contraire, ont une réaction acide ; ils sont solubles dans l'eau, dénués d'odeur, et moins stables que les éthers neutres. Possédant encore une fonction acide, ils sont susceptibles de former des sels et des éthers.

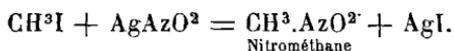
Tous les éthers composés peuvent être *saponifiés* (p. 26) ; c'est là une propriété caractéristique. On détermine la saponification en les chauffant avec des alcalis ou des acides étendus ou bien en les surchauffant avec de la vapeur d'eau à $130-180^\circ$. Il y a même quelques éthers qui se saponifient à la température ordinaire, dès qu'on les mélange avec de l'eau.

Les *éthers de l'acide azotique* se forment directement par l'action de l'acide sur l'alcool, en présence de l'urée. Ils renferment beaucoup d'oxygène et détonent quand on les

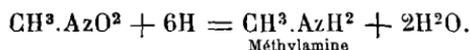
chauffe brusquement. L'étain et l'acide chlorhydrique les réduisent en donnant du chlorhydrate d'hydroxylamine (*Chimie minérale*, p.109).

Les éthers de l'acide azoteux se préparent en faisant arriver les vapeurs nitreuses dans les alcools, ou bien en traitant par H^2SO^4 le mélange de l'alcool et d'azotate de soude. Nous citerons l'azotite d'amyle $AzO.O.C^5H^{11}$, qui est employé souvent en chimie ainsi qu'en médecine.

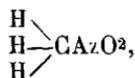
On obtient les isomères de ces éthers azoteux en traitant les iodures hydrocarbonés par l'azotite d'argent :



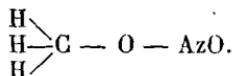
Ces corps sont les *dérivés nitrés* des carbures ; ils diffèrent des éthers azoteux en ce qu'ils ne sont pas saponifiables et, quand on les réduit, ils forment des amines (p. 47) :



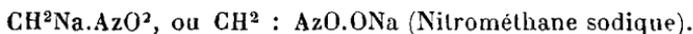
On admet que, dans ces composés, l'azote est uni directement au carbone :



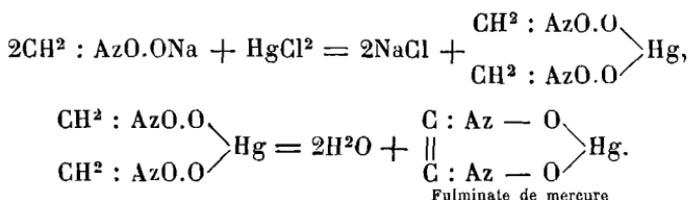
tandis que, dans les éthers nitreux correspondants, l'azote est séparé du carbone par 1 atome d'oxygène :



Ces dérivés nitrés sont de véritables acides dont 1 atome d'hydrogène peut être remplacé par des métaux. Par exemple, avec le sodium, on aura :

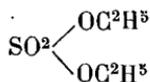


Une solution de nitrométhane sodique traitée par du bichlorure de mercure donne un précipité de nitrométhane mercurique, qui perd presque aussitôt 2 molécules d'eau et se transforme en *fulminate de mercure* :



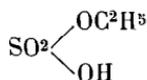
Le fulminate de mercure se prépare d'habitude en chauffant l'alcool avec de l'acide nitrique et de l'oxyde de mercure ; il cristallise en beaux prismes blancs qui détonent avec une extrême violence sous l'action de la chaleur ou d'un choc. Il est employé dans la confection des capsules.

Éthers de l'acide sulfurique. — L'éther neutre $(\text{C}^2\text{H}^5)^2\text{SO}^4$ ou



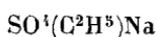
est un liquide huileux, insoluble dans l'eau, d'une odeur agréable de menthe poivrée ; on l'obtient par l'action de l'acide sulfurique fumant sur l'alcool.

L'éther acide



ou *acide sulfovinique*, que nous avons déjà souvent rencontré, se distingue de l'acide sulfurique libre par la solubilité de ses sels de baryum et de plomb. On sépare facilement l'éther de l'acide sulfurique non étherifié par l'addition de carbonate de baryte ; on recueille sur filtre le précipité de

sulfate de baryte, et la liqueur, après concentration, laisse déposer le sulfovinat de baryum, que l'on décompose en ajoutant goutte à goutte la quantité théorique de H^2SO^4 . — L'acide sulfovinique libre constitue un liquide huileux peu stable; il se saponifie rapidement quand on fait bouillir sa solution aqueuse. C'est un acide monobasique, qui forme de beaux sels cristallisés. Le sulfovinat de sodium



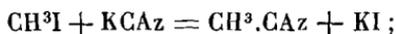
est employé en médecine.

Il est bon de remarquer que les dérivés monohalogénés des carbures (p. 22), par exemple les chlorures, bromures, iodures, de méthyle, d'éthyle..., sont de véritables éthers des acides halogénés HCl, HBr, HI, aussi bien par le mode de formation — combinaison directe de l'acide et de l'alcool avec élimination de 1 molécule d'eau (voir p. 21 et 29) — que par la décomposition sous l'action de l'eau en acide et en alcool. Pour cette raison, le méthane chloré s'appelle quelquefois *éther méthyl-chlorhydrique*; l'éthane chloré, *éther éthyl-chlorhydrique* ou simplement *éther chlorhydrique*, etc.

III. — Nitriles et carbylamines

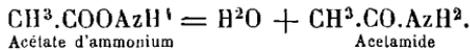
Parmi les dérivés alcooliques importants, il faut ranger ceux de l'acide cyanhydrique HCAz (p. 93); si, dans ce composé, on remplace l'hydrogène par des radicaux hydrocarbonés, on obtient, suivant les cas, des nitriles ou des carbylamines.

Les nitriles prennent naissance quand on chauffe les iodures hydrocarbonés avec du cyanure de potassium :

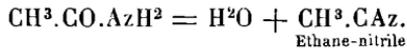


ce mode de formation peut les faire envisager comme des dérivés de l'acide cyanhydrique.

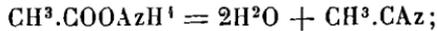
On les obtient encore en partant des sels ammoniacaux des acides correspondants; chauffés en tubes fermés vers 230°, ces corps perdent 1 molécule d'eau et donnent les *amides*:



Les amides peuvent encore perdre 1 molécule d'eau sous l'action d'un déshydratant, tel que P²O⁵, et ils fournissent alors le nitrile:



Aussi les nitriles se forment-ils par l'action directe de P²O⁵ sur les sels ammoniacaux :



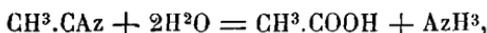
et on les appelle souvent, pour cette raison, nitriles d'un acide: CH³.CAz, nitrile de l'acide acétique ou acéto-nitrile; l'acide cyanhydrique lui-même est le nitrile de l'acide formique ou formonitrile HCAz.

Pour la *nomenclature*, on dérive les nitriles des carbures en remplaçant le groupe CH³ par le groupe *nitrile* CAz, et l'on fait suivre du mot nitrile le nom du carbure générateur: HCAz, méthane-nitrile (acide cyanhydrique); CH³CAz, éthane-nitrile, etc.

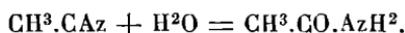
Propriétés des nitriles. — Les nitriles sont ordinairement des liquides volatils sans décomposition, d'une odeur éthérée assez agréable, quand ils sont purs, plus légers que l'eau, assez stables en présence de ce liquide.

Ces composés permettent de réaliser d'importantes réactions; ils ne sont pas saponifiables dans le sens ordinaire du mot, c'est-à-dire ils ne se décomposent pas en acide cyanhydrique et alcool correspondant; mais, sous l'action des acides, des

alcalis et de l'eau surchauffée, ils donnent de l'ammoniaque et l'acide générateur :



et souvent, comme produits intermédiaires, les amides :

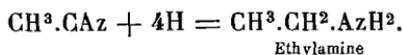


Cette réaction, qui transforme le groupe nitrile CAz en groupe carboxyle COOH, porte aussi le nom de *saponification*.

Elle est extrêmement importante, car elle permet de passer par synthèse d'un alcool à un acide qui renferme 1 atome de carbone de plus que l'alcool :



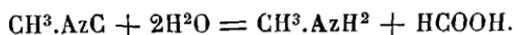
Les nitriles réduits par l'hydrogène naissant donnent des amines :



Carbylamines. — Si, dans la première réaction qui fournit les nitriles, on remplace le cyanure de potassium par le cyanure d'argent, il se forme, par double décomposition, des isomères des nitriles, les carbylamines :

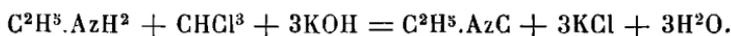


Ce sont des liquides à réaction un peu alcaline, presque insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther, d'une odeur repoussante, très vénéneux. Leurs réactions sont complètement différentes de celles des nitriles ; ils ne se saponifient pas sous l'action de l'eau et des acides étendus ; à chaud, ils donnent des amines et de l'acide formique :



Il semble d'après cela que, dans ces corps, l'azote est uni au radical hydrocarboné; c'est pourquoi le groupe caractéristique des carbylamines s'écrit AzC (avec Az pentavalent); on le distingue ainsi du groupe nitrile CAz (avec Az trivalent), auquel, par saponification, on enlève facilement l'azote sous la forme d'ammoniaque, le carbone restant lié au radical hydrocarboné, pour donner un acide.

Les carbylamines se forment aussi dans l'action du chloroforme sur les amines en présence de la potasse en solution alcoolique; exemple :

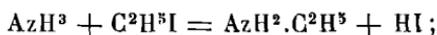


C'est là une réaction caractéristique du chloroforme; on l'emploie dans les recherches médico-légales.

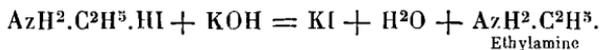
AMINES

On donne le nom d'*amines* ou d'*ammoniaques composées* à des bases qui dérivent de l'ammoniaque par substitution de radicaux hydrocarbonés à l'hydrogène de AzH³.

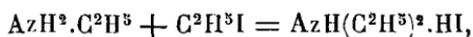
On les obtient en chauffant de l'ammoniaque en solution concentrée avec un dérivé monohalogéné des carbures :



mais l'hydracide formé ne se dégage pas; il se combine à l'amine pour former un sel AzH².C²H⁵.HI (iodure d'éthylamine, comparable à l'iodure d'ammonium AzH⁴I, dont 1 atome d'hydrogène est remplacé par le radical C²H⁵). En distillant ce sel avec la potasse, on peut en extraire l'amine libre :

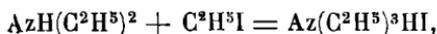


Cette amine peut s'unir de nouveau à l'iodure d'éthyle :



et le sel obtenu donnera, par l'action de la potasse, la diéthylamine $AzH(C^2H^5)^2$.

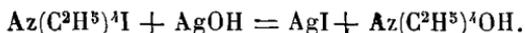
Cette base fixera à son tour l'iodure hydrocarboné :



et la potasse dégagera de ce composé la triéthylamine



La triéthylamine est aussi susceptible de s'unir à l'iodure d'éthyle; le corps qui en résulte $Az(C^2H^5)^4I$ est l'iodure d'une base que l'oxyde d'argent décompose en hydrate de tétréthylammonium et iodure d'argent :



Nous avons vu que l'on pouvait encore obtenir des amines par la réduction des dérivés nitrés des carbures (p. 41) et par la réduction des nitriles (p. 45).

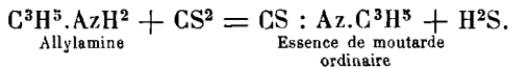
Propriétés des amines. — Les premières amines ressemblent tout à fait à l'ammoniaque ; elles possèdent une odeur ammoniacale, donnent des fumées blanches avec les acides volatils, fournissent des précipités avec le chlorure de platine et le chlorure d'or. Leur solution aqueuse est souvent plus basique que celle du gaz ammoniac. Les premiers termes des amines sont gazeux, puis viennent des liquides facilement volatils, solubles dans l'eau ; la solubilité diminue à mesure qu'augmente le nombre d'atomes de carbone. Les derniers termes sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther et ont un point d'ébullition élevé (l'amine en C^9 ne bout que vers 200°).

Les amines sont dites *primaires*, *secondaires* ou *tertiaires*, suivant qu'on a remplacé, dans AzH^3 , 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène par des radicaux. Dans les amines primaires, 2 atomes d'hydrogène sont encore susceptibles de substitu-

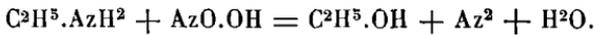
tion; dans les secondaires, il n'y en a plus qu'un seul; les amines tertiaires ne possèdent plus d'hydrogène libre.

Nous avons vu (p. 46) qu'avec le chloroforme et la potasse les amines primaires forment des carbylamines.

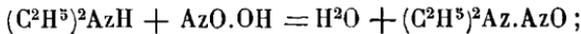
Avec le sulfure de carbone les amines primaires forment les *essences de moutarde* ou éthers de l'acide isothiocyanique (p. 102); par exemple:



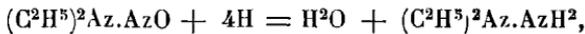
L'acide azoteux décompose les amines primaires avec dégagement d'azote et formation d'alcools:



Avec les amines secondaires on obtient des dérivés *nitrosés*, caractérisés par le groupe AzO:



ce sont des composés neutres, légèrement colorés en jaune, qu'une faible réduction transforme en *hydrazines substituées*:

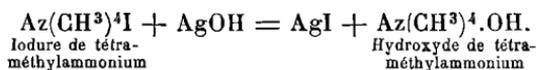


dérivant de l'hydrazine AzH² — AzH².

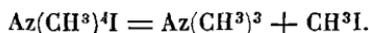
Enfin, l'acide azoteux est sans action sur les amines tertiaires.

Bases quaternaires. — Nous avons dit que les amines tertiaires se combinaient aux éthers halogénés pour former des composés qui renferment quatre radicaux hydrocarbonés et que la potasse n'altère pas. Ces composés sont les sels de véritables bases, aussi fortes que la potasse et la soude; on

peut les isoler en traitant le sel par l'oxyde d'argent fraîchement préparé (encore humide) :



Ces bases constituent à l'état libre des masses cristallines, déliquescentes, en tous points analogues à la potasse. Avec HI elles forment les iodures $\text{Az}(\text{CH}^3)^4\text{I}$ qui ont servi à les préparer ; la chaleur décompose ces sels avec départ de 1 molécule d'éther halogéné et reformation de l'amine tertiaire :

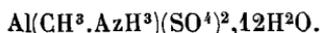


Les bases quaternaires donnent naissance à un grand nombre de sels.

La *méthylamine*, $\text{CH}^3.\text{AzH}^2$, se forme dans la distillation des os, du bois, dans la décomposition de certains alcaloïdes ; elle se trouve dans la saumure de harengs. C'est un gaz condensable à -6° , très soluble dans l'eau ; la solution est plus basique que celle de l'ammoniaque. Elle forme avec le chlorure de platine un précipité de chloroplatinate



avec le chlorure d'or, un chloroaurate $\text{AuCl}^3, 2\text{CH}^3.\text{AzH}^2.\text{HCl}$;
avec le sulfate d'alumine et l'acide sulfurique, un *alun*

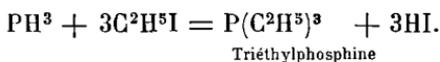


L'*éthylamine* $\text{C}^2\text{H}^5.\text{AzH}^2$ a des propriétés tout à fait analogues ; c'est un liquide bouillant à $+19^\circ$, sa solution est un peu plus basique que celle de la méthylamine.

Nous avons cité la *triméthylamine* à propos du chlorure de méthyle (p. 22).

PHOSPHINES

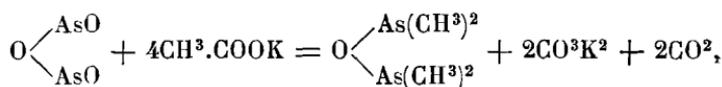
L'hydrogène phosphoré PH^3 , semblable au gaz ammoniac (*Chimie minérale*, p. 127), est aussi susceptible de se combiner aux iodures hydrocarbonés pour former des corps analogues aux amines; ce sont les phosphines, dont les propriétés basiques sont, du reste, bien inférieures à celles des amines :



Par contre, les dérivés quaternaires sont des bases énergiques; exemple : l'hydrate de tétraméthylphosphonium $\text{P}(\text{CH}^3)^4.\text{OH}$.

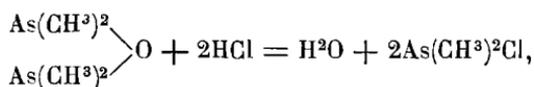
ARSINES

L'arsenic peut également se combiner aux radicaux hydrocarbonés, surtout à ceux qui renferment, outre le carbone et l'hydrogène, des éléments ayant un caractère acide (*négatif*), tels que l'oxygène, le chlore, etc. Ainsi, en distillant de l'acétate de potasse avec de l'anhydride arsénieux il se forme de l'oxyde de cacodyle :

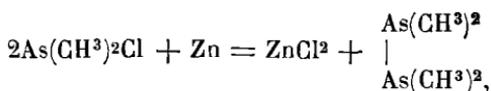


liquide à odeur repoussante, qui attaque violemment la muqueuse nasale. Le groupe monovalent $\text{As}(\text{CH}^3)^2$ a reçu le nom de *cacodyle*; il n'est pas susceptible d'exister à l'état libre; comme le méthyle CH^3 , il se double quand on veut le mettre en liberté. — La réaction précédente peut servir à la recherche de As^2O^3 et peut être mise à profit pour découvrir des traces d'acide acétique.

L'oxyde de cacodyle, traité par HCl, fournit le chlorure:



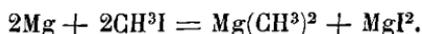
lequel, chauffé avec des copeaux de zinc, dans une atmosphère de gaz carbonique, donne le *cacodyle* lui-même :



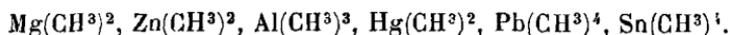
liquide incolore, insoluble dans l'eau, bouillant à 170°, d'une odeur extrêmement désagréable, qui provoque le vomissement. Le cacodyle est inflammable spontanément à l'air, ainsi que son chlorure.

COMPOSÉS ORGANOMÉTALLIQUES

On a pu combiner un grand nombre de métaux avec les radicaux hydrocarbonés, presque toujours en chauffant le métal avec un éther iodhydrique :



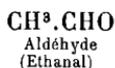
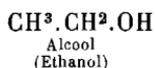
Ce sont des liquides mobiles, dont un certain nombre s'enflamment spontanément à l'air et sont décomposables par l'eau (Mg, Zn, Al), les autres sont stables (Hg, Pb, Sn). Ces composés sont intéressants pour certaines synthèses et au point de vue théorique, parce qu'ils permettent de déterminer la valence du métal. Nous citerons par exemple les combinaisons suivantes :



ALDÉHYDES ET CÉTONES

Les aldéhydes et les cétones sont des substances qui proviennent de l'oxydation des alcools primaires et secondaires;

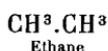
elles diffèrent de ces alcools par 2 atomes d'hydrogène en moins. — Nous avons vu que l'oxydation des alcools primaires fournit d'abord une aldéhyde, puis un acide qui renferme autant d'atomes de carbone que l'alcool :



aussi les aldéhydes possèdent-elles de fortes propriétés réductrices.

Les cétones, au contraire, qui proviennent des alcools secondaires, sont difficiles à oxyder : elles n'ont pas de propriétés réductrices. Si on les oxyde, elles donnent des acides ayant moins d'atomes de carbone que l'alcool générateur ou que la cétone; en d'autres termes, la molécule se scinde en deux ou plusieurs autres molécules.

Au point de vue de la nomenclature, les aldéhydes dérivent des hydrocarbures par la substitution du radical monovalent CHO au radical monovalent CH³; elles sont caractérisées par la terminaison *al* :



De même, les cétones diffèrent des carbures par la substitution du radical bivalent CO au radical bivalent CH²; elles sont caractérisées par la désinence *one* :



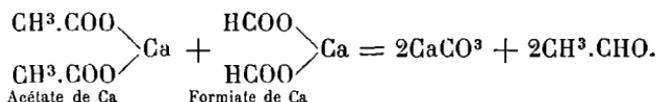
ALDÉHYDES

On les obtient : 1° Par oxydation ménagée des alcools primaires, au moyen de K²Cr²O⁷ ou de MnO² et d'acide sulfurique étendu; quelquefois en présence de l'air sous l'action des ma-

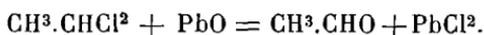
tières poreuses, comme la mousse de platine ou le noir animal :



2° En chauffant le sel de chaux des acides monobasiques correspondants avec le formiate de chaux :



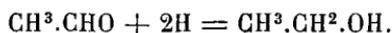
3° En partant des dérivés halogénés en CHX^2 , que l'on surchauffe avec de l'eau ou que l'on fait bouillir avec de l'eau et de l'oxyde de plomb :



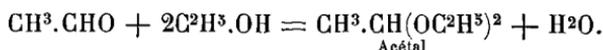
Propriétés des aldéhydes. — Les aldéhydes sont des liquides neutres (le premier terme HCHO est gazeux, l'éthanal $\text{CH}^3.\text{CHO}$ bout à $+ 21^\circ$), possédant une odeur particulière; elles sont volatiles et solubles dans l'eau, quand elles ne renferment pas trop de carbone. Les termes supérieurs sont solides, sans odeur, semblables aux paraffines. Les aldéhydes donnent naissance à un grand nombre de réactions :

1° Elles s'oxydent avec la plus grande facilité, soit à l'air libre, soit en présence de CrO^3 , pour donner des acides; aussi elles réduisent les solutions ammoniacales d'argent et de cuivre (réaction caractéristique de ces composés).

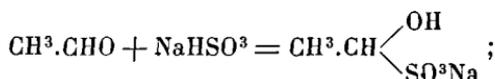
2° L'hydrogène naissant les réduit avec régénération de l'alcool :



3° Les aldéhydes se combinent dans certaines conditions à 2 molécules d'alcool pour former les *acétals* :

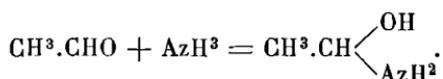


4° Elles s'unissent au bisulfite de soude, avec lequel elles contractent des combinaisons cristallisées, solubles dans l'eau, assez peu dans l'alcool, facilement décomposables par H^2SO^4 ou le carbonate de soude :



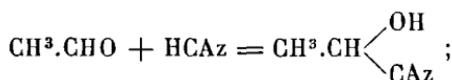
ces combinaisons bisulfitiques sont importantes : grâce à elles il est souvent facile de retirer les aldéhydes engagées dans les mélanges et de les obtenir à l'état de pureté.

5° Elles se combinent à l'ammoniaque :



Ces *aldéhyd-ammoniaques* sont des produits cristallisés, solubles dans l'eau, peu dans l'alcool, insolubles dans l'éther ; elles peuvent également servir à l'extraction et à la purification des aldéhydes ; les acides les dédoublent en leurs composants.

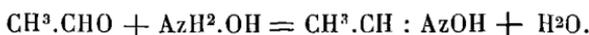
6° Avec l'acide cyanhydrique il se forme des *cyanhydrines* (nitriles des oxyacides) :



ces nitriles, saponifiés, fournissent des acides qui renferment de plus le groupement OH des alcools (acides-alcools).

Les aldéhydes forment des combinaisons caractéristiques avec l'hydroxylamine et la phénylhydrazine.

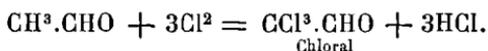
7° Avec l'hydroxylamine on obtient les oximes (*aldoximes*) :



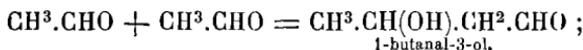
8° Avec la phénylhydrazine on forme les *hydrazones* :



9° Le chlore et le brome agissent par substitution :



10° Signalons, enfin, la grande tendance des aldéhydes à se *polymériser*, soit quand on les abandonne à elles-mêmes, soit quand on les mélange à des traces d'acides ; — et à se *condenser*, c'est-à-dire à former des produits qui renferment deux fois plus d'atomes de carbone :



c'est la condensation *aldolique*, ainsi appelée parce qu'elle donne naissance à un corps (*aldol*) qui est simultanément aldéhyde et alcool.

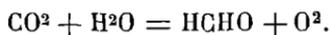
Méthanal, aldéhyde formique ou formol, HCHO. — On le prépare par oxydation ménagée du méthanol, par exemple en dirigeant un mélange d'air et de vapeurs de méthanol sur des spirales de cuivre ou sur du coke chauffés au rouge. Une oxydation trop rapide fournirait de l'acide formique.

Le méthanal pur est un gaz qui se condense à 21° en se polymérisant en C³H⁶O³. Dans la pratique, on se sert d'une solution à 40 0/0, remarquable par son action antiseptique. Le méthanal se polymérise facilement en donnant des produits solides ; en présence de la chaux, les solutions se transforment peu à peu en *acrose* (ou fructose inactif) :

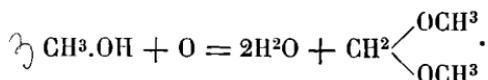


premier terme de la synthèse des matières sucrées.

Il est probable que le méthanal joue un rôle important dans les phénomènes de nutrition et de transformation des plantes, la chlorophylle décomposant l'acide carbonique de l'air d'après le schéma :



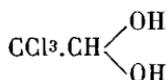
Sous le nom de *méthylal*, on se sert en médecine d'un hypnotique qui n'est autre chose que l'acétal de l'aldéhyde formique et qu'on obtient en chauffant dans une cornue 1 partie d'alcool méthylique, 1 partie de MnO^2 et 1 partie H^2SO^4 concentré :



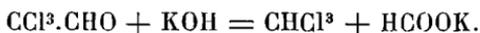
Liquide mobile, incolore, à odeur aromatique et pénétrante, bouillant à 42° .

Chloral ou **trichloro-éthanal**, $\text{CCl}^3.\text{CHO}$. — Le chloral se prépare en faisant passer un courant de chlore dans l'alcool absolu ou aussi concentré que possible; on refroidit au début pour modérer la réaction, puis on termine en chauffant au bain-marie à 100° . On traite ensuite par H^2SO^4 concentré; enfin, on distille sur de la chaux vive en poudre. — Le chloral est un liquide incolore, huileux, d'une odeur irritante, bouillant à 98° , soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; ses solutions ne sont pas précipitées par AgAzO^3 .

Le chloral s'unit à 1 molécule d'eau pour former l'*hydrate*

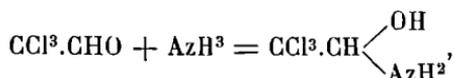


qui constitue de beaux prismes, solubles dans l'eau, fondant à 57° , se dissociant par la distillation en eau et chloral anhydre. L'hydrate de chloral est très employé en médecine comme anesthésique et antiseptique. Nous savons que les alcalis le décomposent en chloroforme et formiate :



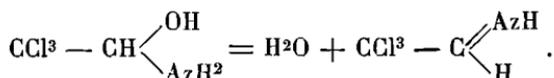
Cette réaction paraît se passer aussi à l'intérieur de l'organisme, quand on a absorbé du chloral.

Une solution de chloral anhydre dans le chloroforme, traitée par du gaz ammoniac sec, fournit la *chloralammoniaque*, ou *chloralamine* :



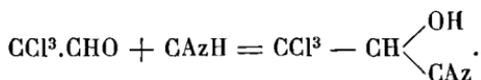
composé qui se dépose, par évaporation de la solution chloroformique, en aiguilles blanches et fines, fondant à 82-84°.

Quand on chauffe ce composé à 100° ou qu'on porte à la température de l'ébullition un mélange d'hydrate de chloral et d'acétate d'ammonium, on obtient par traitement de la masse avec de l'eau froide un précipité cristallin, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther et qui est constitué par de la *chloralimine* :



Ces deux composés (chloralamine et chloralimine) sont employés comme hypnotiques, au même titre que l'hydrate de chloral.

Enfin, 60 parties d'hydrate de chloral, chauffées pendant huit heures à 60-70° avec 40 parties d'acide cyanhydrique à 45 0/0, fournissent, par évaporation de la liqueur, un produit qui, purifié par cristallisation dans l'eau ou dans le sulfure de carbone, constitue le *cyanhydrate de chloral* :

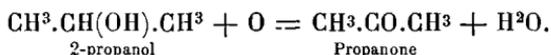


Ce corps, préconisé comme succédané de l'eau d'amandes amères, se présente sous la forme d'une masse blanche analogue au chloral. Il fond à 61° et se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther.

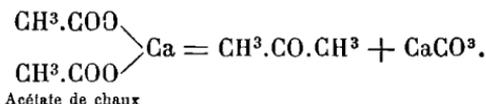
Acroléine. — Parmi les aldéhydes non saturées, nous citerons l'*acroléine* ou *propéнал* $\text{CH}^2\text{:CH}\cdot\text{CHO}$; cette aldéhyde prend naissance dans l'oxydation ménagée de l'alcool allylique (p. 35); elle se forme dans la distillation des graisses et constitue un produit de déshydratation de la glycérine. C'est un liquide bouillant à 52° , attaquant vivement les muqueuses; la graisse brûlée lui doit son odeur.

CÉTONES

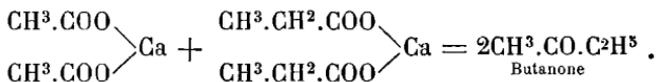
Les cétones prennent naissance: 1° Dans l'oxydation des alcools secondaires:



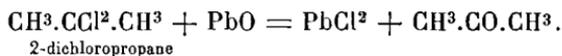
2° En distillant les sels de chaux des acides organiques (à l'exception des formiates):



Avec 2 sels de calcium différents, on obtient des cétones qui possèdent des radicaux différents:

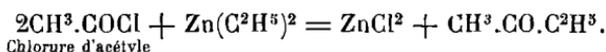


3° En surchauffant avec de l'eau ou de l'oxyde de plomb les dérivés bichlorés des carbures qui renferment le groupe CCl^2 :



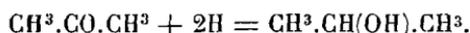
Ces trois modes de formation correspondent entièrement à ceux des aldéhydes. Un mode de préparation très général

convient particulièrement aux cétones ; il consiste à faire agir les chlorures acides sur les composés organo-métalliques du zinc :



Propriétés des cétones. — Les cétones sont des liquides plus légers que l'eau ; les termes supérieurs, à partir de C^{12} , sont solides.

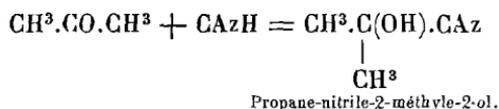
Par l'hydrogène naissant, on les ramène partiellement à l'état d'alcools secondaires :



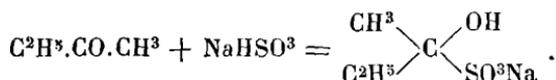
Les oxydants les transforment en acides ayant moins d'atomes de carbone que l'alcool générateur :



Les cétones ne jouissent pas de propriétés réductrices. Le pentachlorure de phosphore PCl^5 les transforme en dérivés bihalogénés des carbures (p. 23). Elles se combinent à l'acide cyanhydrique pour former des nitriles (comme les aldéhydes) :

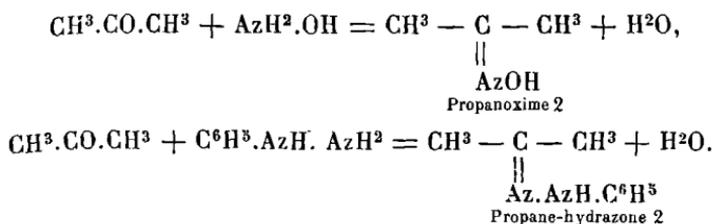


Celles qui renferment le groupement $\text{CO}.\text{CH}^3$ peuvent fixer le bisulfite de soude et donner des combinaisons cristallisées :



Comme les aldéhydes, elles se combinent à l'hydroxylamine

et à la phénylhydrazine en formant des *cétoximes* et des *hydrazones*:



Les cétones ne se polymérisent pas, mais elles se *condensent* sous l'influence d'agents divers (CaO, KOH, HCl, H²SO⁴):



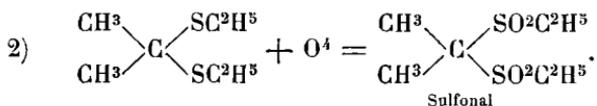
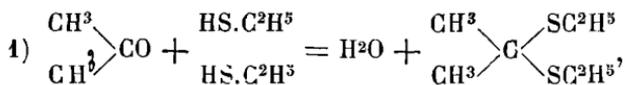
Acétone ordinaire ou **propanone**. CH³.CO.CH³. — On la trouve en petite quantité dans l'urine, le sang, la sueur; en plus grande quantité dans l'urine des diabétiques. Elle se forme dans la calcination du bois et s'obtient dans la distillation sèche de l'acétate de chaux. — Liquide incolore, à odeur rafraîchissante, étherée, qui bout à 56°, soluble dans l'alcool et l'éther. KMnO⁴ à froid ne l'oxyde pas; CrO³ la transforme en acides acétique et carbonique.

Parmi les homologues supérieurs de l'acétone (propanone), nous ne citerons que la *butanone 2*, C²H⁵.CO.CH³ bouillant à 81°; la *pentanone 2*, CH³.CO.C³H⁷ bouillant à 102°.

Toutes ces cétones ont servi à la préparation de combinaisons employées comme hypnotiques et dont le type est le sulfonal ou *diéthylsulfonediméthylméthane*.

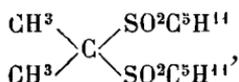
Ces corps s'obtiennent en condensant des mercaptans (C²H⁵.SH, C⁵H¹¹.SH) avec les cétones, par l'intermédiaire de

HCl; on oxyde ensuite le produit de la réaction avec une solution de permanganate de potasse à 5 0/0 :



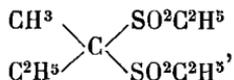
Le sulfonal constitue des cristaux incolores, fondant à 125-126°, stables à l'air, peu solubles dans l'eau.

L'*amylsulfonal*



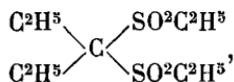
obtenu avec la propanone et le mercaptan amylique, fond à 91°,5.

Le *trimal*



préparé avec la butanone et le mercaptan éthylique, fond à 76°.

Le *tétronal*

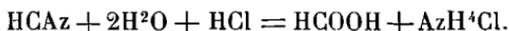


fond à 89°

ACIDES GRAS MONOBASIQUES

Les acides gras sont des corps qui résultent de l'oxydation des alcools ou des aldéhydes correspondants. Ces acides sont monobasiques parce [qu'ils ne sont capables de donner qu'une catégorie de sels et d'éthers ; ils ne renferment donc que 1 atome d'hydrogène susceptible d'être remplacé par un métal.

On les obtient encore par la saponification des nitriles ou dérivés cyanés des carbures (p. 45). La réaction s'effectue avec de la potasse ou de l'acide chlorhydrique. En partant du premier nitrile HCAz (acide cyanhydrique ou méthane-nitrile), on tombe ainsi sur l'acide formique (méthanoïque) :



Avec l'éthane-nitrile (acétonitrile) on obtient l'acide acétique (éthanoïque) :



Cette réaction importante permet de passer des alcools aux acides qui renferment 1 atome de carbone de plus, comme nous l'avons déjà fait remarquer (p. 45). On trouve un certain nombre d'acides à l'état libre ou sous la forme d'éthers ; par exemple, les cires sont des acides combinés avec des alcools monoatomiques (renfermant un seul OH) ; les graisses et les huiles sont constituées par des acides unis à la glycérine, alcool triatomique $\text{C}^3\text{H}^3(\text{OH})^3$. Ces éthers, par saponification, donnent les acides correspondants, comme nous le verrons un peu plus loin.

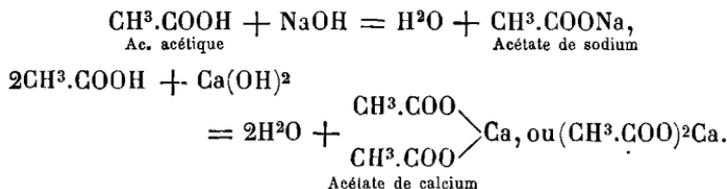
Nomenclature. — Au point de vue schématique, on peut considérer les acides comme des carbures où l'on a remplacé le radical monovalent CH^3 par le radical monovalent COOH

appelé *carboxyle* ; leur nom est tiré de celui de l'hydrocarbure suivi du suffixe « *oïque* ». Exemple: le méthane CH_4 ou HCH_3 donne HCOOH , acide méthanoïque (formique) ; de l'éthane $\text{CH}_3.\text{CH}_3$ on dérive $\text{CH}_3.\text{COOH}$, acide éthanoïque (acétique), etc.

On voit d'après ce mode de dérivation que la formule générale des acides gras saturés est $\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{O}_2$.

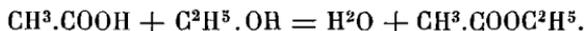
Propriétés des acides. — Les premiers termes sont des liquides bouillant sans décomposition, d'une odeur piquante, d'une action caustique; ils sont solubles dans l'eau, et la solution aqueuse possède une saveur acide très prononcée (comme celle des acides minéraux). Les termes moyens ont une odeur désagréable de beurre rance ou de sueur; ils sont huileux, peu solubles dans l'eau. La solubilité, l'odeur et la mobilité diminuent à mesure que s'accroît le nombre des atomes de carbone; le huitième terme est solide, il fond à 16° et distille à 236° ; le vingt-cinquième terme fond à 78° . Dans les termes élevés de la série, la propriété acide n'est plus accusée que par la faculté que le corps possède de se dissoudre dans les alcalis pour donner des sels.

Les acides organiques forment leurs sels dans les mêmes conditions que les acides minéraux; l'hydrogène du groupe carboxyle est remplacé par des métaux, et, suivant la valence de ceux-ci, la formation du sel exigera une ou plusieurs molécules d'acide :



Les acides organiques forment des éthers avec les alcools, comme les acides minéraux, et dans les mêmes circonstances ;

c'est l'hydrogène du groupe carboxyle qui est remplacé par le radical hydrocarboné :



Nous avons vu que les sels de calcium, chauffés avec du formiate de calcium, fournissent des aldéhydes; — et que la distillation de leurs sels de calcium (autres que le formiate) soit seuls, soit en présence de P^2O^5 , fournit des cétones.

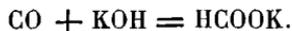
Acide méthanoïque ou formique



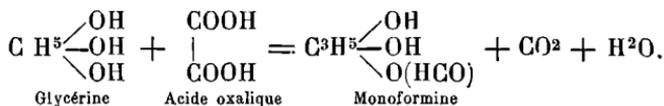
Il se trouve dans les tissus de certains animaux et de certaines plantes, par exemple chez les fourmis rouges, dans les feuilles du pin et du sapin, dans les piquants des orties, et en petite quantité dans la sueur et le sang humain.

Outre les modes de préparation généraux (saponification de HCAz , oxydation de $\text{CH}^3.\text{OH}$), nous rappellerons qu'on l'obtient dans la décomposition du chloral par la potasse (p. 24) et nous mentionnerons :

1° La synthèse directe de M. Berthelot, qu'on réalise en faisant absorber de l'oxyde de carbone par une solution concentrée de potasse à 100° :

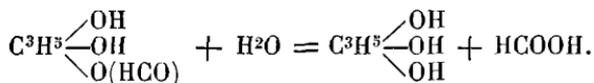


2° La préparation qui consiste à chauffer à $100-105^\circ$ un mélange de glycérine et d'acide oxalique. Il se produit d'abord l'éther formique primaire de la glycérine ou monoformine :



Si l'on continue à ajouter de l'acide oxalique ($\text{C}^2\text{O}^4\text{H}^2, 2\text{H}^2\text{O}$),

l'éther formique se décompose en acide formique, qui distille, et en glycérine :



On transforme cet acide brut en sel de plomb (composé bien cristallisé) et on décompose le sel préalablement desséché par un courant de gaz H^2S sec.

L'acide pur est un liquide bouillant à 99° , se congelant à $+9^\circ$. Il a une odeur très piquante et détermine sur la peau des plaies douloureuses. Chauffé avec l'acide sulfurique concentré, il se décompose nettement en $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$.

Il se distingue de tous ses homologues par son pouvoir réducteur, et il agit comme antiseptique énergique; il ressemble, à ce point de vue, à l'aldéhyde correspondante HCHO (méthanal).

Acide éthanoïque ou acétique

L'acide acétique se forme quand on abandonne à l'air de l'alcool dilué (solution aqueuse renfermant au maximum 15 0/0 d'alcool), en présence de certains ferments dont les colonies constituent la *mère du vinaigre* — *mycoderma aceti*.

Le *vinaigre* ordinaire est un liquide aqueux renfermant de 3 à 5 0/0 d'acide acétique, outre de petites quantités d'alcool, d'éthers, d'acides succinique et tartrique. Il provient de l'acétification du vin, qu'on abandonne dans des tonneaux ouverts, en présence d'un peu de vinaigre chargé de mycoderme (le milieu acide favorise le développement du ferment) — procédé d'Orléans. — En Allemagne, on fait couler la bière dans des tonneaux remplis de copeaux de bois ensemençés de mycodermes; un léger courant d'air circule en sens inverse, et la température est d'environ 30° ; c'est le procédé dit *rapide*.

La majeure partie de l'acide acétique, celle qui est utilisée dans l'industrie et en chimie, provient de la distillation du bois, dont nous avons parlé à propos du méthanol (p. 30). La partie aqueuse renferme de l'acide acétique, de l'acétone du méthanol; on la sature de craie et de chaux éteinte; l'acétate de chaux impur qui en résulte est décomposé par Na^2SO^4 ; l'acétate de soude brut est chauffé vers 250° pour détruire la majeure partie des matières organiques; enfin, on le fait cristalliser.

Le sel chauffé avec H^2SO^4 donne par distillation de l'acide acétique. — Pour l'avoir anhydre, *cristallisable*, on part de l'acétate de soude fondu et de l'acide sulfurique concentré. On obtient ainsi un liquide mobile très acide, à odeur spéciale (odeur acétique), donnant des cristaux qui fondent à $+17^\circ$; il bout à 118° et est un peu plus lourd que l'eau. Quand on le mélange à ce liquide, il se produit une contraction qui est *maximum* pour un mélange à molécules égales (densité maximum 1,075 à 15°); la densité d'un acide à 50 0/0 d'eau est à peu près égale à celle de l'acide anhydre. Il faut tenir compte de cette circonstance quand on veut déterminer la teneur en acide d'une solution aqueuse au moyen de l'aréomètre.

Sous le nom de *vinaigre radical*, on désigne le produit de la calcination de l'acétate de cuivre; c'est un mélange d'acide acétique et d'acétone.

Acétates. — L'acide acétique forme des sels avec l'ammoniaque et la plupart des métaux. L'*acétate d'ammonium* $\text{CH}^3\text{COOAzH}^4$ est employé comme diurétique et pour combattre les sueurs.

L'*acétate d'alumine*, dont les solutions sont obtenues en mélangeant du sulfate d'alumine à l'acétate de plomb ou de chaux, est employé comme mordant dans la teinture et l'impression. Ce sel est facilement décomposé par la vapeur d'eau; il abandonne l'alumine divisée sur la fibre; on favorise ainsi la fixation de la couleur.

L'*acétate neutre de cuivre* cristallisé $(C^2H^3O^2)_2Cu + H^2O$, (*cristaux de Vénus*) s'obtient par double décomposition entre l'acétate de chaux et le sulfate de cuivre; on filtre et on évapore. Beaux cristaux verts, solubles dans l'eau. Il sert à préparer le vinaigre radical.

Le *verdet* de Montpellier, ou *vert-de-gris*, s'obtient en abandonnant des lames de cuivre en contact des marcs de raisins frais. C'est un mélange de divers acétates basiques de cuivre. En y ajoutant une solution chaude d'acide arsénieux, on forme l'acéto-arsénite de cuivre, ou *vert de Sweinfurth*, couleur verte très toxique et qu'on emploie encore trop souvent pour colorer les papiers peints, les fleurs artificielles, les jouets d'enfants, etc.

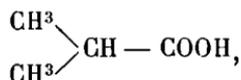
L'acide acétique forme avec le plomb divers sels; l'*acétate neutre de plomb* $(C^2H^3O^2)_2Pb, 3H^2O$ préparé en dissolvant la litharge dans l'acide acétique, est le *sel de Saturne* ou *sucré de Saturne* des pharmaciens. Il constitue des petits cristaux blancs, agglomérés, légèrement efflorescents, solubles dans l'eau, à saveur sucrée, puis astringente.

L'*acétate basique*, ou *sous-acétate de plomb*, se prépare d'habitude en solution; c'est l'*extrait de Saturne* des pharmaciens. On l'obtient en ajoutant 300 grammes d'acétate neutre cristallisé à 750 grammes d'eau chauffée au bain-marie, puis, après dissolution, 100 grammes de litharge pulvérisée. On continue à chauffer en agitant sans cesse jusqu'à dissolution complète de l'oxyde. On filtre et on conserve à l'abri de l'air dans des flacons bouchés. La densité de la liqueur doit être 1,32 à 15°. — La préparation peut aussi se faire à froid en réduisant la proportion d'eau à 700 gr. On prolonge alors le contact des matières en agitant souvent jusqu'à dissolution de la litharge.

Le sous-acétate de plomb liquide (20 grammes), additionné d'eau ordinaire (980 grammes), blanchit (*eau blanche* des pharmaciens). Le précipité est dû à un mélange de carbonate, chlorure et sulfate de plomb, formés aux dépens des sels dissous dans l'eau ordinaire.

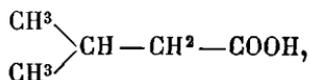
L'acide propanoïque (propionique), $C^3H^6O^2$, jouit des mêmes propriétés que l'acide acétique. Il bout à 140° .

Les deux acides en C^4 (acides butyriques), que l'on peut dériver théoriquement du précédent, existent tous deux. L'acide normal, ou acide butanoïque, $CH^3.CH^2.CH^2.COOH$, est le résultat de la fermentation butyrique du sucre ou de l'amidon sous l'action d'un microbe spécial, *bacillus butylicus*. On abandonne à une température de 40° un mélange de sucre (100 parties), de fromage avarié (10 parties), d'eau (1,000 parties) et de craie en poudre (100 parties); il se forme d'abord de la mannite, puis du lactate de calcium solide (fermentation lactique), qui se transforme bientôt en butyrate sous l'action prépondérante des bacilles butyriques. L'acide libre est un liquide épais, bouillant à 163° , d'une odeur rance désagréable. Son isomère, l'acide méthylpropanoïque

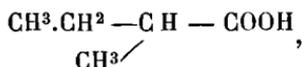


se trouve à l'état libre dans les racines de *Arnica montana* et dans le caroube. Il a été préparé au moyen du méthylpropane-nitrile. Il bout à 154° .

Des deux acides en C^4 on déduira théoriquement les acides en C^5 , les acides valérianiques tous connus. Le plus important est l'acide 3-méthylbutanoïque



que l'on trouve à l'état libre dans les racines de *Valeriana officinalis* et de *Angelica archangelica*, et dans l'huile de marsouin. — L'acide naturel est mélangé de son isomère, l'acide 2-méthylbutanoïque

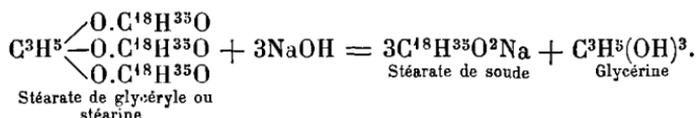


composé qui renferme un carbone asymétrique (p. 35) et qui jouit du pouvoir rotatoire, comme l'alcool correspondant (2-méthyle-1-butanol), d'où il dérive par oxydation.

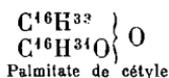
ACIDES GRAS PROPUREMENT DITS

Acides palmitique, stéarique, oléique

Ces acides, que l'on rencontre sous la forme d'éthers, renferment ordinairement un nombre pair d'atomes de carbone. On les retire de leurs éthers glycériques, graisses ou huiles, et des cires, par saponification, c'est-à-dire en faisant bouillir ces produits avec une base comme la potasse ou la soude. Exemple :



L'acide *hexadécanoïque* ou *palmitique*, $\text{C}^{16}\text{H}^{32}\text{O}^2$, se trouve sous la forme d'éther cétylique



dans le blanc de baleine, et d'éther glycérique dans un grand nombre de graisses et dans l'huile de palme. C'est un corps blanc, solide, fondant à 62°.

L'acide *octodécanoïque* ou *stéarique* $\text{C}^{18}\text{H}^{36}\text{O}^2$ existe dans les graisses, comme le précédent, sous la forme d'éther glycérique $\text{C}^3\text{H}^5(\text{O.C}^{18}\text{H}^{35}\text{O})^3$.

On obtient dans l'industrie le mélange des trois acides gras en saponifiant les graisses vers 170° ; on les chauffe à l'autoclave avec de l'eau et de la chaux ; la glycérine est mise en liberté ; on décompose les sels de calcium des acides gras par

H_2SO_4 et on distille vers 300° dans la vapeur d'eau surchauffée, qui entraîne et blanchit les acides. Le mélange semi-fluide des trois acides est séparé de l'acide oléique liquide par compression entre des plaques chaudes. La masse solide qui reste est ensuite fondue avec un peu de cire ou de paraffine, pour empêcher la cristallisation pendant le refroidissement, et on la coule dans des moules pour en faire des cierges ou des bougies.

L'acide stéarique pur fond à 69° . Les *bougies* dites *stéariques*, mélange d'acides palmitique et stéarique, fondent de 55 à 58° .

L'acide *heptadécanoïque* ou *margarique*, $\text{C}^{17}\text{H}^{34}\text{O}_2$, n'existe pas à l'état naturel ; on l'a obtenu synthétiquement en saponifiant l'heptadécane-nitrile $\text{C}^{16}\text{H}^{33}$.CAz. Il fond à 60° .

L'acide *penticosanoïque* ou *cérotique*, $\text{C}^{25}\text{H}^{50}\text{O}_2$, constitue la partie principale de la cire d'abeilles ; il fond à 78° .

Il existe encore dans les graisses, et principalement dans les huiles, un acide, en C^{18} , qui renferme 2 atomes d'hydrogène de moins que l'acide stéarique, et par conséquent non saturé ; c'est l'acide *oléique*, $\text{C}^{18}\text{H}^{34}\text{O}_2$, qui, à l'état de pureté, fond à $+ 14^\circ$.

GRAISSES ET HUILES

Ces corps, qu'ils soient d'origine animale ou végétale (suif, saindoux, beurre, huiles de palme, d'olives, de poissons), sont presque exclusivement formés d'un mélange de *glycérides*, c'est-à-dire d'éthers composés de l'alcool triatomique (p. 116) appelé glycérine. Les principaux acides qui concourent à la formation de ces glycérides sont les acides palmitique, stéarique et oléique ; on désigne ces éthers sous les noms abrégés de :

Palmitine $\text{C}^3\text{H}^5(\text{O}.\text{C}^{16}\text{H}^{31}\text{O})^3$,	qui fond à	63° ;
Stéarine $\text{C}^3\text{H}^5(\text{O}.\text{C}^{18}\text{H}^{35}\text{O})^3$	—	71° ;
Oléine $\text{C}^3\text{H}^5(\text{O}.\text{C}^{18}\text{H}^{33}\text{O})^3$	—	6° .

L'oléine se trouve principalement dans les huiles fluides.

La *margarine* du commerce n'est pas un produit chimique défini, c'est un mélange de graisses.

Le *rancissement* de certaines graisses est dû à un commencement de saponification, qui met en liberté des acides gras odorants.

Les *cires* sont la plupart des éthers d'alcools monoatomiques ; la cire d'abeilles est un mélange d'acide cérotique $C^{25}H^{50}O^2$, d'acide mélistique $C^{30}H^{60}O^2$ et d'un éther, le palmitate de myricyle, formé d'acide palmitique en C^{16} et d'alcool myricylique $C^{30}H^{64}.OH$. La cire de Chine, de l'arbre à cire, est l'éther composé de l'acide cérotique en C^{25} et de l'alcool cérylique $C^{27}H^{55}.OH$.

SAVONS

On appelle *savons* les sels des trois acides gras proprement dits, palmitique, stéarique, oléique ; ces sels sont la plupart insolubles, sauf ceux à base d'alcali. Les savons de soude sont solides, les savons de potasse sont mous ; la solution de ces derniers, traitée par $NaCl$, donne, par double décomposition, un savon de soude et du chlorure de potassium.

On fabrique les savons durs avec les diverses matières grasses (huiles et graisses) qu'on saponifie par des lessives de soude à l'ébullition. On sépare le savon de l'eau en ajoutant une lessive de soude *salée* ; le savon vient surnager le mélange d'eau, de soude et de glycérine. Les savons de potasse, ou *savons noirs*, s'obtiennent de la même manière ; mais, au lieu de les précipiter par $NaCl$, on évapore jusqu'à consistance butyreuse ; les savons mous renferment donc de la glycérine.

Le savon pur est blanc ; il se dissout dans une petite quantité d'eau en donnant une liqueur claire ; un excès d'eau le dissocie partiellement en alcali libre et acide gras ; l'action du savon est due précisément à cette petite quantité d'alcali.

L'*emplâtre simple* des pharmaciens est un savon de plomb

que l'on prépare en chauffant et malaxant sans cesse un mélange d'huile, d'axonge, de litharge et d'eau.

DÉRIVÉS DES ACIDES ORGANIQUES

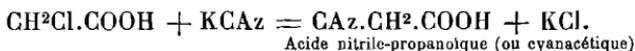
I. — Produits de substitution halogénés

Si l'on fait réagir sur les acides le chlore ou le brome, l'halogène se substitue à l'hydrogène du radical acide sans toucher le carboxyle COOH ; il en résulte des acides chlorés ou bromés ayant beaucoup d'analogie avec l'acide générateur et toujours plus acides que lui. Par exemple, l'acide acétique donne trois acides provenant de la substitution chlorée : les acides monochloracétique $\text{CH}^2\text{Cl.COOH}$, dichloracétique $\text{CHCl}^2.\text{COOH}$ et trichloracétique $\text{CCl}^3.\text{COOH}$.

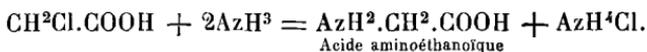
Les dérivés monosubstitués, où Cl est voisin de COOH , échangent facilement l'halogène contre le groupement OH , donnant ainsi naissance à des acides alcools ; il suffit de les traiter par de l'oxyde d'argent humide ou simplement de les faire bouillir avec de l'eau :



Si on les chauffe avec KCAz , on les transforme en acides cyanés :



En les chauffant avec de l'ammoniaque, on forme des acides aminés :

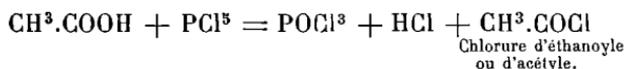


II. — Chlorures des radicaux acides

On appelle *radical acide* ce qui reste de la formule de l'acide quand on supprime le groupement OH du carboxyle ;

exemple : $\text{CH}^3.\text{COOH} = \text{C}^2\text{H}^3\text{O}.\text{OH}$; $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}$ est le radical acide éthanoyle ou acétyle.

Si l'on fait réagir sur les acides ou sur leurs sels le pentachlorure, le trichlorure ou même l'oxychlorure de phosphore, le radical acide se combine à 1 atome de chlore et forme un chlorure acide :



Les chlorures acides sont des liquides à odeur très piquante, fumant à l'air, distillables sans décomposition et que l'eau décompose plus ou moins vite en l'acide correspondant et HCl :



Ces chlorures forment avec les alcoolates de sodium les éthers composés des acides :



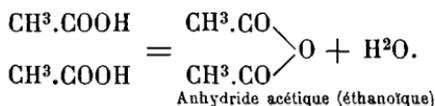
En les réduisant par l'amalgame de sodium, on obtient des aldéhydes et des alcools. Nous avons vu que, dans leur action sur les composés hydrocarbonés du zinc, ils donnent des cétones (p. 59). — Enfin, ils servent à produire les anhydrides et les amides dont nous allons parler.

Le *chlorure d'acétyle*, qui s'obtient par l'action directe de PCl^3 sur l'acide acétique (il suffit de chauffer ces corps au bain-marie), est un liquide bouillant à 55° ; c'est un réactif très important, qui sert à introduire le groupe acétyle dans diverses molécules.

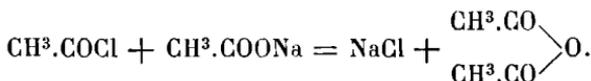
III. — Anhydrides des acides

De même que la plupart des acides minéraux, les acides organiques sont susceptibles de former des *anhydrides*, c'est-à-dire des produits qui résultent de la combinaison de 2 molé-

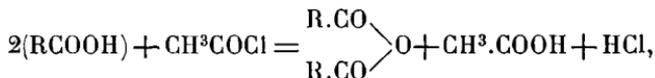
cules d'acide avec élimination de 1 molécule d'eau :



Cette condensation ne se fait pas directement. On y arrive en faisant réagir le chlorure acide sur le sel alcalin de l'acide :



Quant aux acides supérieurs, il suffit de les traiter par le chlorure d'acétyle :



R représentant un radical hydrocarboné qui renferme plusieurs atomes de carbone, par exemple C^2H^5 , C^3H^7 , etc.

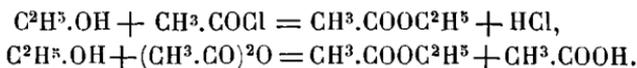
Les anhydrides sont des liquides neutres, solubles dans l'éther, que l'eau décompose peu à peu en acides.

L'*anhydride acétique* possède une odeur piquante et bout à 137° ; c'est, comme le chlorure, un réactif important, qui sert à acétyle.

IV. — Éthers des acides organiques

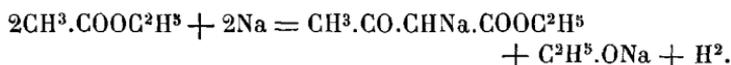
Les acides organiques forment des éthers composés comme les acides minéraux, et les procédés généraux de préparation sont les mêmes. Pour éviter une saponification due à l'eau formée, on fait passer ordinairement un courant de gaz HCl sec dans le mélange de l'acide et de l'alcool.

On peut encore faire réagir les chlorures acides et les anhydrides sur les alcools ou les alcoolates :

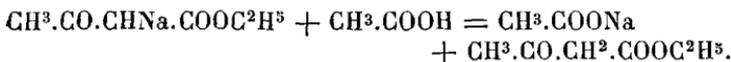


Les éthers des acides monobasiques sont des liquides à réaction neutre, distillables sans décomposition, et dont les premiers termes sont solubles dans l'eau. Quand on les surchauffe avec de l'eau ou qu'on les traite à chaud par les alcalis ou les acides minéraux, ils sont saponifiés, c'est-à-dire qu'ils redonnent leurs composants.

L'acétate d'éthyle $\text{CH}^3.\text{COOC}^2\text{H}^5$ (éther acétique des pharmaciens) est un liquide mobile à odeur agréable, bouillant à 77° . Traité par le sodium, il se convertit en un mélange d'éther acétylacétique sodé et d'alcoolate de sodium :



En ajoutant de l'acide acétique à 50 0/0, on obtient l'éther acétylacétique ou 3-butanonoïque libre :



L'éther acétylacétique est un liquide bouillant à 181° ; il est le point de départ d'un grand nombre de synthèses, entre autres de celle de l'antipyrine.

Beaucoup d'éthers possèdent une odeur très agréable rappelant celle de certains fruits ; aussi les fabrique-t-on en grand, et ils servent à faire des liqueurs artificielles auxquelles ils communiquent leur arôme.

Nous citerons : le formiate d'éthyle HCOOC^2H^5 , qui a une odeur de rhum ou d'arak ; son point d'ébullition est $54^\circ,5$.

L'acétate d'amyle, bouillant à 140° ; sa solution alcoolique possède une odeur de poire et est employée comme essence de poires.

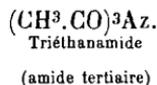
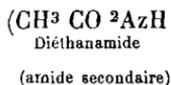
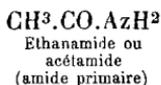
Le butyrate de méthyle, bouillant à 102° , a l'odeur de reinettes.

Le butyrate d'éthyle, bouillant à 121° , qui a l'odeur de l'ananas ; on l'utilise dans la fabrication artificielle du rhum ; sa solution alcoolique constitue l'essence d'ananas artificielle.

L'*isovalérianate d'amyle*, bouillant à 194° ; il forme l'essence de pommes.

V. — Amides des acides

Les amides des acides correspondent aux amines des alcools. Ce sont des dérivés de l'ammoniaque dont un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par des radicaux acides. Suivant le nombre d'atomes d'hydrogène remplacés, on aura les amides primaires, secondaires, tertiaires :



Au point de vue schématique, les amides primaires sont des carbures d'hydrogène dont le groupement CH^3 est remplacé par le groupement $\text{CO}.\text{AzH}^2$; de là leur dénomination méthanamide HCOAzH^2 , éthanamide $\text{CH}^3\text{CO}.\text{AzH}^2$.

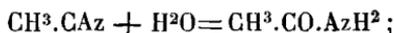
Les amides primaires sont les plus importants. On les obtient :

1° En chauffant les sels ammoniacaux en vase clos, vers 230° :



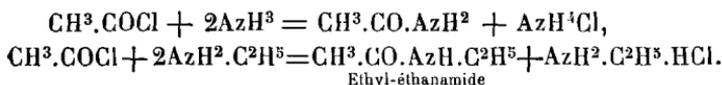
aussi peut-on envisager les amides des acides monobasiques comme des sels ammoniacaux moins 1 molécule d'eau.

2° En fixant de l'eau sur les nitriles :

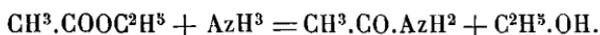


on arrive à cette fixation d'eau soit en dissolvant le nitrile dans HCl concentré, à froid, soit en le mélangeant avec de l'acide sulfurique ou de l'acide acétique cristallisable.

3° Par l'action de l'ammoniaque ou des amines sur les chlorures acides :



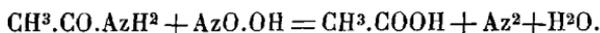
4° Enfin, dans l'action de l'ammoniaque aqueuse sur les éthers composés :



Les amides sont, en général, des corps solides dont les premiers termes sont solubles dans l'eau ; ils sont tous solubles dans l'alcool et dans l'éther. Quoique dérivés de l'ammoniaque, ils possèdent à peine le caractère basique : le caractère positif du radical *amigène* AzH^3 étant contrebalancé par la négativité du radical acide. Par contre, l'un des atomes d'hydrogène de AzH^2 peut être remplacé par certains métaux, tels que Hg ; on connaît, par exemple, le composé $\text{Hg}(\text{CH}^3.\text{CO.AzH})^2$, le mercure-éthanamide, si bien que les amides jouent le rôle d'acides très faibles.

Les amides se distinguent des amines par leur facile saponification ; surchauffés avec de l'eau, bouillis avec des acides ou des alcalis, ils se décomposent en acides et ammoniaque.

L'acide azoteux les décompose en l'acide correspondant, avec dégagement d'azote :



Nous avons vu que, si on les déshydrate en les chauffant avec P^2O^5 , ils forment les nitriles :



Quand l'amide est élevé dans la série, l'action simultanée du

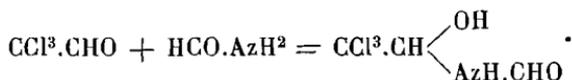
brome et d'un alcali le transforme également en un nitrile, avec départ de CO^2 :



le nitrile saponifié donne un acide RCOOH qui renferme un atome de carbone de moins que l'amide d'où on est parti. On a pu ainsi passer graduellement de l'acide en C^{14} à l'acide formique HCOOH .

Le *formamide*, ou méthanamide, HCO.AzH^2 , préparé en chauffant à 100° du formiate d'éthyle avec de l'ammoniaque en solution alcoolique, est un liquide épais, miscible à l'eau, l'alcool et l'éther, bouillant à 194° , en se décomposant partiellement.

Le *chloralformamide*, préconisé comme hypnotique, s'obtient en mélangeant molécules égales de formamide et de chloral anhydre. La combinaison se fait au bout de quelque temps avec dégagement de chaleur :



Petits cristaux brillants, d'un blanc de neige, fondant à $114-115^\circ$. Par distillation, ce corps se scinde en ses composants.

L'*acétamide*, ou éthanamide, fond à 82° et bout à 222° ; il cristallise en longues aiguilles, bien solubles dans l'alcool et l'éther.

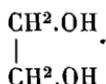
COMBINAISONS POLYATOMIQUES

Jusqu'à présent nous avons étudié des corps ne possédant qu'une seule fonction chimique, qui étaient, par exemple, soit un alcool, soit un nitrile, soit une aldéhyde, soit un acide. etc. Ces produits portent le nom général de *composés monoato-*

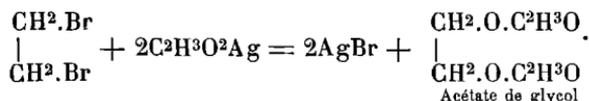
miques, et l'on donne le nom de *polyatomiques* aux molécules qui réunissent plusieurs fonctions chimiques, c'est-à-dire qui sont : soit deux fois alcool, trois fois alcool..., soit alcool et acide, etc. Au point de vue schématique, les formules de ces composés renferment autant de groupements caractéristiques que les molécules possèdent de ces fonctions ; deux fois le groupement OH si elles sont bialcools ; les groupements OH et COOH, si elles sont alcools et acides, etc.

ALCOOLS BIATOMIQUES

Le premier alcool biatomique est l'*éthanediol 1,2* ou *glycol*

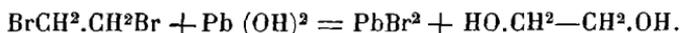


On l'obtient au moyen du dibromure d'éthène (éthane dibromé 1,2) que l'on traite par l'acétate d'argent ou par une solution alcoolique d'acétate de potassium :



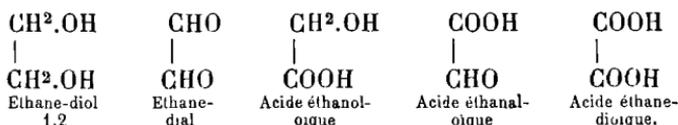
On saponifie ensuite cet éther composé au moyen de la baryte.

On peut aussi l'obtenir en chauffant le chlorure ou le bromure d'éthène soit avec de l'eau et de l'oxyde de plomb, soit avec une solution aqueuse de carbonate de potasse ou de soude :



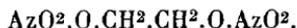
L'éthanediol 1,2 est un liquide incolore, légèrement sirupeux, qui fond à $-11^{\circ},5$ et bout à $197^{\circ},5$. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

L'acide azotique l'oxyde en donnant du glyoxal (éthanedial), de l'acide glycolique (éthanoloïque), de l'acide glyoxylique (éthanaloloïque) et de l'acide oxalique (éthanedioïque) :



Chauffé à 160° avec de l'acide chlorhydrique, il se transforme en *monochlorhydrine* (2-chloro-éthanol) $\text{CH}^2\text{Cl}.\text{CH}^2.\text{OH}$ et à 200° en *dichlorhydrine* ou dichloroéthane 1,2, $\text{CH}^2\text{Cl}.\text{CH}^2\text{Cl}$.

Avec l'acide bromhydrique, on obtient des combinaisons du même genre. Traité par un mélange d'acide azotique et sulfurique, il donne naissance au diazotate de glycol :



Avec les chlorures ou les anhydrides acides, il fournit des éthers composés monoacides ou diacides, suivant qu'une ou deux fonctions alcooliques sont étherifiées :



Comme les alcools monoatomiques, le glycol dissout le sodium pour former les glycols mono et disodés ; ces corps, traités par les éthanes iodés, donnent naissance à des éthers mixtes :



L'éthanediol 1,2 possède un certain nombre d'homologues supérieurs, parmi lesquels nous citerons :

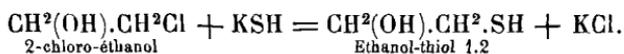
Le *propanediol* $\text{C}^3\text{H}^6 (\text{OH})^2$ 1,2 et 1,3 ; ce dernier porte aussi le nom de triméthylène glycol.

Les *butanediols*, $\text{C}^4\text{H}^8 (\text{OH})^2$, au nombre de 6, dont 3 sont connus, etc.

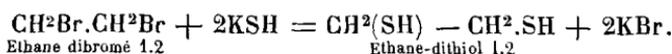
DÉRIVÉS DES GLYCOLS

Aux glycols correspondent deux catégories de combinaisons sulfurées, suivant qu'une ou deux fonctions alcools OH sont transformées en fonctions mercaptans SH.

Les premiers composés s'obtiennent en faisant agir les monochlorhydrines sur du sulfhydrate de potassium :

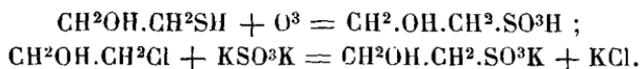


Les seconds prennent naissance en substituant les dichlorhydrines ou dibromhydrines aux monochlorhydrines :



Autour de ces composés se groupent un ensemble de corps parmi lesquels nous ne citerons que l'acide *iséthionique* ou *éthanolsulfonique 1,2*, $\text{CH}^2(\text{OH}).\text{CH}^2.\text{SO}^3\text{H}$, par suite des relations qui existent entre cette substance et la *taurine*, principe cristallisé qu'on rencontre dans les organes de plusieurs animaux.

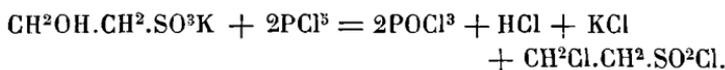
Quand on oxyde l'éthanolthiol 1,2 au moyen de l'acide azotique ou qu'on chauffe un mélange de monochlorhydrine et de sulfite de potassium, on obtient l'acide ou le sel de potassium de l'acide *éthanolsulfonique 1,2* :



L'acide libre est un liquide épais qui se prend peu à peu en une masse cristalline. Ses sels sont très stables et bien cristallisés.

Son sel de potassium, soumis à l'action du perchlorure de

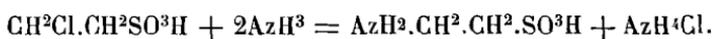
phosphore, donne le chlorure de l'acide chloro-éthane sulfonique 1,2 :



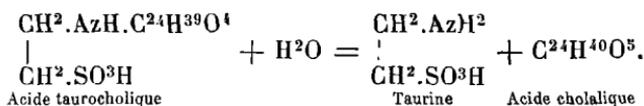
Ce chlorure, traité par de l'eau, se convertit en acide chloréthane sulfonique, le chlore fixé au groupe SO^2 étant remplacé par OH :



Cet acide, chauffé à 100° avec une solution aqueuse d'ammoniaque, se transforme en TAURINE ou acide *amino-éthane-sulfonique* 1,2 :

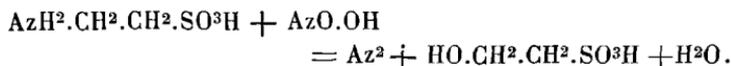


La taurine existe à l'état libre dans le canal intestinal, le foie, la rate, les reins, le sang et le liquide musculaire des animaux. Elle est combinée à l'acide cholique, dans la bile et en particulier dans celle du bœuf, d'où le nom d'*acide taurocholique* donné à cette combinaison. On l'extrait en faisant bouillir cet acide avec de l'acide chlorhydrique étendu :



La taurine forme des prismes solubles dans l'eau bouillante, presque insolubles dans l'alcool. La taurine fond vers 240° en se décomposant. Comme elle renferme un groupe basique et un groupe acide, qui se neutralisent mutuellement, elle est neutre. Elle est toutefois susceptible de se combiner aux bases pour former des sels.

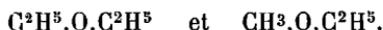
Traitée par l'acide azoteux, la taurine régénère l'acide iséthionique :



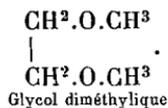
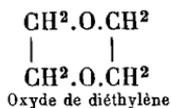
Aux glycols correspondent un ensemble de combinaisons dont les modes de formation et les propriétés ressemblent à ceux des composés analogues dérivés des alcools monoatomiques. Toutefois, comme les glycols possèdent deux fois la fonction alcool et que chacune de ces fonctions peut garder son individualité, les dérivés qui prennent naissance peuvent ne posséder qu'une fonction ou être à la fois alcools et éthers.

Éthers oxydes

Ainsi que nous l'avons vu à propos des alcools monoatomiques, 2 molécules peuvent se combiner avec élimination d'eau pour donner naissance à des éthers oxydes *symétriques* ou *mixtes*, suivant qu'un seul alcool est soumis à l'action de certains agents déshydratants ou que deux alcools différents entrent en réaction ; par exemple :



Aux glycols correspondent des éthers du même genre : l'*oxyde de diéthylène* est l'analogue de l'oxyde d'éthyle, et le *glycol diméthylrique* est l'analogue de l'oxyde de méthyle et d'éthyle :



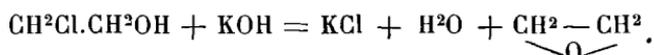
On connaît même des composés qui résultent de la sous-

traction de 1 molécule d'eau aux dépens des deux fonctions alcools d'une seule et même molécule de glycol.

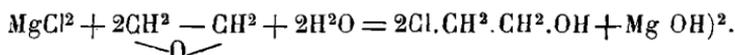
L'oxyde d'éthylène



en est un exemple. Il prend naissance, non par déshydratation du glycol, qui ne fournit, dans ces conditions, que l'aldéhyde $\text{CH}^3.\text{CHO}$, son isomère, mais en faisant agir la potasse caustique sur la monochlorhydrine glycolique :

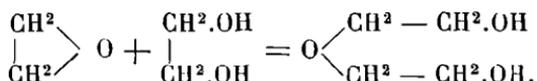


L'oxyde d'éthylène est un liquide mobile à odeur étherée, à réaction neutre, bien qu'il possède la propriété de déplacer certaines bases de leurs sels :



Il se combine directement : 1° à l'eau, pour régénérer le glycol ; 2° aux hydracides, pour fournir les monochlorhydrines ou monobromhydrines $\text{XCH}^2.\text{CH}^2.\text{OH}$; 3° à l'alcool, pour donner naissance à l'éthyle-glycol, $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{OH}$; 4° à l'acide acétique, pour former la mono-acétine $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}.\text{O}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{OH}$; 5° à l'anhydride acétique, pour donner la diacétine $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}.\text{O}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{O}.\text{C}^2\text{H}^3\text{O}$; 6° à l'ammoniaque, pour se convertir en oxyéthylamine, $\text{AzH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{OH}$, etc.

Il existe, enfin, des éthers oxydes qui possèdent en même temps deux fonctions alcools. Il en est ainsi, par exemple, du glycol diéthylénique, qui prend naissance en chauffant à 100° l'oxyde d'éthylène avec le glycol :



Éthers halogénés

Nous avons déjà vu plus haut que, en raison de leur double fonction d'alcools, les glycols sont susceptibles de donner naissance à des éthers halogénés de la forme $C^2H^{2a}X^2$ ou à des corps à fonction éther simple et à fonction alcool. Ces derniers portent le nom de monochlorhydrines, monobromhydrines, etc.

La *monochlorhydrine glycolique* (chloroéthanol 1,2),



bout à 128°. La *monobromhydrine* (bromo-éthanol 1,2) $Br.CH^2.CH^2.OH$ bout à 147°. Les éthers halogénés des glycols, par exemple $Cl.CH^2.CH^2Cl$, se confondent avec les produits d'addition des oléfines. Ils peuvent, d'ailleurs, aussi se préparer en chauffant à une haute température les glycols avec les hydracides.

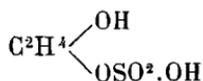
Éthers composés

Les glycols se combinent aux acides minéraux comme les alcools monoatomiques. Avec l'acide azotique ils donnent naissance à des éthers dinitrés, à la condition qu'on les traite à froid par un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique concentrés.

Le *diazotate de glycol* $AzO^2.O.CH^2.CH^2.Ô.AzO^2$ est un liquide jaunâtre, insoluble dans l'eau et qui détone, à la manière de la nitroglycérine, quand on le chauffe. Les alcalis le saponifient en glycol et azotate.

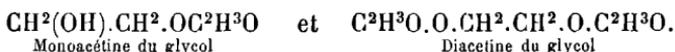
Avec H^2SO^4 , à chaud, les glycols fournissent des éthers sulfuriques acides qui ressemblent par leurs propriétés aux acides sulfoviniques obtenus avec les alcools monoatomiques.

L'acide *glycolsulfurique*



est un liquide acide qui, sous l'influence de l'eau bouillante, se scinde en ses composants.

Les acides organiques carboxylés se combinent aux glycols dans les mêmes conditions qu'aux alcools monoatomiques, pour fournir des éthers de deux sortes, comme le montrent les exemples suivants :



Monoacétine du glycol

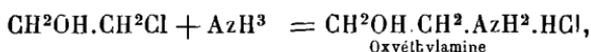
Diacétine du glycol

Le premier est un éther alcool ; le second, un éther composé. Tous deux sont saponifiés par les alcalis.

Dérivés ammoniacaux des glycols

En raison de leur double fonction d'alcool, les glycols sont susceptibles d'engendrer deux catégories d'amines. Dans la première, une seule des fonctions alcool du glycol est transformée en amine ; on obtient ainsi des oxymonamines primaires, secondaires ou tertiaires.

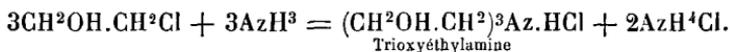
Elles prennent naissance quand on fait agir l'ammoniaque sur les monochlorhydrines glycoliques ou sur les oxydes, tels que celui d'éthylène :



Oxyéthylamine



Dioxyéthylamine



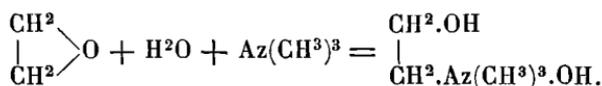
Trioxyéthylamine

Si, au lieu d'ammoniaque, on fait agir sur la chlorhydrine des ammoniaques composées, on obtient des bases mixtes parmi lesquelles une des plus importantes est la *CHOLINE*, appelée aussi *névrine*, *bilineurine*, *sincaline*.

Cette base existe dans le houblon et, à l'état de combinaison complexe (*lécithine*, p. 119), dans la bile, le cerveau, le jaune d'œuf. Elle est également un produit de dédoublement

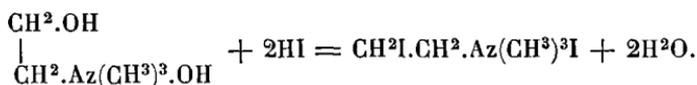
de la *sinapine*, alcaloïde qui se trouve dans les graines de moutarde blanche.

La choline se prépare synthétiquement en faisant agir de la triméthylamine sur l'oxyde d'éthylène ou sur la monochlorhydrine du glycol :

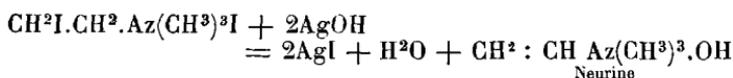


La choline ou éthylol-hydroxy-triméthylammonium est une base forte, déliquescente à l'air, absorbant facilement l'acide carbonique et se combinant à HCl pour former un chlorure cristallisé.

Quand on traite la choline par HI concentré, on obtient un composé qui est à la fois éther iodhydrique et iodure d'ammonium :



Ce composé, soumis à l'action de l'oxyde d'argent humide, donne naissance à la *neurine* ou hydrate de *triméthylvinylammonium* :

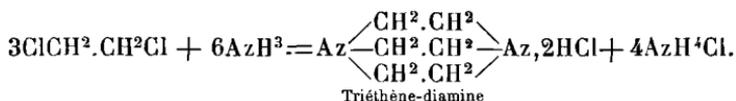
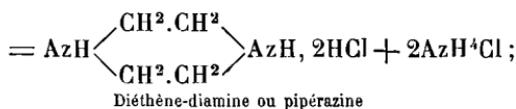
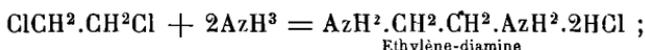


(le radical $\text{CH}^2 : \text{CH}$ portant le nom de vinyle).

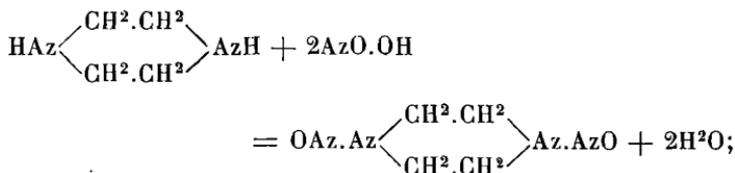
La neurine est également contenue dans la substance cérébrale; c'est un produit de la putréfaction de la choline et des matières albuminoïdes. Elle fait partie de la classe des pto-maïnes; elle est très vénéneuse, tandis que la choline est inoffensive.

La seconde catégorie de bases auxquelles les glycols peuvent donner naissance dérive de 2 molécules d'ammoniaque. En effet, quand on chauffe à 100°, en tubes scellés,

du chlorure ou du bromure d'éthylène avec de l'ammoniaque en solution alcoolique, on obtient la série des composés suivants :



De toutes ces combinaisons, la *pipérazine* est la plus importante. On la sépare des autres produits en ajoutant au mélange des chlorhydrates ou bromhydrates un peu plus de la quantité théorique d'azotite de potasse et chauffant à 60-70°. Il se dépose de la diisonitrosopipérazine :

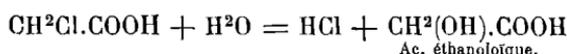


on la recueille et on la traite par un acide concentré ou un alcali qui la dédoublent en azotite et pipérazine.

Purifiée par distillation, la pipérazine constitue une masse blanche, cristalline, fondant à 104° et distillant à 145°. — Elle est employée dans le traitement de la goutte, l'urate de pipérazine étant, à la même température, sept fois plus soluble que l'urate de lithine (voir p. 110).

ACIDES ALCOOLS

Les acides alcools peuvent être obtenus en partant des acides halogénés, comme nous l'avons déjà indiqué (p. 72) :



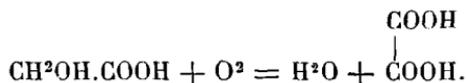
On peut également saponifier les cyanhydrines des aldéhydes et des cétones ; nous avons vu, par exemple (p. 54), que l'aldéhyde ordinaire forme avec HCAz la combinaison



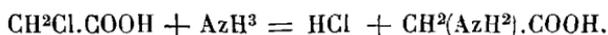
par saponification, on obtient l'acide 2-propanoloïque ou lactique $\text{CH}^3.\text{CH}(\text{OH}).\text{COOH}$.

Ces acides jouissent des propriétés qui correspondent à leur double fonction ; ainsi, grâce à leur nature acide, ils peuvent fournir des produits facilement saponifiables, éthers composés, chlorures, amides. Le groupement alcoolique, au contraire, donne des dérivés non saponifiables, éthers simples, amines.

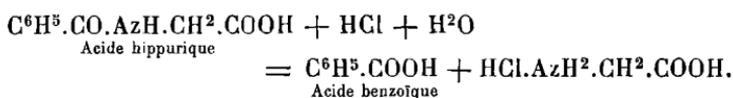
L'acide *éthanoloïque* ou *glycolique* $\text{CH}^2\text{OH.COOH}$ est un produit bien cristallisé, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, fondant à 80°. L'acide nitrique le transforme en acide oxalique :



Il forme un dérivé aminé important, l'acide *aminoéthanoïque* ou GLYCOCOLLE, ou *sucré de gélatine* $\text{CH}^2(\text{AzH}^2).\text{COOH}$, que l'on obtient par l'action d'une solution concentrée d'ammoniaque sur l'acide monochloracétique :

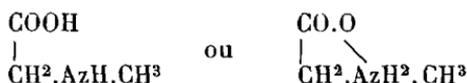


On le prépare en traitant la gélatine par les acides ou en décomposant son dérivé benzoylé, l'acide hippurique, par une solution chlorhydrique :

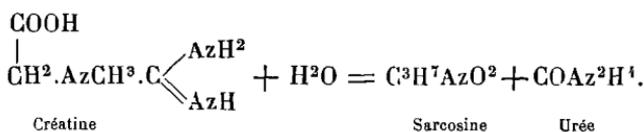


Le glycocolle constitue de grands prismes solubles dans l'eau, possédant une saveur sucrée. Renfermant un radical acide et un radical basique, il peut se combiner aussi bien aux bases qu'aux acides. C'est le type des amino-acides.

La *sarcosine* ou *méthylglycocolle* (acide méthylamino-éthanoïque),



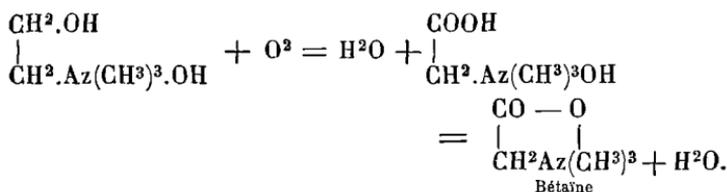
est un produit de dédoublement, par l'eau de baryte, de la *créatine*, qui se rencontre dans le liquide musculaire et dans le jus de viande :



Comme le glycocolle, on l'obtient synthétiquement en faisant agir la méthylamine sur l'acide monochloracétique. — La sarcosine cristallise en feuillets incolores, très solubles dans l'eau, peu dans l'alcool. Elle fond à 210-220° en se décomposant.

Le *triméthylglycocolle*, ou *bétaïne*, *oxynévrine*, *lycine*, s'obtient en soumettant la choline, dont il est l'acide cor-

respondant, à une oxydation ménagée :



La bétaïne a été aussi extraite des mélasses de betteraves et obtenue synthétiquement en faisant agir la triméthylamine sur l'acide monochloracétique. Elle cristallise avec 1 molécule d'eau et forme des cristaux déliquescents.

Citons, enfin, comme dernier dérivé important du glycocolle l'acide *hippurique* ou acide *benzoylaminoéthanoïque*

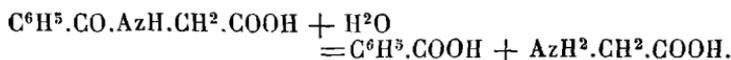


Il se rencontre surtout dans l'urine des herbivores et aussi, en petite quantité, dans l'urine de l'homme. Il a été obtenu synthétiquement en traitant le glycocollate d'argent par le chlorure de benzoyle :



Longs prismes incolores fondant à 187°, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante.

Chauffé avec les acides ou les alcalis, l'acide hippurique se dédouble en acide benzoïque et glycocolle :



Acide lactique. — Il peut exister deux acides propanoïques ; l'acide *2-propanoïque* $\text{CH}^3.\text{CH}(\text{OH}).\text{COOH}$ est l'acide lactique ordinaire. On l'obtient synthétiquement soit en traitant l'acide 2-bromopropanoïque par l'oxyde d'argent humide, soit

On a aussi retiré l'acide droit de l'extrait de viande et on l'a trouvé dans les muscles fatigués par un long travail; aussi désigne-t-on quelquefois cet acide droit sous le nom d'acide *sarc lactique*.

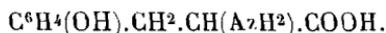
On utilise en médecine les lactates de fer, de calcium et de zinc.

L'isomère de l'acide lactique, l'acide *3-propanoloïque* $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}_2\text{COOH}$ s'obtient en saponifiant le dérivé cyané correspondant, qui est la cyanhydrine du glycol $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CAz}$ (3-propanol-nitrile). Il ne renferme pas de carbone asymétrique et il diffère de l'acide lactique par ses propriétés chimiques et la solubilité de ses sels.

A l'acide lactique de fermentation se rattache l'*alanine*, ou acide *2-aminopropanoïque*, $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{AzH}_2).\text{COOH}$. C'est l'homologue supérieur du glycocolle, et il s'obtient, comme lui, en traitant l'acide 2-bromo-propanoïque par l'ammoniaque. Il forme des aiguilles dures, à saveur sucrée. On le trouve parmi les produits de décomposition des matières albuminoïdes.

La *butalanine*, ou acide *2-amino-3-méthyl-butanoïque* $\text{C}_4\text{H}_8(\text{AzH}_2).\text{COOH}$ existe dans la rate et le pancréas du bœuf.

La *LEUCINE*, ou acide *aminohexanoïque*, $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{AzH}_2).\text{COOH}$ est un produit de déchet constant des matières albuminoïdes, que la désassimilation soit d'ordre physiologique ou pathologique. Elle est accompagnée de la *tyrosine* ou acide 3-hydroxyphénylène-2-amino-propanoïque



On prépare ces corps en faisant bouillir des rognures de cuir avec H_2SO_4 étendu, puis on sature par la chaux, on filtre et on évapore le sirop; la tyrosine, très peu soluble, se dépose d'abord; les eaux mères laissent cristalliser la leucine. Cristaux brillants, gras au toucher, solubles dans 50 parties d'eau, fusibles à 70°.

DÉRIVÉS DU CYANOGENÈNE

L'ordre que nous avons suivi jusqu'à présent voudrait que nous fissions ici l'étude des acides bibasiques ; or, le cyanogène pouvant être considéré comme le nitrile de l'acide oxalique, nous allons étudier dans ce chapitre les principaux dérivés qui s'y rattachent.

Si l'on chauffe avec de la potasse un grand nombre de composés organiques renfermant de l'azote, il se produit du cyanure de potassium CAzK ; ce corps renferme le radical cyanogène CAz, radical acide qui joue le rôle d'un corps simple, comme l'ammonium AzH⁴. Le groupement CAz se formule quelquefois Cy, il est monovalent et complètement analogue à Cl ou Br. Combiné aux métaux, il fournit les *cyanures*, analogues des chlorures. Ce radical peut aussi s'unir à lui-même pour former un gaz composé C²Az² ou AzC—CAz, c'est le gaz cyanogène.

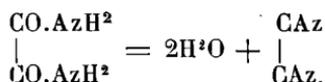
Gaz cyanogène



On obtient ce corps en décomposant par la chaleur le cyanure de mercure ou le cyanure d'argent bien secs :



On peut également décomposer l'oxamide par la chaleur ou par un déshydratant :



Ce mode de formation prouve que le gaz cyanogène est le nitrile de l'acide oxalique (éthane-dioïque) ; on l'appellera, en conséquence, *éthane-dinitrile* ; gaz incolore, d'une odeur piquante d'amandes amères ; il est vénéneux. Il se liquéfie à

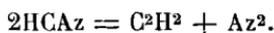
0° sous la pression de 2 atmosphères et cristallise à -34° . L'eau en dissout quatre fois son volume. Abandonné longtemps à lui-même ou chauffé en vase clos, il se transforme en un polymère solide $(C^2Az^2)^n$, dit *paracyanogène*; la transformation est limitée par une tension du gaz cyanogène qui ne dépend que de la température. Une forte chaleur et les étincelles électriques le décomposent: c'est un produit endothermique; il peut détoner sous l'action d'une capsule de fulminate de mercure, — C^2Az^2 s'hydrate lentement en présence d'un excès d'eau et redonne l'oxamide $(COAzH^2)^2$.

Acide cyanhydrique ou prussique, ou méthane-nitrile

HCAz.

Il existe dans l'eau d'amandes amères et de laurier-cerise (V. amygdaline, p. 127). Ces eaux doivent leurs propriétés thérapeutiques à HCAz qu'elles contiennent. L'eau de laurier-cerise officinale doit renfermer 0^{gr},5 de HCAz par litre. On prépare HCAz en chauffant le ferrocyanure de potassium K^4FeCy^6 (10 parties) avec de l'acide sulfurique étendu (8 parties H^2SO^4 + 11 parties d'eau). On dessèche sur $CaCl^2$ les vapeurs de HCAz qui se dégagent et on les condense dans un vase entouré d'un mélange réfrigérant.

Le composé pur est un liquide incolore, très mobile, d'une forte odeur d'amandes amères; il cristallise à -14° et bout à $+26^{\circ}$. Quand il n'est pas pur, il se décompose peu à peu; il en est de même de ses solutions aqueuses. Les étincelles électriques le décomposent en acétylène et azote, et la réaction est réciproque :



Le chlore le transforme en *chlorure de cyanogène* $CAzCl$, gaz très vénéneux, qui provoque le larmolement. — L'acide cyanhydrique est un poison d'une extrême violence; une goutte suffit pour tuer un chien en quelques secondes. Sa

solution aqueuse n'a qu'une acidité extrêmement faible. Chauffée avec les acides minéraux, elle se décompose en acide méthanoïque et ammoniaque :

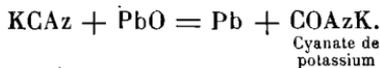


Réciproquement, le méthanimide (p. 44 et 77), déshydraté par P^2O^5 , fournit HCAz :

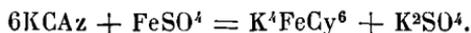


Ces deux réactions nous permettent de considérer HCAz comme le nitrile de l'acide formique HCOOH et de lui donner, par suite, le nom de méthane-nitrile.

Cyanures. — Outre le mode de formation indiqué plus haut, on peut obtenir le *cyanure de potassium*, KCAz, par la combinaison directe d'une solution de HCAz et de potasse. On le prépare dans l'industrie en décomposant par la chaleur le ferrocyanure K^4FeCy^6 soit seul, soit plutôt additionné de carbonate de potasse ou même de sodium métallique ; dans ce dernier cas, on obtient un cyanure double de potassium et de sodium. Le cyanure de potassium constitue une masse blanche, à réaction alcaline, possédant l'odeur de l'acide prussique, que l'acide carbonique de l'air dégage, du reste, du sel humide. Sa solution est extrêmement toxique. C'est un excellent réducteur : en projetant des oxydes métalliques dans le sel fondu, le métal est mis en liberté dans un grand nombre de cas, et le cyanure se transforme en cyanate :



En présence des sels ferreux il y a formation de ferrocyanure :



Le cyanure de potassium sert à la préparation de nombreux sels doubles; on l'utilise en photographie pour dissoudre les sels d'argent non réduits.

Le *cyanure de mercure* $\text{Hg}(\text{CAz})^2$ s'obtient en dissolvant l'oxyde de mercure dans l'acide cyanhydrique ou, mieux, en chauffant du bleu de Prusse (8 parties) et de l'oxyde de mercure (1 partie) avec de l'eau, jusqu'à ce que la coloration bleue ait disparu. Il se dissout facilement dans l'eau chaude; il est soluble dans 8 parties d'eau froide et cristallise en prismes brillants. La chaleur le décompose en mercure et gaz cyanogène. — Au point de vue analytique, il est bon de noter que ce sel ne possède pas les réactions générales des sels mercuriques; cependant H^2S en précipite tout le mercure à l'état de sulfure HgS .

Ferrocyanures

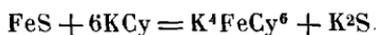
Le fer forme avec le radical CAz ou Cy des combinaisons importantes et très caractéristiques. Si on ajoute aux sels de fer un excès de cyanure de potassium, il se produit des sels doubles, cristallisant avec facilité et qui répondent aux formules



suivant que l'on part d'un sel ferreux ou d'un sel ferrique (les cyanures simples FeCy^2 et FeCy^3 ne sont pas connus à l'état de pureté). — Traités par des acides, ces combinaisons laissent précipiter des poudres blanches assez instables, jouissant de propriétés acides, où l'hydrogène peut être remplacé par des métaux. Dans ces nouveaux sels, on ne peut déceler ni le fer, ni le radical CAz, au moyen des réactions ordinaires; ainsi, la potasse n'y précipite pas d'oxyde de fer; le nitrate d'argent donne un précipité qui n'est pas du cyanure d'argent. — Pour ces raisons, on a admis dans ces composés l'existence d'un groupe spécial FeCy^6 jouant le rôle d'un métalloïde (comme CAz); les combinaisons potassiques

indiquées plus haut se forment alors K^4FeCy^6 et K^3FeCy^6 ; la première est le ferrocyanure de potassium; la seconde est le ferricyanure de potassium. — On voit que ce radical $FeCy^6$ peut être tétravalent et trivalent; suivant la valence, il jouit de propriétés spéciales, comme certains métaux.

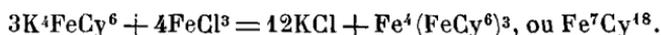
Le *ferrocyanure de potassium* ou *cyanure jaune* ou *prussiate jaune* K^4FeCy^6 , se prépare en grand en calcinant d'abord certaines matières animales (sang, corne, sabots de chevaux, déchets de cuirs...), puis chauffant le charbon azoté ainsi obtenu avec du carbonate de potasse et du fer. Il se forme ainsi du cyanure de potassium et du sulfure de fer (aux dépens du soufre des matières organiques); en lessivant la masse avec de l'eau, on obtient, par cristallisation, de gros prismes de cyanure jaune $K^4FeCy^6 + 3H^2O$:



Le ferrocyanure est soluble dans 3 à 4 parties d'eau; il perd à 100° toute son eau de cristallisation en fournissant une poudre blanche; la chaleur rouge le décompose en KCy , Az et carbure de fer. — Si on le chauffe avec H^2SO^4 étendu, la moitié de son CAz se dégage sous la forme d'acide cyanhydrique; H^2SO^4 concentré le décompose en sulfates de fer, de potasse, d'ammoniaque, et il se dégage de l'oxyde de carbone CO .

En additionnant la solution de ferrocyanure d'acide HCl concentré, on obtient un précipité blanc de l'acide libre H^4FeCy^6 , qui bleuit rapidement à l'air. — Les ferrocyanures alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau; les autres ferrocyanures sont insolubles et souvent caractéristiques.

Bleu de Prusse. — Le sel le plus important de l'acide ferrocyanhydrique est le sel ferrique (Fe trivalent), beau précipité bleu qu'on obtient en traitant un sel ferrique par du ferrocyanure de potassium:

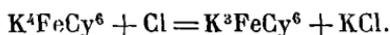


Dans l'industrie, on prépare le bleu de Prusse en traitant le

ferrocyanure par le sulfate ferreux et laissant la masse s'oxyder en présence du chlorure de chaux. Le bleu de Prusse est insoluble dans l'eau, soluble dans une dissolution d'acide oxalique (encre bleue).

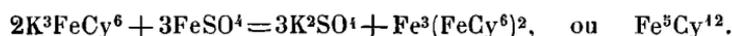
Ferricyanure de potassium ou cyanure rouge, K^3FeCy^6 .

— On obtient facilement le ferricyanure en enlevant 1 atome de potassium au ferrocyanure au moyen d'un courant de chlore ; le groupe $FeCy^6$, sans changer de composition, comme un corps simple, devient trivalent :



Le ferricyanure cristallise en prismes rouges d'où les acides forts précipitent l'acide H^3FeCy^6 , d'ailleurs facilement décomposable.

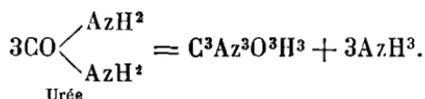
Le ferricyanure ne donne pas de précipité avec les sels ferriques, mais il forme avec les sels ferreux (Fe bivalent) un précipité bleu, analogue au bleu de Prusse, qu'on appelle *bleu de Turnbull* et que l'on peut considérer comme un ferricyanure ferreux :



Le ferrocyanure ne donne avec les sels ferreux qu'un précipité blanc bleuâtre qui s'oxyde au contact de l'air en se transformant en un mélange de bleu de Prusse et de peroxyde de fer.

Acides cyanique et cyanurique

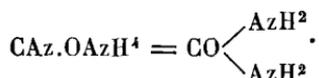
Si l'on chauffe de l'urée vers 190°, elle perd de l'ammoniaque et se convertit en un acide tribasique, l'*acide cyanurique* $C^3Az^3O^3H^3$:



Cet acide cristallise en grands prismes rhombiques, solubles dans 40 parties d'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante et l'alcool. On peut le réduire en vapeur ; en condensant ces vapeurs dans un vase refroidi au-dessous de 0° on obtient un liquide mobile, à odeur piquante ; c'est l'*acide cyanique* CAz.OH. Ce corps est très instable : dès que la température atteint 0°, il se transforme avec de petites explosions en une masse blanche, polymère, la *cyamélide*, qu'une distillation, suivie de condensation, retransforme en acide cyanique liquide.

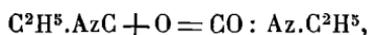
L'acide cyanique forme des sels et des éthers ; le *cyanate de potassium* CAz.OK ou CO : AzK se produit toutes les fois que l'on réduit un oxyde par le cyanure de potassium CAzK ; par exemple avec l'oxyde de plomb, le permanganate ou un hypochlorite alcalin.

Le *cyanate d'ammonium* CAz.OAzH⁴ se forme par l'union directe des vapeurs cyaniques et du gaz ammoniac sec ; c'est une poudre cristalline blanche qui en solution aqueuse se convertit en son isomère, l'urée :



Les *éthers* de l'acide cyanique normal CAz.OR n'ont pas encore été obtenus à l'état de pureté.

Les *éthers isocyaniques*, se préparent en oxydant les carbylamines (p. 48) par HgO :

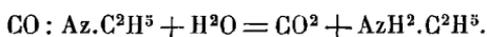


ou bien en faisant agir à basse température les iodures hydrocarbonés sur le cyanate d'argent :



Les éthers isocyaniques sont des liquides volatils, distillables

sans décomposition, d'une odeur piquante, désagréable, provoquant le larmolement. — Si on cherche à les saponifier par les acides ou les alcalis, ils ne se scindent pas en acide cyanique et alcool, mais ils forment des amines, avec départ de CO^2 :



C'est pour cette raison qu'on écrit dans ces éthers le radical hydrocarboné à côté de l'azote et qu'on considère ces composés comme des éthers d'un acide isocyanique $\text{CO} : \text{AzH}$.

Acide sulfocyanique

Le cyanure de potassium peut s'unir avec le soufre aussi bien qu'avec l'oxygène; en le fondant avec du soufre, ou en évaporant sa solution aqueuse mélangée de AzH^4SH , on obtient le *sulfocyanate de potassium* CAz.SK ; c'est le réactif des sels ferriques, qu'il colore en rouge intense; il donne avec les sels d'argent un précipité blanc, insoluble dans l'acide azotique, ce qui permet de doser l'argent dans ses solutions en prenant comme indicateur le sulfate ferrique.

Le sel mercurique $(\text{CAz.S})^2 \text{Hg}$ est vendu comme jouet d'enfant sous le nom de *serpent de Pharaon*; son volume augmente beaucoup par la combustion; c'est un produit dangereux, aussi bien comme sel mercurique que par suite des vapeurs qu'il dégage en brûlant.

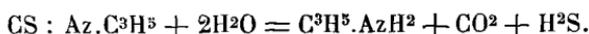
En décomposant le sel de mercure par HCl ou H^2S , on met en liberté l'acide *sulfocyanique* ou *thiocyanique*, CAz.SH , acide très fort, à odeur piquante. A l'état de pureté, il n'est stable qu'aux basses températures; à la température ordinaire, il se polymérise comme l'acide cyanique.

Il forme des éthers normaux CAz.SR qui constituent des liquides à odeur aillée fort peu solubles dans l'eau. Par saponification, ces éthers se scindent en acide et alcool. Si on les chauffe vers 180 et 200°, ils subissent une transposi-

tion moléculaire et se convertissent en éthers *isosulfocyaniques* ou *essences de moutarde*, CS : Az. R, analogues aux éthers isocyaniques.

Le plus important des éthers normaux est le *sulfocyanate d'allyle*, CAz.SC³H⁵, qui bout à 161°, en se transformant en ESSENCE DE MOUTARDE ORDINAIRE ou *isosulfocyanate d'allyle* CS : Az.C³H⁵.

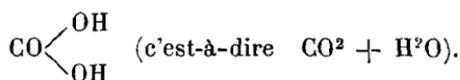
Nous avons déjà vu la synthèse de ce composé à propos de l'allylamine (p. 48). C'est le principe actif de la moutarde noire (*sinapis nigra*) ; sous l'action de l'eau tiède et d'un ferment spécial appelé *myrosine*, contenu dans la graine de moutarde en même temps que le *myronate de potasse*, il se forme peu à peu l'isosulfocyanate d'allyle, que l'on peut enlever par la vapeur d'eau, du sulfate acide de potasse et du glucose (V. la réaction à propos des glucosides, p. 127). C'est un liquide peu soluble dans l'eau, bouillant à 151°, provoquant des ampoules sur la peau ; ces propriétés expliquent l'action de la farine de moutarde comme révulsif (sinapismes) et comme condiment. — Par saponification, l'essence de moutarde ne fournit pas d'alcool allylique, mais de l'allylamine :



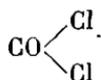
DÉRIVÉS DE L'ACIDE CARBONIQUE

Bien que, schématiquement, ce corps ne réponde pas à la formule générale des acides bibasiques saturés, sa manière d'être est néanmoins celle d'un acide bibasique, et nous l'étudierons en conséquence avant l'acide oxalique.

L'acide carbonique est un acide bibasique qui forme deux catégories de sels (V. *Chimie minérale*, p. 163) ; on peut admettre qu'il possède en solution aqueuse la formule :

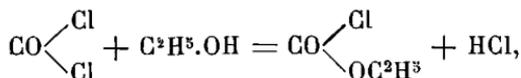


On connaît son *dichlorure*, *chlorure de carbonyle* ^{ou} *gaz phosgène*,

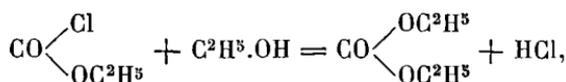


obtenu par action directe de l'oxyde de carbone sur le chlore à la lumière du soleil; c'est un gaz suffocant, condensable à + 8°.

En réagissant sur l'alcool, ce corps forme l'*éther chloro-carbonique*



liquide à odeur forte, bouillant à 93°, qui peut s'unir à une nouvelle quantité d'alcool pour donner l'*éther neutre ou carbonate d'éthyle* :

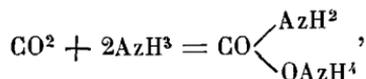


liquide à odeur agréable, bouillant à 126°, insoluble dans l'eau et qu'on peut préparer directement au moyen de l'iodure d'éthyle et du carbonate d'argent.

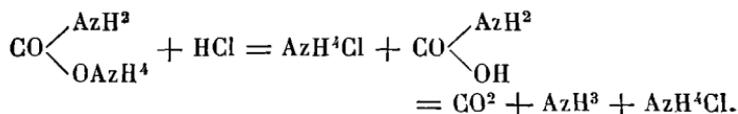
DÉRIVÉS AMIDÉS DE L'ACIDE CARBONIQUE

L'*acide carbonique* bibasique est susceptible de donner naissance à deux catégories de dérivés amidés.

A l'état sec, les deux gaz carbonique et ammoniac s'unissent pour donner naissance au *carbamate d'ammoniaque* :

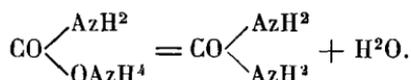


composé qui est le sel ammoniacal du premier amide (ou monoamide) de l'acide carbonique. Quand on essaie de mettre cet acide amidé (acide carbamique) en liberté, il se scinde aussitôt en acide carbonique et ammoniacque :



Le carbamate d'ammonium est un sel blanc, soluble dans l'eau, dont les solutions se transforment à la longue, plus rapidement à chaud, en carbonate d'ammoniaque (V. *Chimie minérale*, p. 215).

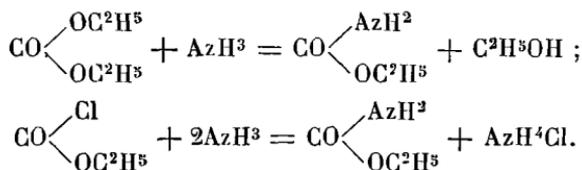
Chauffé à 130 et 140° en tubes scellés, il se convertit en urée :



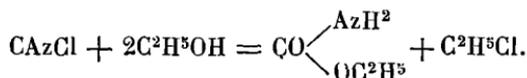
Uréthanes

Si l'acide carbamique n'a pas été isolé, on connaît du moins ses éthers, les *uréthanes*, qu'on obtient :

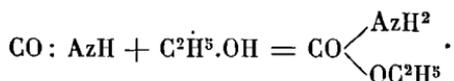
1° Par l'action de l'ammoniaque sur les éthers de l'acide carbonique ou sur les éthers chlorocarboniques :



2° En dirigeant un courant de chlorure de cyanogène dans les alcools :

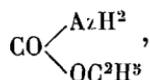


3° Par l'union directe de l'acide cyanique et des alcools :



Les uréthanes sont des corps cristallins, volatils, solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther ; chauffées en tubes scellés avec la quantité théorique de potasse en solution dans l'alcool absolu, elles se dédoublent en cyanate de potasse et alcools.

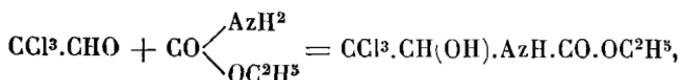
La principale est l'*éthyl-uréthane* :



que l'on prépare ordinairement en chauffant pendant plusieurs heures à 120-130° de l'azotate d'urée avec de l'alcool en excès. — Grandes tables cristallines, fondant à 50-51° ; inodores, sans saveur, très solubles dans l'eau et l'alcool ; on l'emploie comme hypnotique et sédatif du système nerveux.

L'uréthane, traitée par du chloral et de l'acide chlorhydrique concentré, fournit, au bout de vingt-quatre heures, une masse insoluble dans l'eau, qui, soumise à l'action de H²SO⁴, puis de l'eau, se convertit en une huile qui cristallise au bout de quelque temps.

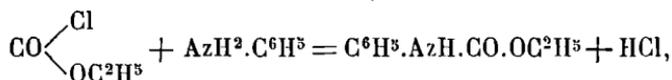
La *chloraluréthane*, ou *ural*, résulte de la combinaison de 1 molécule de chloral avec 1 molécule d'uréthane :



corps fondant à 103°, en se décomposant, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, employé comme hypnotique à la place du chloral.

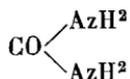
Le *somnal* ne serait autre chose qu'une solution de chloral et d'uréthane dans l'alcool.

L'*euphorine* (C⁶H⁵.AzH.CO.OC²H⁵, obtenue en traitant l'éther chlorocarbonique par l'aniline, est la *phényluréthane* :

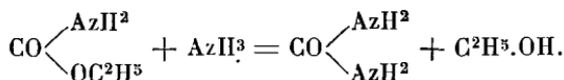
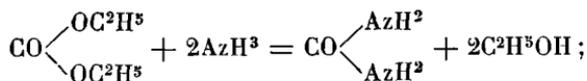


poudre cristalline, fondant à 49-50°, d'une saveur de girofle, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool et l'éther. Employée comme antipyrétique, analgésique et antirhumatismal, elle est aussi préconisée à l'extérieur contre l'herpès, certains ulcères, etc.

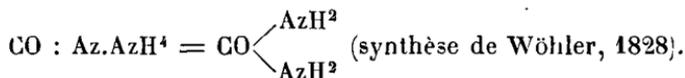
Urée ou diamide carbonique



Elle se forme : 1° dans l'action de l'ammoniaque sur les éthers carboniques, l'éther chlorocarbonique et les uréthanes :



2° Nous avons déjà vu que l'urée prend naissance, par transposition moléculaire, en faisant évaporer une solution de cyanate d'ammonium (p. 100) :



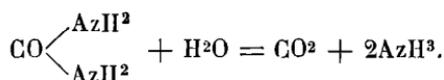
On peut faire l'expérience en chauffant une solution aqueuse de cyanate de potasse et de sulfate d'ammoniaque, ces corps étant pris en quantités équivalentes ; pendant le refroidissement, la solution concentrée laisse déposer le sulfate de potasse. On filtre, on évapore et on enlève l'urée au résidu avec de l'alcool chaud.

3° On chauffe le carbamate d'ammonium à 130°-140° (p. 104).

L'urée existe dans l'urine des mammifères et en petite quantité dans celle des oiseaux et des reptiles. — Pour l'extraire, on concentre l'urine par évaporation sur de larges surfaces, ou dans le vide, puis on ajoute de l'acide azotique exempt de vapeurs nitreuses ; il se précipite de l'azotate d'urée $\text{CO}(\text{AzH}^2)^2.\text{AzO}^3\text{H}$, que l'on recueille, essore, lave à l'eau glacée ; on dissout ensuite dans l'eau chaude ; on purifie au noir animal ; enfin, on ajoute du carbonate de baryte. Il se forme de l'azotate de baryum et de l'urée ; on évapore à sec et on extrait l'urée par l'alcool.

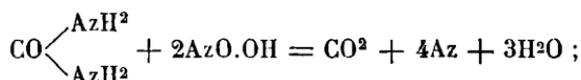
L'urée constitue de longs prismes ou des aiguilles très solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther, possédant une saveur fraîche ; elle fond à 132° et peut être sublimée dans le vide, mais se décompose vers 170° en acide cyanurique et gaz ammoniac.

Réactions de l'urée. — 1° En tant qu'amide, l'urée est saponifiée par les acides, les alcalis et l'eau au-dessus de 100° :



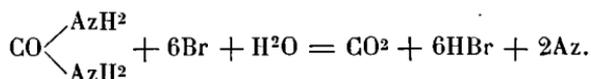
2° Mais si l'on traite l'urée en tube scellé par la quantité équivalente de potasse en solution dans l'alcool absolu, on obtient du cyanate de potasse ; c'est la réaction inverse de celle de Wöhler.

3° L'acide azoteux la décompose en gaz carbonique et azote :



c'est sur cette réaction qu'est basé le dosage de l'urée dans l'urine par le *réactif de Millon*. Ce réactif s'obtient en faisant dissoudre à une douce chaleur 125 grammes de mercure dans 170 grammes d'acide azotique pur ; puis, on ajoute 1 volume d'eau et on filtre ; on a ainsi un mélange d'azotites et d'azotates mercurieux et mercuriques, qui, ajouté à l'urine, transforme à froid, presque instantanément, l'urée en $\text{CO}^2 + \text{Az}$.

4° Le brome et le chlore décomposent également l'urée à froid :



Si l'on emploie l'hypobromite de soude obtenu en dissolvant à froid le brome dans une lessive de soude, les acides carbonique et bromhydrique sont absorbés par la liqueur alcaline, et il ne se dégage que l'azote, dont le volume est proportionnel à la quantité d'urée.

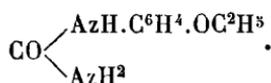
5° En solution neutre, l'urée est précipitée par l'azotate mercurique (*réactif de Liebig*) ; le précipité est blanc et insoluble dans l'eau ; il peut aussi servir au dosage de l'urée.

L'urée est abondamment produite par l'organisme ; elle provient de l'oxydation des matières albuminoïdes, sans doute de l'union de $\text{CO}^2 + \text{AzH}^3$, produits directs de cette oxydation ; l'ingestion de sels ammoniacaux augmente la dose d'urée excrétée ; le siège principal de la fabrication d'urée serait le foie.

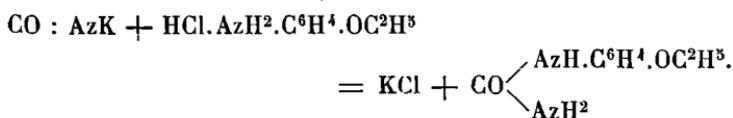
Urées substituées

Dans l'urée, tout ou partie de l'hydrogène peut être remplacé par des radicaux alcooliques ou acides, et on obtient ainsi ce qu'on appelle des *urées composées*, quand les radicaux substituants sont des radicaux alcooliques; des *uréides*, quand ils sont acides.

Parmi les urées composées, nous citerons le *sucrol* ou *dulcine*, qui est la *paraphénétoleurée* :



Le phénétole se prépare en traitant le phénol sodé $\text{C}^6\text{H}^3\text{ONa}$ (p. 135) par du chlorure ou de l'iodure d'éthyle. Remplace-t-on dans le phénétole 1 atome d'hydrogène en para par le groupe amigène AzH^2 , on obtient le para-aminophénétole, ou phénétidine. Le chlorhydrate de cette amine chauffé avec du cyanate de potasse fournit le sucrol :



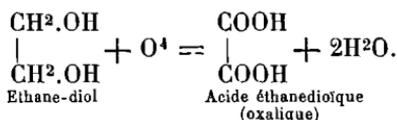
Ce corps, qu'on obtient encore par d'autres procédés, se présente sous la forme d'aiguilles ou de houppes brillantes fondant à 173°-174°, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante. Il possède en solution un pouvoir sucrant deux cents fois plus considérable que le sucre de canne et est employé comme succédané de la saccharine (p. 167).

xanthine $C^8H^4Az^4O^2$, que l'on rencontre dans l'urine, les muscles, les glandes, et qu'on a aussi préparée artificiellement. Le composé plombique de la xanthine, traité par de l'iodure de méthyle, donne la *théobromine* $C^8H^2(CH^3)^2Az^4O^2$, l'alcaloïde des fèves de cacao ; la combinaison argentique de la théobromine méthylée encore une fois donne la *caféine* ou *théine* $C^8H(CH^3)^3Az^4O^2$, triméthylxanthine, l'alcaloïde du café vert et du thé. Longues aiguilles cristallines très légères, solubles dans 100 parties d'eau, dans 25 parties d'alcool à 85 0/0, c'est un excellent diurétique ; il combat le sommeil provoqué par les narcotiques.

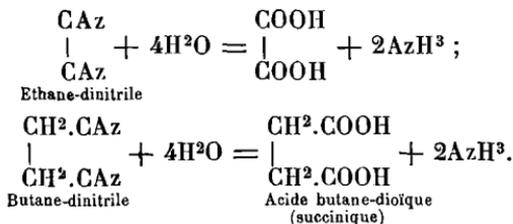
ACIDES BIBASIQUES

Les acides bibasiques organiques, comme ceux de la chimie minérale, sont caractérisés par la propriété de donner naissance à deux classes de sels et à deux classes d'éthers ; ils peuvent également former deux espèces de chlorures et d'amides. Au point de vue schématique, ils sont caractérisés par la présence de deux groupements carboxyles COOH.

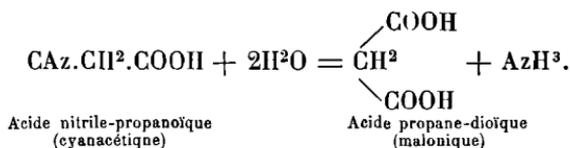
On les obtient : 1° par oxydation des glycols et de certains acides-alcools primaires :



2° Par saponification des nitriles ; ainsi, avec le gaz cyanogène on a :

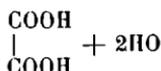


3° Par saponification des acides gras cyanés (qu'on obtient dans l'action de KCAz sur les acides halogénés) :



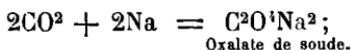
Les acides de cette série sont des composés cristallisés, solubles dans l'eau, possédant un caractère fortement acide. Quand on les chauffe, certains d'entre eux forment des anhydrides ou bien se décomposent en dégageant CO^2 .

Acide éthane-dioïque ou oxalique

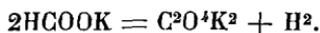


Il se trouve dans l'oseille sous la forme d'oxalate acide de potassium ou sel d'oseille $\text{C}^2\text{O}^4\text{KH}$, dans la racine de rhubarbe, sous la forme de sel de calcium; il s'en produit aussi dans l'organisme animal (calculs de la vessie).

On l'a obtenu par l'union directe de CO^2 et de Na :

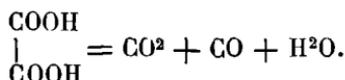


par la décomposition rapide du formiate de potasse sous l'action de la chaleur :

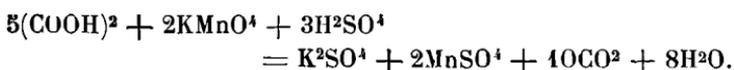


On le prépare en oxydant par l'acide nitrique du sucre, de l'amidon, du bois, ou, plus économiquement, en fondant de la sciure de bois avec de la potasse; l'oxalate alcalin est transformé en sel de calcium, l'alcali étant régénéré; l'oxalate calcique est décomposé par H^2SO^4 ; on filtre et on fait cristalliser. On a ainsi des prismes transparents qui ren-

ferment 2 molécules d'eau de cristallisation, solubles dans l'eau et l'alcool. L'hydrate fond à 100° dans son eau de cristallisation, et perd cette eau dans le vide à 60-70°. L'acide anhydre (COOH)² est sublimable quand on le chauffe avec précaution ; sinon, il se décompose :



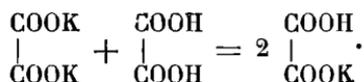
Rappelons que la préparation courante de l'oxyde de carbone repose sur la décomposition de l'acide oxalique, à chaud, par H²SO⁴ concentré. — La solution de l'acide résiste au chlore et à l'acide azotique ; mais KMnO⁴ l'oxyde et se décolore :



C'est sur cette équation que repose le titrage du permanganate par l'acide oxalique. L'acide oxalique sert à l'enlèvement des taches d'encre, à la dissolution du bleu de Prusse. Il est vénéneux.

Les oxalates, à l'exception des sels alcalins, sont à peu près insolubles dans l'eau.

L'*oxalate neutre de potasse* C²O⁴K², H²O s'obtient en saturant exactement l'acide par de la potasse ; l'*oxalate acide*, ou *bioxalate*, ou *sel d'oseille*, C²O⁴KH, H²O en saturant une partie de l'acide oxalique par de la potasse, puis ajoutant une quantité d'acide égale à celle déjà employée :

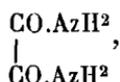


Il forme des prismes incolores inaltérables à l'air, d'une saveur très acide, solubles dans 40 parties d'eau froide et dans

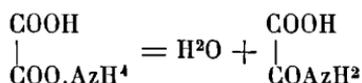
6 parties d'eau bouillante, insolubles dans l'alcool. La chaleur décompose cesel sans qu'il charbonne et sans qu'il dégage aucune odeur. Il sert souvent à enlever les taches de rouille et d'encre. Il est toxique.

L'oxalate d'ammonium $(\text{COOAzH}^4)^2$ est un des réactifs de sels de calcium.

Parmi les dérivés de l'acide oxalique, nous citerons l'oxamide ou éthane-diamide



que l'on prépare en ajoutant de l'ammoniaque à l'oxalate d'éthyle. C'est une poudre cristalline qui, en perdant de l'eau, forme l'éthane-dinitrile ou gaz cyanogène. Si l'on chauffe l'oxalate acide d'ammonium, on le déshydrate et on le transforme en un dérivé à la fois amide et acide :



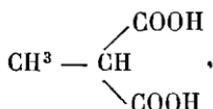
acide éthane-amidoïque ou *oxamique*.

Acide propane-dioïque ou malonique



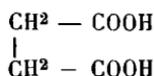
Cet acide, qu'on prépare par saponification de l'acide cyanacétique, est important, car son éther $\text{CH}^2(\text{COOC}^2\text{H}^5)^2$, traité par du sodium, donne un dérivé sodique $\text{CHNa}(\text{COOC}^2\text{H}^5)^2$, dans lequel, par l'intermédiaire des iodures alcooliques, on peut remplacer l'atome de métal par des radicaux et pré-

parer ainsi un grand nombre d'acides bibasiques ; exemple :



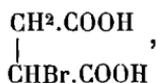
acide méthyl-propanedioïque, etc.

Acide butane-dioïque ou succinique

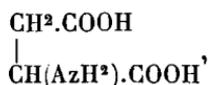


Il existe à l'état libre dans le succin, d'où on le retire par distillation ; il se forme dans l'oxydation des graisses et des paraffines par HAzO^3 . — Prismes fondant à 183° , d'une saveur acide faible et désagréable, solubles dans 20 parties d'eau. — C'est un produit secondaire de la fermentation vinique ; on le trouve aussi dans l'urine des herbivores et le suint des moutons.

Son dérivé *monobromé* :



traité par de l'ammoniaque, fournit l'acide *aminobutane-dioïque* :

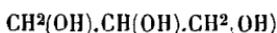


ou acide *aspartique*, produit important de dédoublement des matières albuminoïdes sous l'action des acides ou des alcalis. Cet acide est à l'acide succinique ce que le glyocolle est à l'acide acétique. Son monoamide $\text{COOH}.\text{CH}(\text{AzH}^2)\text{CH}^2.\text{COAzH}^2$, ou acide 2-aminobutane-amidoïque, est l'*asparagine*, composé

triatomique qui existe dans beaucoup de parties des plantes qui ont poussé à l'obscurité, entre autres dans les asperges. Grands prismes solubles dans l'eau, dont les solutions dévient le plan de la lumière polarisée.

COMBINAISONS TRIATOMIQUES

Glycérine ou propanetriol

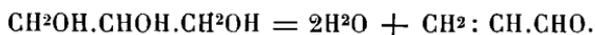


L'alcool triatomique le plus important est la glycérine, que l'on peut obtenir par synthèse en partant de l'acide acétique. Avec l'acétate de chaux, on fait l'acétone $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_3$, qui fournit par réduction le 2-propanol $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_3$; celui-ci, déshydraté par ZnCl_2 , donne le propène $\text{CH}_3.\text{CH} : \text{CH}_2$; en fixant du chlore, ce carbure forme le 1,2 dichloropropane $\text{CH}_3.\text{CHCl}.\text{CH}_2\text{Cl}$; le chlorure d'iode, réagissant sur ce composé, y fixe un troisième atome de Cl, et l'on obtient ainsi le trichloropropane 1, 2, 3, $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CHCl}.\text{CH}_2\text{Cl}$, qui est la trichlorhydrine de la glycérine. Surchauffée avec un excès d'eau à 160°, la trichlorhydrine se décompose en HCl et glycérine (Friedel et Silva, 1872).

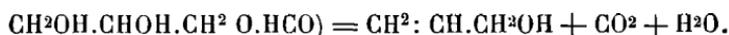
La glycérine est le principe doux des huiles. Nous avons vu (p. 71) qu'on l'obtient en grand dans la fabrication du savon. Si la saponification a lieu par l'eau surchauffée, on obtient de la glycérine dissoute dans l'eau et l'acide gras insoluble. On prépare la glycérine à l'état de pureté en la distillant sous une pression très réduite.

La glycérine constitue un sirop épais de densité 1,27 à 13°. Elle se congèle peu à peu pendant les grands froids et forme des cristaux, analogues au sucre candi, qui fondent à + 20°. La distillation à la pression ordinaire la décompose un peu (température, 290°); elle passe sans décomposition à 196° sous une pression de 14 millimètres. La glycérine est insoluble dans l'éther; elle se mélange à l'eau et à l'alcool en toutes propor-

tions ; elle est très hygroscopique et possède une saveur sucrée. Distillée avec du bisulfate de potasse, elle donne de l'acroléine (p. 58) :



Avec l'acide oxalique, elle donne la monoformine (p. 64), laquelle, chauffée à 100-110°, fournit de l'acide formique, et à 180-200°, de l'alcool allylique (p. 33) :



La glycérine est employée dans la fabrication des liqueurs, des conserves de fruits, de couleurs non siccatives (encres pour tampon) ; mélangée de gélatine, elle sert à faire des rouleaux pour imprimeurs. C'est un remède interne et externe.

En raison de sa triple fonction alcool, la glycérine peut donner trois catégories d'éthers simples, suivant que 1, 2 ou 3 groupes OH sont remplacés par des halogènes, et trois catégories d'éthers mixtes et composés, suivant que 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène des groupes OH sont remplacés par des radicaux alcooliques ou acides.

Il existe par exemple deux monochlorhydrines :



deux dichlorhydrines :



et une trichlorhydrine $\text{CH}^2\text{Cl}.\text{CHCl}.\text{CH}^2\text{Cl}$. Nous avons déjà signalé les éthers composés que la glycérine forme avec les acides gras proprement dits, palmitique, stéarique, oléique (p. 70).

Nitroglycérine. — Un des éthers composés les plus importants est celui qui résulte de la combinaison de la glycérine avec 3 molécules d'acide azotique, c'est la NITROGLYCÉRINE $\text{C}^3\text{H}^5(\text{O}.\text{AzO}^2)^3$. On la prépare en traitant la glycérine par un mélange refroidi des acides sulfurique et

nitrique. C'est une huile incolore, de densité 1,6, insoluble dans l'eau, possédant une saveur sucrée et brûlante ; elle se congèle à $- 20^{\circ}$. On peut la brûler sans explosion ; mais, si on la chauffe brusquement, ou sous l'action d'un choc, il se produit une violente explosion. Comme tous les éthers composés, la nitroglycérine est saponifiable ; la potasse la décompose en alcool (glycérine) et acide nitrique. Elle est vénéneuse. On l'emploie en médecine, sous le nom d'*angio-neurine*, contre l'angine de poitrine, la migraine, le mal de mer, etc.

Mélangée avec du sable, la nitroglycérine constitue la DYNAMITE, produit plus maniable, que l'on fait détoner au moyen d'une capsule de fulminate.

L'acide *phosphoglycérique* $\text{PO}^4\text{H}^2.\text{C}^3\text{H}^5(\text{OH})^2$ prend naissance quand on mélange la glycérine avec l'acide métaphosphorique. L'acide libre est un sirop épais que la chaleur décompose en eau, glycérine et acide phosphorique ; ses sels, les *glycérophosphates*, sont employés en médecine comme reconstituants.

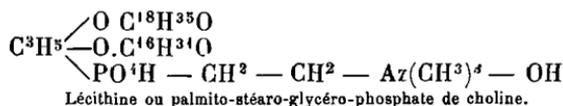
Les glycérophosphates de soude et de potasse sont des masses blanches, vitreuses, déliquescentes, à réaction alcaline, ne devenant solides que lorsqu'on les sèche à 140° ; le sel de soude séché ainsi a pour formule $\text{PO}^4\text{Na}^2.\text{C}^3\text{H}^5(\text{OH})^2, \text{H}^2\text{O}$.

Le *glycérophosphate de chaux*, $\text{PO}^4\text{Ca}.\text{C}^3\text{H}^5(\text{OH})^2, 2\text{H}^2\text{O}$, s'obtient en chauffant à 119° l'acide phosphorique à 60 0/0 avec la glycérine, pendant six jours ; on sature ensuite par CaCO_3 , puis par un lait de chaux ; on filtre, on précipite le sel par de l'alcool à 90 0/0 ; le dépôt est redissous dans l'eau froide ; on évapore, enfin, à basse température. C'est une poudre blanche, cristalline, soluble dans 13 parties d'eau froide, presque insoluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'alcool.

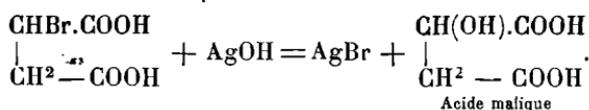
Les solutions de glycérophosphates sont des milieux très

favorables à la culture des bacilles et des bactéries; leur conservation ne devient possible qu'après une stérilisation préalable. Elles sont complètement décomposées dans l'organisme.

L'acide glycérophosphorique existe, combiné à la choline (p. 87) et aux acides gras, dans le cerveau, le jaune d'œuf, la bile, le tissu nerveux; ces combinaisons portent le nom de *lécithines*. On extrait facilement du jaune d'œuf une lécithine à acide palmitique et stéarique; c'est une masse cristalline, cirreuse, facilement soluble dans l'alcool et l'éther; bouillie avec des acides étendus ou de l'eau de baryte, elle se dédouble en choline, et acides glycérophosphorique, palmitique et stéarique. On doit donc l'envisager comme une combinaison (éther composé) de la choline avec l'acide glycérophosphorique uni lui-même aux acides stéarique et palmitique:



L'*acide malique*, ou butanoldioïque, est un composé deux fois acide et une fois alcool; on l'obtient en traitant l'acide succinique bromé par l'oxyde d'argent humide:

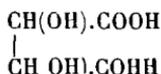


Ce composé est très répandu dans le règne végétal; les cerises douces renferment son sel de potassium, de même que le jus de fruits verts (pommes, poires, raisins, sorbes) et les feuilles de tabac. On l'extrait ordinairement du jus des sorbes vertes. Cristaux fondant à 100°, très solubles dans l'eau et l'alcool, très acides, jouissant du pouvoir rotatoire.

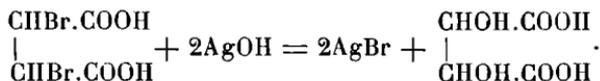
COMBINAISONS TÉTRATOMIQUES

L'alcool tétratomique normal est l'*érythrite* ou *butanetetrol* $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_2.\text{CH}_2\text{OH}$. Il existe à l'état libre dans une algue, le *Protococcus vulgaris*, et sous la forme d'éther (de l'acide orsellique) dans beaucoup de lichens et dans certaines algues. On en a fait la synthèse complète. Il forme de grands cristaux solubles dans l'eau, possédant une saveur sucrée, comme tous les alcools polyatomiques.

Acide tartrique ou acide butane-diol-dioïque



Acide bibasique deux fois alcool; on l'obtient en traitant l'acide succinique dibromé par l'oxyde d'argent humide :



Il existe sous quatre modifications, que l'on distingue par leur action sur la lumière polarisée, l'acide droit, l'acide gauche, l'acide racémique ou paratartrique et l'acide méso-tartrique.

L'acide droit est très répandu dans le règne végétal, soit à l'état libre, soit combiné au calcium ou au potassium. Ainsi, la *crème de tartre*, qui se dépose dans les tonneaux de vins, est du bitartrate de potasse (tartrate acide); c'est de là qu'on retire cet acide en passant par le sel de calcium. L'acide libre constitue de grands prismes très acides, très solubles dans l'eau et l'alcool, presque insolubles dans l'éther. Il fond à 170° ; on l'utilise en médecine.

Parmi ses sels, nous citerons la *crème de tartre*, ou tartrate acide de potassium, $\text{COOH.CHOH.CHOH.COOK}$, presque

insoluble dans l'eau ; — le tartrate double de sodium et de potassium, ou *sel de Seignette*, $\text{COONa} \cdot (\text{CHOH})_2 \cdot \text{COOK} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, employé comme laxatif ; la *liqueur de Fehling*, qui sert à montrer l'action réductrice du glucose, est un mélange de sel de Seignette, de potasse et de sulfate de cuivre ; — le *tartrate de chaux* est insoluble dans l'eau.

L'*émétique*, ou tartrate double de potasse et d'antimoine, est un sel important de cet acide,



On le prépare en mélangeant du bitartrate de potasse pulvérisé (100 parties) avec de l'oxyde d'antimoine (75 parties) obtenu par voie humide, en précipitant le chlorure par le carbonate d'ammoniaque ; on ajoute une quantité d'eau bouillante suffisante pour faire une pâte liquide, et on abandonne le tout pendant vingt-quatre heures. On ajoute alors de l'eau (en tout 700 parties) et on fait bouillir jusqu'à dissolution complète en remplaçant l'eau qui s'évapore ; on filtre, on concentre la liqueur jusqu'à ce que sa densité soit 1,21, on laisse refroidir ; l'émétique cristallise. — Le sel forme des octaèdres qui s'effleurissent à l'air ; il possède une saveur âcre et désagréable ; il se dissout dans 14 parties d'eau froide et un peu moins de 2 parties d'eau bouillante ; sa solution aqueuse rougit faiblement le papier de tournesol. L'émétique est un médicament vomitif, toxique à forte dose.

En dissolvant de la limaille de fer dans une solution chaude de crème de tartre, on obtient le *tartrate ferropotassique*, qui est la base des boules de Nancy (médicament ferrugineux).

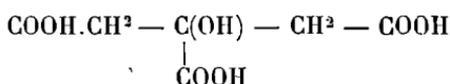
L'acide *tartrique gauche* possède toutes les propriétés chimiques de l'acide droit ; il en diffère par sa forme cristalline et son action polarisante, qui est égale et contraire à celle de l'acide droit.

Si l'on mélange deux solutions *concentrées* faites avec des poids égaux des deux acides précédents, ils se combinent

avec dégagement de chaleur, et, par refroidissement, on obtient l'acide *racémique*, n'agissant plus sur la lumière polarisée, ayant une autre forme cristalline que les deux acides générateurs, une autre solubilité, un autre point de fusion (206°), formant des sels et des éthers qui présentent également des propriétés différentes. L'un de ces sels est remarquable; c'est le *racémate double de soude et d'ammoniaque*; il se dédouble par cristallisation en tartrate droit et tartrate gauche, sels qu'on peut trier à la main, grâce à leur forme cristalline inverse, et en retirer les deux acides générateurs (Pasteur, 1850).

L'acide *mésotartrique* est tout à fait inactif, c'est-à-dire non dédoublable en acides droit et gauche; il se forme dans la synthèse directe, en même temps que l'acide racémique; sa solution aqueuse, chauffée à 175°, se transforme partiellement en solution d'acide racémique. Il fond à 143°, et renferme 1 molécule d'eau de cristallisation. Son sel acide de potassium est très soluble dans l'eau.

L'acide citrique, ou pentanedioïque-3ol-3-méthanoïque



est un acide tribasique, une fois alcool.

Il se trouve à l'état libre dans les citrons, les oranges, les groseilles. Le jus de ces fruits, clarifié par une légère fermentation préliminaire, est additionné de craie, à froid; puis, on filtre et on fait bouillir; le citrate de chaux, moins soluble à 100° qu'à froid, se précipite peu à peu; on le lave à l'eau bouillante et on le décompose par H²SO⁴. L'acide citrique se forme également dans l'action de certains champignons sur le glucose. — Enfin, on en a effectué la synthèse complète. — Cet acide cristallise en grands prismes avec 1H²O, solubles dans l'eau, moins dans l'alcool, peu dans l'éther; l'eau de

crystallisation est éliminée vers 130°, et le corps anhydre fond ensuite à 153°. On utilise l'acide citrique dans la fabrication des limonades, des bonbons anglais, et, en teinture, pour aviver certaines couleurs.

Le citrate de magnésie est souvent employé comme purgatif, au lieu du sulfate, dont il ne possède pas la saveur amère.

COMBINAISONS PENTATOMIQUES

Les alcools pentatomiques, ou *pentites* (pentane-pentol), $\text{CH}^2\text{OH} \cdot (\text{CHOH})^3 \cdot \text{CH}^2\text{OH}$, existent sous cinq modifications isomériques, deux actives (arabites droite et gauche) et trois inactives (arabite inactive, xylite et adonite). La rhamnite est une pentite méthylée.

Les aldéhydes correspondantes ou *aldopentoses*,



peuvent, théoriquement, exister au nombre de douze (huit combinaisons actives et quatre inactives, racémiques, c'est-à-dire dédoublables); on en connaît un certain nombre que nous nous contenterons de citer : arabinose (trois modifications), xylose; le rhamnose est le dérivé méthylé correspondant à la rhamnite.

COMBINAISONS HEXATOMIQUES

Les alcools hexatomiques, ou *hexites* (hexane-hexol), répondant à la formule $\text{CH}^2\text{OH} \cdot (\text{CHOH})^4 \cdot \text{CH}^2\text{OH}$, sont susceptibles d'exister au nombre de dix; toutes ces modifications isomériques sont connues. La principale est la *mannite* ordinaire, qui se rencontre dans beaucoup de plantes, surtout le *Fraxinus ornus*, dont le suc desséché constitue la *manne* des pharmaciens. On en extrait la mannite en épuisant par l'alcool et faisant ensuite cristalliser. La mannite forme des cristaux

qui fondent à 166°, solubles dans l'eau, à saveur très sucrée. La mannite naturelle est légèrement dextrogyre ; il existe une mannite lévogyre et une mannite inactive, combinaisons des deux précédentes, fondant à 168°.

Parmi les autres hexites, nous signalerons la *sorbite*, qui cristallise avec 1H₂O et fond à 75° ; elle existe dans le suc des sorbes de *Sorbus aucuparia* ; la *dulcite* se trouve dans diverses plantes ; on la prépare en partant d'une manne spéciale originaire de Madagascar ; elle fond à 188°.

On désignait jadis sous le nom général d'*hydrates de carbone* trois groupes de produits, très répandus dans la nature, celui du glucose C⁶H¹²O⁶, du sucre de canne C¹²H²²O¹¹, et de la cellulose C⁶H¹⁰O⁵ qui renferment 6 ou 12 atomes de carbone, et l'oxygène et l'hydrogène dans les proportions où ces éléments existent dans l'eau.

Les produits du premier groupe C⁶H¹²O⁶ sont appelés des *hexoses* ; ils possèdent cinq fonctions alcooliques et une fonction aldéhyde ou cétone et diffèrent des alcools hexatomiques correspondants, les hexites, par deux atomes d'hydrogène en moins. Les deux autres groupes diffèrent du précédent par perte d'eau ; on doit les considérer comme des anhydrides ou des éthers des hexoses.

Les hexoses sont des corps qui possèdent une saveur sucrée ; ils cristallisent presque tous, sont très solubles dans l'eau, difficilement dans l'alcool absolu, insolubles dans l'éther. Ils possèdent, au point de vue chimique, les propriétés des corps cinq fois alcool et une fois aldéhyde ou cétone ; en tant qu'alcools, ils ressemblent à la mannite, mais ils en diffèrent par leurs propriétés fortement réductrices, par les combinaisons qu'ils forment avec la phénylhydrazine et aussi parce qu'ils sont susceptibles de fermenter. Ils existent, comme l'acide tartrique, sous plusieurs modifications optiques, droites, gauches et inactives.

La théorie prévoit l'existence de seize hexoses aldéhydes ou *aldoses* ; on en connaît actuellement neuf. Nous nous contenterons d'étudier le plus important d'entre eux, le *glucose*.

Glucose

Le GLUCOSE $\text{CH}^2\text{OH} \cdot (\text{CHOH})^4 \cdot \text{CHO}$ se trouve en abondance dans le miel et les fruits, tels que les raisins, figes, prunes, associé au fructose ou lévulose, dont nous parlerons un peu plus loin ; on le rencontre en petite quantité dans le sang, mais surtout dans l'urine des diabétiques. Il est le produit de dédoublement de certains glucosides (p. 127) par l'eau acidulée ; il se forme enfin par hydratation de l'amidon et des dextrines.

On le prépare industriellement en délayant de la fécule dans l'eau acidulée par de l'acide sulfurique ; on maintient la masse à 100-105° à l'aide de la vapeur d'eau surchauffée. Au bout de quelques heures, l'essai à l'iode indique que la saccharification de l'amidon est complète ; on sature par de la craie, on laisse reposer, puis on filtre et on évapore à basse température sous pression réduite. On obtient un sirop qui ne tarde pas à cristalliser. Les cristaux renferme 1 molécule d'eau et répondent à la formule $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6, \text{H}^2\text{O}$. Au sein de l'alcool fort, le glucose se dépose anhydre.

Pour extraire le glucose de l'urine des diabétiques, on la concentre dans le vide jusqu'à 1/10 de son volume, puis on additionne d'alcool fort et on abandonne la liqueur sous cloche ; le glucose ne tarde pas à cristalliser.

Le glucose à 1 molécule d'eau fond à 86°, le corps anhydre à 146°. La solution est dextrogyre ; son pouvoir rotatoire n'est pas constant : aussitôt après la dissolution des cristaux, il diminue peu à peu et n'atteint une valeur fixe qu'au bout de vingt-quatre heures environ à la température ordinaire, en quelques minutes à l'ébullition, immédiatement si l'on ajoute un peu d'ammoniaque.

Le glucose s'oxyde facilement ; aussi réduit-il la solution

ammoniacale d'oxyde d'argent, la solution alcaline de cyanure de mercure et, à chaud, la liqueur de Fehling (p. 121), d'où 1 molécule de glucose précipite à peu près 5 atomes de cuivre sous la forme d'oxydure Cu_2O . — Il brunit avec la potasse.

Grâce à son caractère alcoolique, le glucose peut former des éthers composés; ainsi en le chauffant avec de l'anhydride acétique et un peu de chlorure de zinc, on obtient le *penta-cétylglucose* $\text{CH}_2(\text{O.C}^2\text{H}^3\text{O}).(\text{CH.O.C}^2\text{H}^3\text{O})^4.\text{CHO}$. Il jouit aussi de la propriété de se combiner aux bases, principalement à la chaux, pour former un glucosate, sel instable qui est décomposé par CO_2 de l'air.

Enfin, le glucose est susceptible de fermentation, et les produits qui en résultent sont différents suivant les microorganismes qui déterminent la décomposition. Nous rappellerons les fermentations alcoolique, lactique, butyrique. On dose le glucose soit en prenant le pouvoir rotatoire de ses dissolutions, soit en le faisant fermenter et déterminant la perte de poids (CO_2), soit, enfin, à l'aide de la liqueur cupropotassique de Fehling.

Le glucose anhydre se combine avec le chloral anhydre pour donner un produit cristallisé, le *chloralose*, formé avec élimination de 1 molécule d'eau. Ce produit fond à 187° ; il est peu soluble dans l'eau; dans l'organisme il se dédouble lentement en donnant du chloral; on l'emploie comme hypnotique.

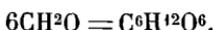
Fructose. — Le *fructose* ou *lévulose*



se trouve, en même temps que le glucose, dans la plupart des fruits. Il se forme avec le glucose et à poids égal, quand on *invertit* le sucre de canne, c'est-à-dire quand on le dédouble par l'eau acidulée bouillante. — On l'obtient à l'état pur en hydratant l'*inuline*, amidon que l'on extrait des racines de topinambour; l'hydratation s'opère par ébullition avec un acide très étendu. — Le fructose cristallise difficile-

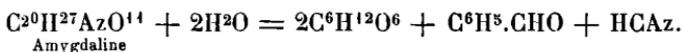
ment, en donnant un produit anhydre fondant à 95°. Il est lévogyre ; son pouvoir rotatoire gauche est environ le double de celui du glucose en valeur absolue ; il dépend à un haut degré de la température (il est de — 105° à 15° C.) — Ses réactions générales sont celles du glucose ; en sa qualité d'alcool cétonique, il réduit la liqueur de Fehling de la même façon que le glucose.

La modification inactive du fructose a été obtenue par condensation directe du méthanal au moyen de l'eau de baryte :

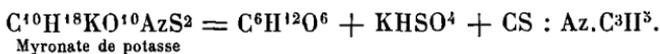


En partant de ce produit, on a pu faire la synthèse de la plupart des seize hexoses prévus par la théorie (E. Fischer, 1892).

Glucosides. — On désigne sous le nom de *glucosides* une série de composés trouvés dans le règne végétal, qui, sous l'action des acides, des alcalis ou des enzymes (ferments solubles), peuvent être dédoublés en différents produits, dont l'un est un glucose. On peut donc les considérer comme des espèces d'éthers des glucoses. Nous citerons, par exemple, l'*amygdaline*, que l'on trouve dans les amandes amères, les feuilles de laurier-cerise, les noyaux de pêches, de cerises ; sous l'action de l'*émulsine*, enzyme qui existe dans les amandes amères, ce produit se dédouble en aldéhyde benzoïque, glucose et acide cyanhydrique :



L'*acide myronique* est contenu sous la forme de sel de potassium dans les graines de moutarde noire ; la *myrosine*, enzyme renfermé dans la graine de moutarde, le dédouble en glucose, essence de moutarde et sulfate acide de potasse :



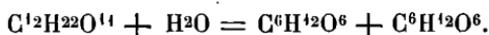
Aux seize hexoses correspondent, par oxydation du groupement CHO, seize acides monobasiques $\text{CH}_2.\text{OH}(\text{CH}.\text{OH})^4.\text{COOH}$ dont un grand nombre sont connus. Des dix hexites on peut dériver de même, par oxydation des deux groupements $\text{CH}_2.\text{OH}$, dix acides bibasiques, quatre fois alcool :



Parmi ces derniers, nous citerons : 1° l'*acide saccharique*, que l'on obtient en oxydant par l'acide nitrique le sucre de canne, le glucose et beaucoup d'hydrates de carbone ; c'est une masse déliquescente, très soluble dans l'alcool, dextrogyre, qui perd peu à peu 1 molécule d'eau en se convertissant en un corps fondant à 130-132°; 2° l'*acide mucique*, résultant de l'oxydation de la dulcité, du sucre de lait et des gommés ; c'est une poudre blanche, cristalline, fondant à 210° avec décomposition, presque insoluble dans l'eau froide et l'alcool, sans action sur la lumière polarisée.

BIOSSES ou DISACCHARIDES

On range dans ce groupe les combinaisons $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$, qui, sous l'action des acides étendus, peuvent se transformer en hexoses :



Ces combinaisons cristallisent plus facilement et sont plus stables que les hexoses ; elles jouissent d'une saveur sucrée et dévient le plan de la lumière polarisée.

Nous étudierons parmi eux le *saccharose*, ou sucre de canne ou de betteraves, le *lactose*, ou sucre de lait, et le *maltose*, ou sucre du malt ou de l'orge fermentée. Sous l'action des acides très étendus, à chaud, ou des enzymes, ces sucres sont dédoublés en hexoses, le saccharose donnant du glucose et du fructose, le sucre de lait du glucose et du galactose (un des seize hexoses) et le maltose uniquement du glucose. — Par

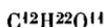
suite de cette décomposition en 2 molécules d'hexoses, ces sucres sont appelés des *bioses*.

Avec les bases, ils forment des *sucrates*; par exemple, avec les bases alcalino-terreuses et l'oxyde de plomb, on obtient les sucrates de Ca, Sr, Ba ou Pb.

Le maltose fermente directement sous l'action de la levure de bière; de même, le sucre de lait, sous l'action de certaines levures. Le saccharose ne fermente pas directement, il faut qu'il soit au préalable *inverti*, c'est-à-dire décomposé en glucose et fructose; l'enzyme de la levure de bière (*invertine*) détermine cette inversion.

Le maltose et le lactose réduisent directement la liqueur de Fehling à l'ébullition; le saccharose ne la réduit qu'après inversion.

Saccharose



Le saccharose se retire de la canne à sucre, de la betterave et de l'érable. Le jus de la canne à sucre est additionné d'un peu de chaux, puis porté à l'ébullition; on l'écume, on décolore au noir animal et on le concentre le mieux dans le vide; le sirop de sucre cristallise peu à peu; on le débarrasse par turbinage de la partie non cristallisable ou *mélasse* et on achève la purification en l'arrosant avec du sirop de sucre pur qui déplace les impuretés. Les mélasses sont étendues d'eau et mises à fermenter; on obtient ainsi le *rhum* et le *tafia*.

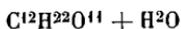
Les betteraves renferment de 9 à 12 0/0 de sucre; elles sont râpées, la pulpe, additionnée d'eau, est épuisée par *diffusion*, à 75°. On traite le jus brut par de la chaux, on chauffe, puis on enlève la chaux par un courant de CO²; on filtre sur du noir animal et on concentre dans le vide jusqu'à cristallisation. On retire encore du sucre des mélasses en formant des combinaisons avec la strontiane, que l'on

décompose ensuite par CO_2 ; ou en enlevant par osmose les matières salines qui empêchent la cristallisation. Ainsi préparé, le sucre peut encore renfermer 3 à 4 0/0 d'impuretés ; on le purifie entièrement dans les *raffineries*, en le dissolvant dans l'eau chaude et le traitant par le noir animal et le sang de bœuf (la coagulation de l'albumine du sang éclaircit la liqueur).

Le sucre cristallisé lentement (vers 60°) forme de gros prismes, appelés *sucre candi*, solubles dans un tiers de leur poids d'eau, insolubles dans l'alcool et l'éther ; il fond à 160° et reste amorphe pendant un certain temps après le refroidissement (*sucre d'orge*). Si on continue à le chauffer, il devient brun et prend une odeur spéciale (*caramel*) ; finalement, il charbonne et fournit un charbon très pur (*charbon de sucre*). L'acide sulfurique le carbonise, ce qui le distingue du glucose. Nous avons parlé plus haut de son inversion ou de sa transformation en glucose et fructose.

On dose le saccharose au moyen du polarimètre ou saccharimètre, la rotation du plan de polarisation (dextrogyre) étant proportionnelle à la teneur en sucre de la solution.

Lactose ou sucre de lait



Il se retire du petit-lait, qu'on fait évaporer, et constitue des prismes durs, à peine sucrés, moins solubles dans l'eau que le saccharose. La fermentation le dédouble d'abord en glucose et galactose. Cette fermentation peut être à la fois alcoolique et lactique ; la première s'arrête quand il s'est formé environ 1 0/0 d'acide lactique. Le lait de jument frais, soumis à la fermentation, fournit un liquide acidulé, appelé *koumys*, qui sert de breuvage à certaines peuplades de l'Asie centrale et que l'on fabrique aussi en Europe ; c'est un aliment reconstituant.

Maltose

Sucre qui se forme dans l'action de la diastase sur l'amidon, pendant la germination de l'orge (préparation du malt). Petits cristaux très solubles dans l'eau, à saveur très sucrée, dextrogyres, fermentant directement sous l'action de la levure de bière, réduisant directement la liqueur de Fehling, mais seulement comme les deux tiers de leur poids de glucose. Par inversion, sous l'action des acides étendus, il se transforme en glucose. — Le maltose se forme aussi dans la digestion buccale et intestinale des aliments féculents.

TRISACCHARIDES ou TRILOSES

Ces corps forment, par hydrolyse, 3 molécules d'hexoses ; nous citerons parmi eux le *raffinose* $C^{18}H^{32}O^{16} + 5H^2O$, que l'on rencontre dans la manne d'Australie (provenant de certains Eucalyptus), et en petite quantité dans la betterave ; étant plus soluble que le saccharose, il s'accumule dans les mélasses. Son pouvoir rotatoire est plus grand que celui du sucre ordinaire.

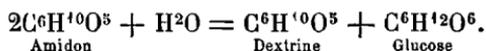
POLYSACCHARIDES

Les polysaccharides, répondant à la formule brute $C^6H^{10}O^5$, possèdent tous un poids moléculaire plus élevé ($C^6H^{10}O^5$)ⁿ; leur différence avec les hexoses est plus grande que celle des di et trisaccharides. Ce sont presque tous des corps amorphes, insolubles dans l'eau. Par hydrolyse — ébullition avec les acides étendus, ou action des enzymes — ils se scindent finalement en hexoses. La nature alcoolique des polysaccharides est décelée par la propriété qu'ils possèdent de former des éthers composés avec les acides acétique et nitrique. On divise les polysaccharides en amidons, gommes et celluloses.

Amidons

L'amidon est très répandu dans un grand nombre de plantes; on le trouve dans les tubercules (pommes de terre, patates), la moëlle (palmiers), les semences (blé, orge, seigle, riz, maïs, avoine...), où il existe sous la forme de grains microscopiques. Pour l'extraire des farines, on pétrit celles-ci sous un mince filet d'eau; les grains d'amidon sont entraînés, le *gluten* reste sous la forme d'une masse élastique. — Quant aux tubercules, on les râpe, on les lave, on les tamise avec de l'eau; l'amidon se dépose. L'amidon des tubercules se nomme ordinairement *fécule*.

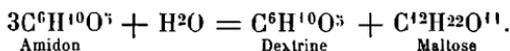
L'amidon constitue une poudre blanche (dans le commerce, il est souvent débité sous la forme de petits blocs agglomérés), très hygroscopique, insoluble dans l'eau froide, l'alcool et l'éther. Au contact de l'eau, vers 60°, il se gonfle jusqu'à occuper trente fois son volume primitif et se transforme en une sorte de pâte, dite *empois*, qui, abandonnée à l'air avec de la craie, s'aigrit et subit la fermentation butyrique. L'empois d'amidon étendu d'eau fournit un liquide un peu louche, dextrogyre, qui bleuit au contact d'une trace d'iode; la coloration disparaît à chaud et reparait à la température ordinaire. — L'amidon est dissous par les dissolutions de $ZnCl_2$ et par l'acide nitrique concentré; en additionnant d'alcool, l'on précipite de ces solutions une poudre soluble dans l'eau, c'est l'*amidon soluble*, fortement dextrogyre; il est coloré en bleu par l'iode, comme l'empois. Chauffé avec les acides étendus, l'amidon fixe de l'eau et se transforme en glucose et *dextrine*, produit ayant la même formule brute que l'amidon, mais ne colorant pas l'iode en bleu:



Peu à peu la dextrine s'hydrate à son tour pour former du

glucose; pendant cette opération, la teinture d'iode donne d'abord une coloration bleue, puis rouge, enfin plus de coloration, bien qu'il y ait encore dans la liqueur de la dextrine non saccharifiée; — de là une distinction entre les dextrines (érythro-dextrine et achroo-dextrine).

Sous l'action d'un enzyme, la *diastase*, qui se trouve dans l'avoine, le maïs, le blé, le riz en germination, et principalement dans l'orge germée (*malt vert*), l'amidon subit un autre dédoublement; il se transforme en dextrine et maltose (*saccharification*):



Les premières dextrines formées se changent peu à peu en d'autres dextrines et en maltose; il reste finalement une dextrine qui n'est plus attaquée par la diastase et qui ne colore pas l'iode (achroo-dextrine). L'orge germée, séchée vers 60-70° (*malt*), produit le même dédoublement de l'amidon, quoique d'une façon plus lente. — Pendant la saccharification on reconnaît l'existence des diverses dextrines à la coloration que prend la solution sous l'action de l'iode; la couleur passe successivement du bleu au violet, puis au rouge, au jaune; finalement, l'addition d'eau iodée ne produit plus rien. Le pouvoir saccharifiant de la diastase varie beaucoup avec la température. Ainsi, à 63°, il se forme 60 0/0 de maltose; à 70°, seulement 30 0/0; à 35°, 45 0/0. La température de 63° paraît être la *température optimum*.

Dans la fabrication de la bière, le moût préparé à 63° renferme plus de maltose et donne par fermentation alcoolique un liquide riche en alcool; préparé à une température un peu plus élevée, le moût fournit une bière plus riche en dextrine.

L'amidon sert à donner l'*apprêt* aux tissus neufs et à empeser le linge. Les féculs sont employées dans l'alimenta-

tion — féculés de riz et de pommes de terre; sagou de la moelle de palmiers, etc.

L'*inuline* est un amidon qui se trouve dans le tubercule de topinambour; on l'extrait comme la fécule ordinaire; elle est lévogyre et donne avec l'iode une coloration jaune. L'ébullition avec les acides la transforme en fructose.

Le *glycogène* est un amidon animal qui existe principalement dans le foie; c'est une masse blanche, amorphe, colorant l'iode en rouge et possédant les propriétés de l'amidon ordinaire — saccharifiable par les acides étendus et la diastase.

Dextrine. — Elle s'obtient par la transformation de l'amidon qu'on humecte avec de l'eau acidulée à l'acide nitrique; on fait sécher la pâte à l'air; enfin, on la maintient une heure environ à 120°. La matière devient soluble dans l'eau et colore l'iode en pourpre. Nous avons vu qu'il se produit dans la saccharification de l'amidon différentes variétés de dextrines que l'on distingue par la coloration qu'elles prennent en présence de l'iode. La dextrine est une poudre jaunâtre, d'un goût douceâtre, dont la solution poisseuse sert à coller le papier à la façon de la gomme arabique. La dextrine ne réduit la liqueur de Fehling qu'à l'ébullition, et ne fermente par la levure de bière qu'après avoir été saccharifiée par les acides ou la diastase.

Gommes

La plupart des gommes ont la composition élémentaire de l'amidon $C_6H^{10}O_5$: ce sont des sécrétions transparentes de beaucoup de plantes, solubles dans l'eau à la température ordinaire et servant à coller; l'alcool et le perchlorure de fer les précipitent de leurs solutions aqueuses. La variété la plus importante est la *gomme arabique*, ou gomme du Sénégal, ou *arabine*.

La *bassorine* forme la partie principale de la gomme adra-

gante, de la gomme de Bassora, de la gomme des cerisiers et des pruniers ; elle donne avec l'eau un liquide mucilagineux qui ne se laisse pas filtrer.

Cellulose

Ce produit est extrêmement répandu dans le règne végétal ; les parois des jeunes cellules, le coton, la moelle de sureau, le papier, le bois sont constitués par de la cellulose plus ou moins pure. On obtient la cellulose pure en traitant de la ouate successivement par la potasse, l'acide acétique étendu, l'eau de chlore, l'eau, l'alcool, l'éther. — C'est une substance blanche, plus lourde que l'eau, de densité 1,525, insoluble dans les dissolvants habituels, se dissolvant dans la solution ammoniacale d'oxyde de cuivre (*liqueur de Schweitzer*), d'où les acides la reprécipitent. Une ébullition prolongée avec une solution de H^2SO^4 à 5 0/0 la transforme en glucose, — sucre de bois, de chiffons.

Le papier, qui n'est autre chose que de la cellulose à peu près pure, trempé dans l'acide sulfurique pendant quelques instants, puis lavé avec soin, devient plus raide, plus résistant ; c'est le *parchemin végétal*.

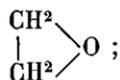
Un mélange d'acides nitrique et sulfurique attaque la cellulose à froid et la convertit en produits plus ou moins nitrés (où les H de la cellulose sont remplacés par des groupements AzO^2 . Nous citerons le *fulmicoton*, ou *pyroxyline*, ou cellulose trinitrée $\text{C}^6\text{H}^7\text{AzO}^2\text{}^3\text{O}^3$; ce corps est insoluble dans le mélange d'alcool et d'éther ; il brûle instantanément et sans résidu ; il est employé comme explosif et entre dans la composition des *poudres sans fumée*. — Le coton-poudre photographique, mélange de cellulose en $(\text{AzO}^2)^2$ et $(\text{AzO}^2)^{2,5}$ c'est-à-dire $\text{C}^{12}\text{H}^{16}(\text{AzO}^2)^4\text{O}^{10}$ et $\text{C}^{12}\text{H}^{15}(\text{AzO}^2)^5\text{O}^{10}$ est moins complètement combustible que le fulmicoton ; la solution dans un mélange d'alcool et d'éther est employée sous le nom de *collodion* ; après évaporation du dissolvant il reste une

pellicule mince et résistante à laquelle on donne plus de souplesse en ajoutant un peu d'huile de ricin à la solution.

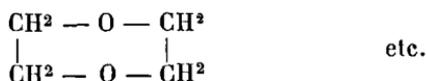
Le *celluloïd* est obtenu par incorporation de camphre à une solution de cellulose nitrée ; par dessiccation il se forme une masse dure servant à imiter l'ivoire ; elle a l'inconvénient d'être très inflammable.

CORPS CYCLIQUES

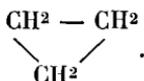
Dans les corps étudiés jusqu'à présent, nous avons supposé une chaîne ouverte des atomes, c'est-à-dire des molécules ayant deux extrémités. Nous avons déjà indiqué que l'on est conduit à admettre aussi des molécules à chaîne fermée ; nous avons rencontré par exemple l'oxyde d'éthylène (p. 84)



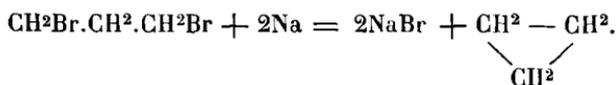
l'oxyde de diéthylène



La chaîne la plus simple que l'on puisse concevoir est celle formée par trois groupements *méthène* :

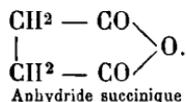


C'est le *triméthène* ou *cyclopropane* que l'on obtient en chauffant le dibromopropane 1,3 avec du sodium :

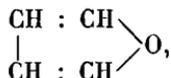


C'est un gaz incolore, condensable par une pression de 5 à 6 atmosphères. Il est isomère du propène, second terme des oléfines $\text{CH}_2 : \text{CH}.\text{CH}_3$, mais n'est pas attaqué par KMnO_4 , comme le propène, et dégage en brûlant plus de chaleur que le propène (507°,3, au lieu de 492°,7 par molécule-gramme).

Il existe de même des chaînes fermées de quatre, cinq, six, sept groupements méthènes. Il arrive aussi que la chaîne contienne d'autres atomes que le carbone; nous pouvons citer comme exemple l'anhydride d'un acide bibasique :

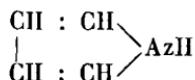


Parmi les corps à chaîne fermée, de moins de six chaînons, nous citerons le *furane*



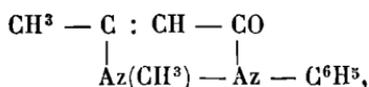
liquide qui se forme quand on distille du sucre avec de la chaux et dont le dérivé aldéhydique est le *furole* ou *furfurole*, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}.\text{CHO}$, huile à odeur agréable, bouillant à 162° et qui se rencontre dans les produits de queue de la distillation alcoolique.

Le *pyrrol*



est un liquide incolore, à odeur de chloroforme, qui se trouve dans les produits de la distillation sèche des os, des matières animales ainsi que de la houille. Traité en solution alcaline par de l'iode, il se transforme en tétraïodopyrrol ou *iodol* $\text{C}_4\text{I}_4.\text{AzH}$, poudre cristalline jaunâtre, inodore et insipide, décomposée entre 140 et 150° avec dégagement de va-

Ce corps, chauffé avec de l'iodure de méthyle et de l'alcool méthylique, se transforme en phényl-diméthyl-pyrazolone, ou antipyrine :

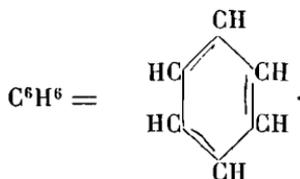


produit blanc, cristallisé, fondant à 113°, dont les solutions aqueuses sont colorées en rouge par FeCl^3 ; c'est un excellent fébrifuge.

SÉRIE AROMATIQUE

La molécule antipyrine contient une chaîne fermée de 3 atomes (3C et 2Az ; les dérivés benzéniques sont constitués par une chaîne de 6 atomes de carbone. Ces dérivés font partie de la série dite *aromatique*, qui constitue la seconde grande subdivision de la chimie organique. De même que dans la série grasse nous avons fait dériver tous les corps du méthane, en remplaçant ses atomes d'hydrogène par d'autres groupements, de même ici nous partirons du benzène.

Le benzène (ou benzine) est un carbure d'hydrogène, auquel l'analyse chimique, la densité de vapeur et les autres propriétés physiques ou chimiques assignent la formule C^6H^6 . On se rend très bien compte de toute son allure chimique, on peut même la prévoir, en admettant que les atomes de carbone occupent les sommets d'un hexagone, si bien que nous écrivons la formule du benzène

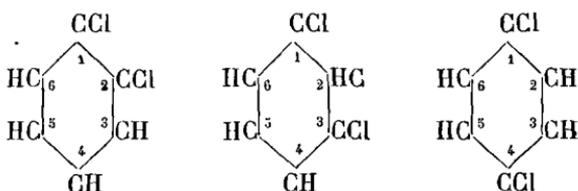


Nous considérerons cette molécule comme saturée et nous

ne tiendrons pas compte, en général, des doubles liaisons qu'on pourrait y supposer.

D'après cette formule, le benzène ne doit donner qu'un seul dérivé monosubstitué ; on connaît le benzène monochloré C^6H^5Cl , et il n'en existe qu'un ; cela résulte de la symétrie du schéma, de l'équivalence des 6 atomes d'hydrogène.

Par contre, la formule exige trois dérivés bisubstitués isomères ; nous aurons, par exemple, trois produits de substitution bichlorés $C^6H^4Cl^2$:



On appelle ces dérivés *ortho* ou 1.2, *méta* ou 1.3, *para* ou 1.4, suivant que les atomes d'hydrogène enlevés par substitution étaient voisins, ou séparés par un groupe CH, ou séparés par deux groupes CH. L'expérience montre qu'en effet on peut généralement préparer trois produits bisubstitués, mais jamais plus de trois ; de même, il ne peut y avoir que trois dérivés trisubstitués, etc., et, d'une façon générale, que les substituants soient égaux ou non, l'expérience ne fournit pas plus de dérivés isomères que la formule ne permet d'en prévoir.

Origine des carbures benzéniques. — Un certain nombre de dérivés benzéniques existent à l'état libre ou à l'état de combinaisons dans la nature, par exemple l'essence d'amandes amères, l'acide benzoïque, l'acide salicylique. Il y en a beaucoup qui se forment dans la distillation sèche des substances organiques et principalement dans celle de la houille, qui nous fournit le GAZ D'ÉCLAIRAGE. — Le gaz d'éclairage s'obtient en distillant la houille dans des cornues de terre réfractaire A ; le résidu de la distillation est le *coke*. Les gaz chauds se refroidissent

dans le *barillet* B, cylindre horizontal à demi rempli d'eau où viennent aboutir les tubes de dégagement de toutes les cor-

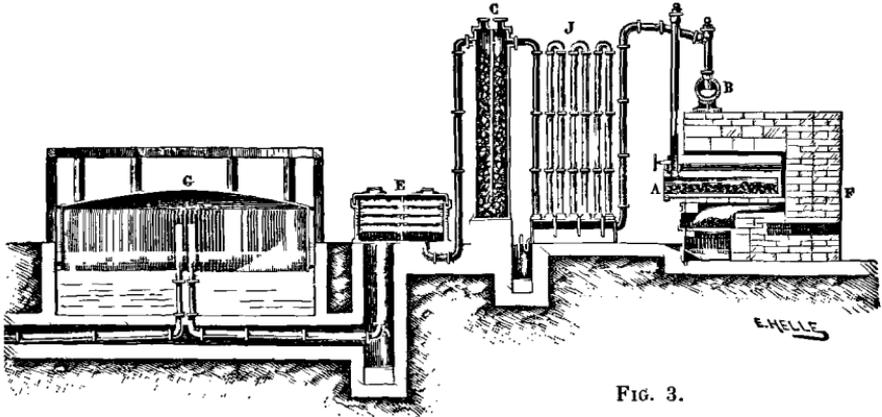


FIG. 3.

nues. Le gaz abandonne dans ce barillet une partie de ses produits ammoniacaux et de ses goudrons ; on lui fait traverser ensuite le *jeu d'orgues* J, série de tubes en U débouchant sur une caisse inférieure à compartiments où se condensent encore les goudrons et les eaux ammoniacales ; enfin, le gaz passe à travers une colonne de fonte C, divisée en deux compartiments et remplie de coke (*scrubber*) ; c'est là que s'achève l'*épuration physique*.

Au sortir de ces appareils, le gaz renferme encore de l'hydrogène sulfuré, qui en brûlant formerait du gaz sulfureux, et des dérivés cyanés volatils, ordinairement combinés à l'ammoniaque. L'*épuration chimique* a pour but de le débarrasser de ces gaz ; on le fait passer pour cela dans une caisse E qui contient, sur des claies superposées, un mélange d'hydroxyde ferrique et de sulfate de calcium — *mélange de Lammig* — préparé en ajoutant du vitriol vert FeSO^4 à une quantité équivalente de chaux éteinte et tamisée : on ajoute, en outre, de la sciure de bois ou de la paille hachée pour augmenter la porosité, et on abandonne le tout à l'air pendant

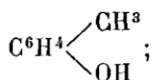
vingt-quatre à quarante-huit heures. — H_2S est fixé par Fe_2O_3 , *aq*, sous la forme de sulfure de fer, et les composés cyanés passent à l'état de ferrocyanures doubles de fer et d'ammonium insolubles. On utilise les matières épurantes épuisées pour la production de ferrocyanure de potassium (p. 97).

Voici la composition de deux échantillons de gaz d'éclairage, de bonne qualité et d'origines différentes :

	I	II
Méthane.....	32,00 0/0	30,80 0/0
Hydrogène.....	49,07	53,13
Autres hydrocarbures (éthène, propène).....	4,56	4,85
Oxyde de carbone.....	4,70	6,75
Gaz carbonique.....	2,78	2,12
Azote.....	6,46	1,93
Oxygène.....	0,43	0,42.

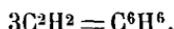
Les *eaux ammoniacales* contiennent du carbonate, du sulfure, du chlorure, du cyanure et du sulfocyanate d'ammonium.

Les *goudrons* renferment en petite quantité des carbures de la série grasse, mais surtout des carbures benzéniques, parmi lesquels nous citerons le benzène C^6H^6 , le toluène C^7H^8 , les trois xylènes C^8H^{10} , le mésitylène C^9H^{12} , le naphthalène C^{10}H^8 , l'anthracène, $\text{C}^{14}\text{H}^{10}$; ils renferment également des phénols ou hydroxybenzènes, parmi lesquels le phénol ordinaire $\text{C}^6\text{H}^5.\text{OH}$, et ses homologues, les crésols

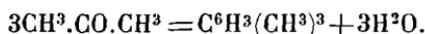


enfin, des composés basiques, tels que le pyrrol $\text{C}^4\text{H}^4\text{AzH}$, la pyridine $\text{C}^5\text{H}^5\text{Az}$ et ses homologues, l'aniline ou aminobenzène $\text{C}^6\text{H}^5.\text{AzH}^2$ et ses homologues, la quinoléine $\text{C}^9\text{H}^7\text{Az}$, etc.

Il n'existe qu'un petit nombre de réactions permettant d'obtenir les carbures aromatiques en partant de ceux de la série grasse; nous citerons, par exemple, la synthèse du benzène, effectuée par M. Berthelot en chauffant au rouge sombre dans une cloche courbée le gaz acétylène :

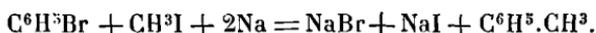


Nous signalerons aussi la condensation des cétones, qu'on réalise en les distillant avec H^2SO^4 étendu; ainsi, la propanone fournit du triméthyl-benzène ou mésitylène :

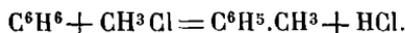


Mode de préparation des carbures benzéniques. — On obtient les dérivés benzéniques :

1° En traitant par le sodium des solutions étherées de carbure bromé et d'iodure alcoolique :



2° En faisant agir sur le benzène et ses homologues les chlorures alcooliques, en présence du chlorure d'aluminium, AlCl^3 [méthode de MM. Friedel et Crafts] :



On peut ainsi remplacer l'un après l'autre tous les atomes d'hydrogène du benzène par le groupement méthyle et arriver finalement à $\text{C}^6(\text{CH}^3)^6$.

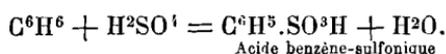
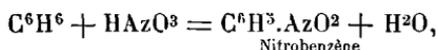
3° En chauffant les acides aromatiques avec de la soude (mieux de la chaux sodée) :



Propriétés des carbures benzéniques. — 1° Ce sont des liquides incolores; les termes supérieurs cristallisent; ils sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther, distil-

lables sans décomposition. Ils possèdent une odeur spéciale, souvent agréable.

2° Ils sont, en général, faciles à nitrer et à sulfoner, contrairement à ce qui se passe pour les carbures de la série grasse. Les groupements AzO^2 et SO^3H ne remplacent que les H du noyau benzénique et pas ceux des chaînes latérales qui dérivent du méthane; par exemple, l'hexaméthylbenzène $\text{C}^6(\text{CH}_3)^6$ n'est susceptible ni de nitration, ni de sulfonation. Dans ces réactions, on obtient des produits mono, bi et trisubstitués :



3° Le benzène est bien plus difficile à oxyder que les carbures de la série grasse; le permanganate de potasse le convertit lentement en acides formique et oxalique. Par contre, ses homologues sont attaqués avec la plus grande facilité, le noyau benzénique restant intact et la chaîne latérale, quelle que soit, en général, sa complexité, étant transformée finalement en carboxyle; ainsi l'éthyl-benzène $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}_2\text{CH}_3$ fournira de l'acide benzoïque $\text{C}^6\text{H}^5\text{COOH}$. Suivant que l'on veut oxyder plus ou moins fortement la chaîne latérale, on a recours à KMnO^4 , HAzO^3 ou au mélange de $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7 + \text{H}^2\text{SO}^4$.

4° Le benzène et la plupart de ses homologues peuvent fixer par réduction jusqu'à 6 atomes d'hydrogène en formant des *hydrures*. On obtient ces corps au moyen de PH^4I à haute température. Les *hexahydrures*, de formule générale C^nH^{2n} (*naphthènes*), sont des liquides incolores, insolubles dans l'eau que l'on rencontre dans le pétrole, principalement dans celui du Caucase. Ces produits sont isomères des oléfines, mais ce sont des corps saturés, non susceptibles de se combiner à H^2SO^4 et à Br^2 . Une oxydation légère les retransforme en

carbures benzéniques. Beaucoup de ces hydrures font partie constituante des pétroles de Bakou.

3° Le chlore et le brome réagissent différemment, suivant les conditions où l'on se place; sous l'action directe du soleil, il se forme des produits d'addition, tels que $C^6H^6Cl^6$; à la lumière diffuse, en présence d'un peu d'iode, des produits de substitution tels que C^6H^5Cl , $C^6H^4Cl^2$ Ces produits de substitution halogénés sont moins susceptibles de réaction que ceux de la série grasse.

En résumé, les carbures benzéniques diffèrent de ceux de la série aliphatique par la facilité avec laquelle ils se nitrent et se sulfonent, par leur allure pendant les phénomènes d'oxydation et de réduction, et par le caractère de leurs dérivés halogénés. — Ajoutons que les dérivés hydroxylés dans les noyaux, les phénols, jouissent de propriétés acides que ne possèdent pas les alcools; le radical C^6H^5 appelé *phényle* est, par conséquent, plus *négatif* que CH^3 ou C^2H^5 . Enfin, nous verrons qu'en partant du benzène on obtient facilement des dérivés *diazoïques* qui sont bien plus rares dans la série grasse.

Benzène ou benzine



Ce carbure s'extrait des portions d'huile de goudron qui passent de 80 à 85°; on l'obtient à peu près pur, au moyen de distillations répétées suivies de congélation; il renferme alors encore un peu de thiophène (p. 438), qu'on peut lui enlever en l'agitant avec de petites quantités de H^2SO^4 ou en le distillant sur un peu de $AlCl^3$. Le benzène tout à fait pur peut aussi se préparer en décomposant l'acide benzoïque par la chaux. C'est un liquide mobile, bouillant à 80°, facilement congelable, fondant à + 5°, de densité 0,9. Il brûle avec une flamme éclairante et fuligineuse. C'est un bon dissolvant pour les résines, les graisses, le soufre, etc.

Son hexahydrure $C^6H^6.H^6 = C^6H^{12}$ est aussi appelé *naph-*

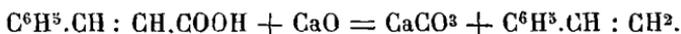
tène; — liquide à odeur de pétrole, bouillant à 69°, extrait des pétroles de Bakou.

Toluène $C^6H^5.CH^3$. — L'homologue supérieur du benzène est le toluène. On l'a obtenu synthétiquement; il se forme dans la distillation sèche du baume de Tolu et de beaucoup de résines; on l'extrait de l'huile de goudron, comme le benzène. Il est aussi accompagné de l'homologue du thiophène, le *thiotolène*.

Le toluène est un liquide ressemblant beaucoup au benzène, bouillant à 110°, ne se solidifiant pas encore à — 100°.

Nous ne parlerons pas des autres homologues du benzène, les xylènes $C^6H^4(CH^3)^2$, le mésitylène $C^6H^3(CH^3)^3$, etc.

Signalons l'existence de carbures *non saturés*, analogues aux oléfines, par exemple le *styrolène* ou *phényléthène*, $C^6H^5.CH : CH^2$, qui existe dans le baume du Pérou et s'obtient en distillant avec de la chaux un acide non saturé, l'*acide cinnamique* :

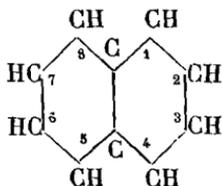


Liquide incolore, à odeur de benzène, bouillant à 144°. — Le permanganate de potasse et l'acide chromique le convertissent en acide benzoïque $C^6H^5.CO^6H$.

Naphtalène



On connaît des carbures qui renferment deux ou plusieurs noyaux benzéniques : la NAPHTALINE OU NAPHTALÈNE $C^{10}H^8$ résulte de l'union de deux de ces noyaux, si bien que toutes ses propriétés sont représentées par le schéma

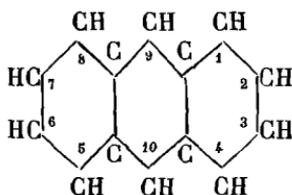


Ce produit se trouve dans la fraction du goudron de houille qui passe à la distillation entre 180° et 200°. Il cristallise en feuillets brillants, à odeur pénétrante et caractéristique, fondant à 80°, distillant à 218°. Insoluble dans l'eau, il est cependant entraîné par la vapeur d'eau ; il se dissout dans l'alcool chaud et l'éther, peu dans l'alcool froid et la ligroïne. Il se sublime avec la plus grande facilité et sert à carburer le gaz d'éclairage. On l'emploie dans la préparation des acides phtaliques, des naphtylamines, des naphthols, corps qu'on utilise beaucoup dans l'industrie des matières colorantes. — La naphthaline est un bon antiseptique, un désinfectant et un parasiticide, et, à ce titre, elle trouve un emploi en médecine. On en fait aussi usage pour la conservation des peaux, des lainages, etc.

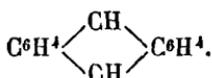
Anthracène



Toutes les propriétés de ce carbure sont résumées par la formule schématique suivante, formée de deux noyaux benzéniques unis par deux radicaux méthènes



ou



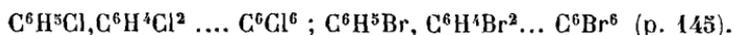
Ce carbure se retire des huiles lourdes du goudron de houille (bouillant de 200-350° et au delà) ; il forme des lamelles blanches, brillantes, possédant une belle fluorescence

bleue ; il fond à 210° et se sublime vers 240° en répandant une odeur forte et irritante. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'éther, facilement dans le benzène chaud. Il se combine à l'acide picrique en donnant de belles aiguilles rouges. L'antracène est la matière première de la fabrication de l'alizarine artificielle (p. 161).

DÉRIVÉS DES CARBURES BENZÉNIQUES

Dérivés halogénés

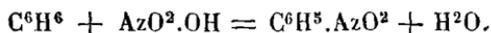
En faisant agir le chlore ou le brome sur les carbures aromatiques, on obtient des produits de substitution pouvant aller jusqu'à la disparition totale des atomes d'hydrogène :



Ces produits se distinguent de ceux de la série grasse par leur grande stabilité ; l'oxyde d'argent et l'ammoniaque sont sans action sur eux ; seul, le sodium est capable de les attaquer. Ceci ne s'applique évidemment qu'à l'halogène fixé sur le noyau ; les substitutions de la chaîne latérale se comportent comme les dérivés halogénés de la série grasse.

Dérivés nitrés

L'acide azotique fumant dissout peu à peu les carbures benzéniques et les transforme en dérivés nitrés, que l'on peut précipiter par l'addition d'eau. Le groupe AzO^2 ne se porte que sur le noyau pendant cette nitration :



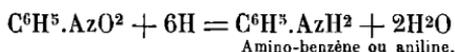
Les dérivés nitrés sont caractérisés ordinairement par une couleur plus ou moins jaune ; beaucoup d'entre eux détonent quand on les chauffe.

Le *nitrobenzène* $C^6H^5.AzO^2$ est un liquide jaune clair, oléa-

gineux, possédant l'odeur d'amandes amères ; il est employé dans la parfumerie commune sous le nom d'*essence de mirbane*. C'est un poison qu'on ne doit introduire sous aucun prétexte dans les produits alimentaires.

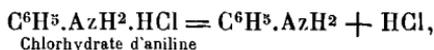
Dérivés aminés. — Amines aromatiques

Les dérivés nitrés donnent naissance par réduction à une classe de produits qui offrent un grand intérêt pratique, les amines aromatiques :



Cette réduction s'opère principalement en solution acide ; on introduit peu à peu le dérivé nitré dans un mélange chaud d'étain et d'acide chlorhydrique ; dans l'industrie, on emploie le fer et les acides chlorhydrique ou acétique.

Les amines aromatiques (qui ne renferment qu'un seul noyau benzénique) sont des bases liquides ou cristallisées, insolubles ou peu solubles dans l'eau. Incolores quand elles sont pures, elles brunissent facilement à l'air. Elles ont beaucoup d'analogie avec les amines grasses, possédant une odeur caractéristique, formant des sels avec les acides, des sels doubles avec H^2PtCl^6 , distillant sans décomposition. Mais leur caractère basique est moins prononcé, le radical phényle C^6H^5 jouissant de propriétés plus négatives que les radicaux alcooliques. Aussi leurs sels sont-ils partiellement décomposés par l'eau, c'est-à-dire hydrolysés (V. *Chimie minérale*, p. 132) :

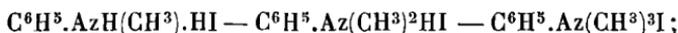


et la solution aqueuse est acide au tournesol.

Les amines aromatiques sont susceptibles de nombreuses réactions :

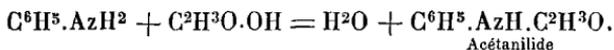
1° Sous l'action de l'iodure de méthyle, il se forme des

bases secondaires, tertiaires et des iodures d'ammonium quaternaires, comme dans la série grasse (p. 48):



la soude ou la chaux, réagissant sur ce dernier sel, mettent en liberté la base quaternaire, hydroxyde de triméthyl-phénylammonium $\text{C}^6\text{H}^5.\text{Az}(\text{CH}^3)^3.\text{OH}$; cette base est moins forte que les analogues de la série grasse.

2° Avec les acides, on obtient des produits tout à fait analogues aux amides:

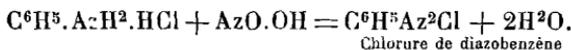


Comme les amides, ces corps sont décomposés par l'eau bouillante en acide et base; on peut, du reste, les considérer comme des amides substitués:

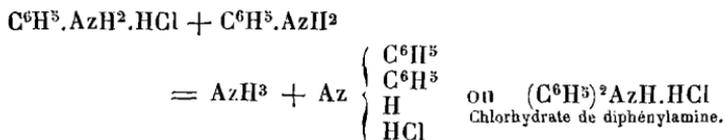


3° Chauffées avec du chloroforme et de la potasse, les amines aromatiques forment des isonitriles ou carbylamines, à odeur repoussante (p. 46).

4° Une réaction importante, caractéristique des sels des amines aromatiques, est celle de l'acide azoteux (à la température 0°); elle donne naissance aux dérivés *diazoïques*:



5° Les sels d'amines, chauffés à une haute température avec ces amines, donnent des *diamines*:

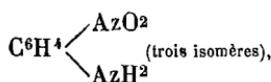


Aniline ou **phénylamine** ou **aminobenzène** $C^6H^5AzH^2$.

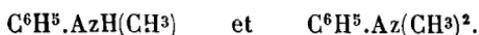
— On trouve cette base dans le goudron de houille et dans l'huile d'os. On la prépare industriellement en réduisant le nitrobenzène par $Fe + HCl$ et chassant l'aniline formée par distillation dans un courant de vapeur d'eau. C'est un liquide huileux, incolore, très réfringent, d'une odeur faible, caractéristique, d'une saveur brûlante, bouillant à 183° . Elle se dissout dans 31 parties d'eau et est très toxique. Elle se colore à l'air en jaune, puis en brun, et finit par se résinifier. L'ammoniaque la déplace de ses sels à froid; mais, réciproquement, à chaud, c'est l'aniline qui déplace l'ammoniaque, grâce à la volatilité de AzH^3 .

Une solution d'aniline libre est colorée en violet par une solution de chlorure de chaux; c'est une réaction très caractéristique et très sensible. Un petit cristal de bichromate de potasse est d'abord coloré en rouge, puis en bleu, par l'aniline dissoute dans H^2SO^4 concentré.

Il existe un très grand nombre de dérivés de l'aniline qui proviennent de substitutions dans le noyau C^6H^5 ou dans le groupement amigène AzH^2 , par exemple les nitranelines

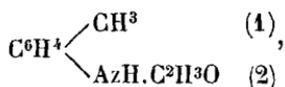


la méthyl et la diméthylaniline :



Nous signalerons plus spécialement le dérivé acétylé, ou *acétanilide*, $C^6H^5.AzH.C^2H^3O$, que l'on prépare en faisant bouillir pendant plusieurs jours l'aniline avec l'acide acétique glacial. On obtient de beaux prismes blancs, fondant à 115° , solubles dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther, le benzène, employés comme fébrifuge sous le nom d'*antifébrine*.

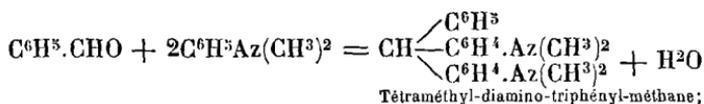
L'oxalgine ou orthométhylacétanilide,



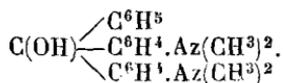
obtenue en faisant agir l'acide acétique cristallisable sur l'orthotoluidine est une poudre blanche, cristalline, inodore, insipide, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud, très soluble dans l'alcool. Analgésique plus actif que l'antipyrine, il jouit aussi de propriétés antipyrétiques.

Matières colorantes

L'aniline sert de base à la fabrication d'un grand nombre de matières colorantes qui ont détrôné les couleurs végétales, En faisant réagir HCl fumant et ZnCl^2 sur un mélange de diméthylaniline et d'aldéhyde benzoïque, on a la réaction :

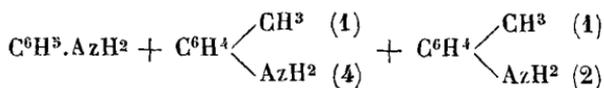


ce corps, par oxydation (au moyen de PbO^2), fournit la base du *vert malachite*

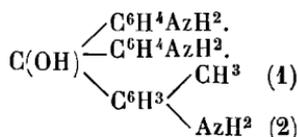


On emploie l'oxalate et le chlorozincate de cette base.

En oxydant un mélange d'aniline, de para et d'orthotoluidines



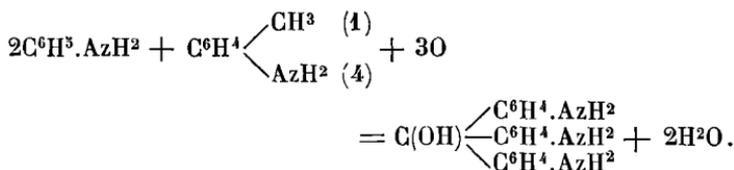
on obtient la *rosaniline*



dont l'azotate, le chlorhydrate et l'oxalate constituent de magnifiques couleurs rouges, désignées sous le nom de *fuchsine*.

L'oxydation se fait ordinairement à l'aide de l'acide arsénique sirupeux. Remarquons que l'aniline pure ne donne pas de fuchsine par oxydation; c'est le groupement CH^3 de la paratoluidine qui est oxydé et sur le carbone duquel viennent se greffer 1 molécule d'aniline et une molécule d'orthotoluidine.

Si l'on n'emploie pas d'orthotoluidine, il se forme de la *pararosaniline* :

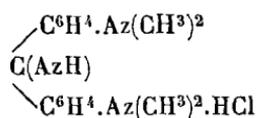


Les bases en OH sont incolores : les sels sont des matières colorantes : ils sont solubles dans l'eau et dans l'alcool et jouissent d'un pouvoir colorant énorme. La fuchsine peut retenir un peu de As^2O^3 provenant de sa préparation ; il faut, par conséquent, éviter son emploi pour la coloration des vins, des sirops, etc. . .

Si, dans la *rosaniline*, on remplace les H de l'amigène par CH^3 (en y faisant agir CH^3Cl), la couleur rouge devient peu à peu violette ; la rosaniline hexaméthylée constitue le magnifique *violet cristallisé*.

Les couleurs d'aniline sont antiseptiques, notamment vis-à-vis des microbes du pus. — Le *violet de méthyle*, obtenu par

oxydation de la diméthyl-aniline (mélange de chlorhydrates de penta et de hexaméthyl-pararosaniline) est employé comme antiseptique sous le nom de *pyoctanine bleue*. — *L'auramine*

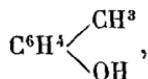


poudre d'un jaune de soufre, soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool, est utilisée dans les affections oculaires.

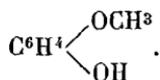
PHÉNOLS

Les phénols sont des dérivés oxygénés des carbures benzéniques; leur caractère chimique les fait placer entre les alcools et les acides. Ils dérivent des carbures benzéniques absolument comme les alcools dérivent des carbures méthaniques, par la substitution d'un groupement OH à un ou plusieurs H du noyau.

Un certain nombre de phénols proviennent de la distillation du bois et de la houille. Aussi les trouve-t-on dans les diverses sortes de goudrons; nous citerons le phénol ordinaire $\text{C}^6\text{H}^5.\text{OH}$, ses homologues, les crésols

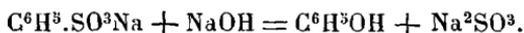


le gaïacol:



On prépare les phénols dans l'industrie:

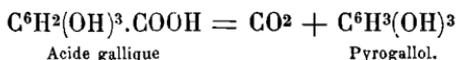
1° En fondant les sels alcalins des dérivés sulfonés avec de la soude ou de la potasse:



2° En décomposant les dérivés diazoïques par l'eau :

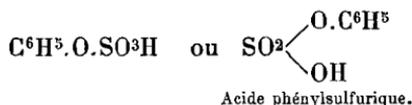


3° En décomposant les oxyacides par de la chaux :



Les phénols sont des corps liquides ou solides, possédant ordinairement une odeur spéciale, caractéristique, distillables sans décomposition, plus ou moins solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool et l'éther. Un grand nombre d'entre eux sont antiseptiques.

Les phénols ressemblent aux alcools, parce qu'ils sont susceptibles de former des éthers simples, non saponifiables (exemple : $\text{C}^6\text{H}^5.\text{O}.\text{CH}^3$, anisol) — et des éthers composés, saponifiables. Exemple :



Par contre, les phénols résistent bien mieux à l'oxydation ; les halogènes, l'acide nitrique ne les oxydent pas comme les alcools, mais donnent des produits de substitution.

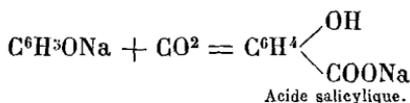
Les phénols possèdent le caractère d'acides faibles ; ils forment avec les alcalis des sels solubles (exemple : $\text{C}^6\text{H}^5.\text{O}.\text{Na}$, phénate de sodium) semblables aux alcoolates, mais plus stables, décomposés cependant par l'acide carbonique. Le caractère acide des phénols est augmenté par l'introduction des groupements négatifs dans le noyau ; le trinitrophénol, ou acide picrique, $\text{C}^6\text{H}^2(\text{AzO}^2)^3.\text{OH}$, est un acide énergique.

Les phénols jouissent des propriétés générales des carbures benzéniques : on peut les chlorer, bromer, nitrer, aminer, diazoter, sulfoner.

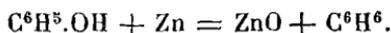
Notons encore les colorations que les dissolutions neutres

de FeCl_3 communiquent à un grand nombre de phénols; ainsi, le phénol et la résorcine deviennent violets; la pyrocatechine verte; l'orcine, bleu violet, etc...

Les sels alcalins des phénols réagissent à chaud avec CO^2 pour former des oxyacides :



Enfin, quand on chauffe les phénols avec de la poudre de zinc, on obtient les carbures correspondants :



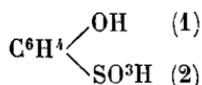
Phénol ordinaire $\text{C}^6\text{H}^5.\text{OH}$. — *Acide phénique*. — Découvert dans le goudron de houille, il se trouve dans l'urine des herbivores (sous la forme d'éther sulfurique) et dans le castoreum. Le phénol pur cristallise en longues aiguilles incolores; il fond à 42° et bout à 181° ; il se dissout dans 16 parties d'eau à la température ordinaire et il est très soluble dans l'alcool l'éther, la potasse, mais non dans les carbonates alcalins. Il a une odeur caractéristique, une saveur brûlante; il attaque et blanchit la peau; il est vénéneux et antiseptique. A l'air, le phénol se colore souvent en rouge.

La solution aqueuse de phénol donne avec FeCl_3 une coloration violette qui permet d'en déceler 1/2000; avec l'eau de brome, il se forme un précipité blanc de tribromophénol, insoluble dans l'eau; on met cette réaction à profit dans le dosage du phénol par pesée.

Le *tribromophénol* $\text{C}^6\text{H}^2\text{Br}^3(\text{OH})$ constitue des aiguilles blanches, soyeuses, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool; on l'emploie en chirurgie sous le nom de *bromol*.

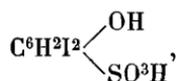
On utilise le *phénate de mercure* $(\text{C}^6\text{H}^5.\text{O})_2\text{Hg}$ dans les maladies de la peau.

L'acide para-phénol sulfonique



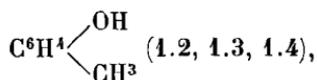
(qu'il ne faut pas confondre avec l'éther sulfurique du phénol, ou acide phénysulfurique $\text{C}^6\text{H}^5.\text{O}.\text{SO}^3\text{H}$) est un antiseptique encore plus puissant que le phénol, connu en médecine sous le nom d'*aseptol*, *sulfocarboll* ou acide *sozologique*; il a une odeur spéciale, qui n'est pas désagréable, et sa toxicité est très faible.

Son sel de potassium, additionné d'un peu de HCl et traité par la quantité théorique de $\text{KI} + \text{KIO}^3$, se convertit en acide *diiodo-paraphénol sulfonique*



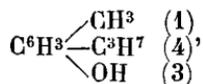
ou *sozoïdol*, qui a été proposé à la place de l'iodoforme pour le pansement des plaies. On utilise aussi bien l'acide libre que ses sels de Li, Na, K, Mg, Zn, Hg, Al.

Les homologues supérieurs du phénol sont les *crésols*



tous trois renfermés dans le goudron de houille; ils constituent le principe actif de certains antiseptiques (*créoline*).

Le *thymol*



se retire de l'essence de thym. Cristaux fondant à 44° , à odeur douce, saveur piquante et poivrée; c'est un antiseptique, de

même que son dérivé, le *diiodo-thymol* ou *aristol* $C^{20}H^{24}I_2O^2$, qui est employé comme succédané de l'iodoforme.

Phénols nitrés

La nitration des phénols s'effectue avec facilité; l'introduction du groupe AzO^2 augmente le caractère acide du phénol : tous les nitrophénols décomposent les carbonates alcalins. Nous signalerons parmi ces composés le trinitrophénol, ou ACIDE PICRIQUE

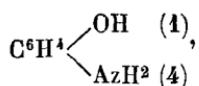


(10H, 2, 4, 6), qui se forme dans l'action de l'acide azotique concentré sur le phénol et sur diverses substances organisées (cuir, laine, soie, résine). C'est un acide très fort, peu soluble dans l'eau froide, de saveur très amère; il cristallise en petits prismes jaunes fondant à 122° . Il détone si on le chauffe sans précaution; mais on peut le sublimer en chauffant doucement.

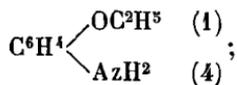
Les picrates sont des explosifs redoutables. — L'acide picrique dissous jouit d'un grand pouvoir tinctorial : il colore en jaune pur la laine et les matières azotées (plumes et poils).

Amino-phénols

Les phénols nitrés se réduisent facilement en *amino-phénols* (composés qui sont en même temps amines et phénols); parmi ces corps, nous citerons le para-amino-phénol



dont l'éther éthylique est le para-amino-phénétole (p. 109)

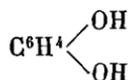


ce produit, bouilli avec l'acide acétique cristallisable, fournit le *para-acétamino-phénétol*



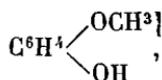
utilisé en médecine sous le nom de PHÉNACÉTINE ou d'*acet-phé-nétidine*, comme antiseptique, et surtout analgésique. — Lamelles brillantes, incolores, inodores, fondant à 135°, insolubles dans l'eau froide, solubles dans 80 parties d'eau bouillante, dans 18 parties d'alcool froid à 95 0/0 et dans 2 parties du même alcool bouillant.

Phénols biatomiques



Ces corps jouissent des propriétés générales des phénols et se préparent ordinairement au moyen des dérivés sulfonés, que l'on fond avec la potasse.

L'ortho-diphénol est la *pyrocatechine*, qui fond à 104°; son éther monométhylé



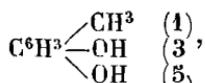
obtenu en chauffant la pyrocatechine avec de la potasse et du sulfate acide de méthyle, est le *gaïacol*, cristaux prismatiques blancs, à saveur sucrée, fondant à 28°,5, insolubles dans l'eau, solubles dans la plupart des dissolvants organiques. Le liquide extrait par distillation (entre 200° et 207°) de la créosote du hêtre n'est pas du gaïacol pur. Le gaïacol est employé en injections hypodermiques.

Le méta-diphénol, ou *résorcine*, fondant à 118°, possède

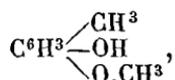
aussi des propriétés thérapeutiques. Tous ces produits sont éliminés par l'organisme, sous la forme d'acides sulfonés.

Le para-diphénol, ou *hydroquinone*, jouit de propriétés antiseptiques ; c'est aussi un réducteur énergique, employé en photographie comme développeur.

L'*orcine*



homologue supérieur de la résorcine, se rencontre dans certains lichens, entre autres *Roccella tinctoria*, en cristaux incolores, de saveur sucrée. Son éther monométhylé est le *créosol* :

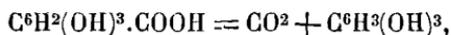


qui existe avec le gaïacol dans la créosote du hêtre ; liquide incolore, à saveur brûlante.

La *créosote* est la partie du goudron de hêtre qui passe de 190° à 210° ; c'est un mélange de divers phénols, entre autres e gaïacol et le créosol ; on l'emploie plus souvent que le créosol pur.

Phénols triatomiques

Le principal est le *pyrogallol* $\text{C}^6\text{H}^3(\text{OH})^3$ (1, 2, 3), appelé improprement *acide pyrogallique* ; il résulte de la distillation sèche de l'acide gallique :



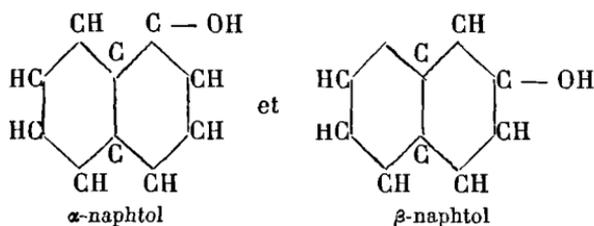
et forme de petits cristaux blancs, fusibles à 132°, sublimables sans décomposition, très solubles dans l'eau. C'est un réducteur énergique qui, en solution alcaline, absorbe l'oxygène de l'air en brunissant ; on s'en sert en photographie, comme développeur, ainsi que dans l'analyse des gaz.

Naphtols

Comme le benzène, le naphtalène donne des dérivés sulfonés qui, fondus avec la potasse, fournissent des composés phénoliques appelés naphtols :



Il peut exister deux naphtols isomères $C^{10}H^7.OH$:



Le premier fond à 95° ; le second, à 122° ; tous deux sont volatils, tous deux antiseptiques ; le naphthol β est surtout employé dans l'antisepsie intestinale.

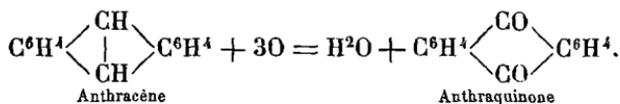
On se sert également beaucoup des combinaisons du β -naphthol avec l'acide salicylique (p. 168), *bétol*, fondant à 95° , — et avec l'acide benzoïque $C^6H^5.COOC^{10}H^7$, *benzonaphthol*, ou *benzoate de naphthol*, fondant à 110° ; tous deux sont insolubles dans l'eau froide.

L'asaprol, ou *abrastol*, est un antiseptique que l'on introduit quelquefois dans le vin ; c'est le sel de calcium du sulfate acide de β -naphthol.

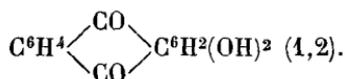
Alizarine

L'antracène, oxydé par l'acide chromique en solution acétique, se transforme en *anthraquinone*, prismes jaunes, bril-

lants, fondant à 285° :

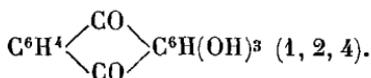


Son dérivé monosulfoné, fondu avec la potasse et un oxydant (KClO³), donne un diphénol, la *dioxyanthraquinone* ou *alizarine*



L'alizarine, que l'on prépare ainsi dans l'industrie, est la belle matière colorante rouge que l'on retirait jadis de la garance, où elle se trouve sous la forme de glucoside. Elle forme de magnifiques prismes rouges ou des aiguilles fondant à 289°, un peu solubles dans l'eau chaude, facilement dans l'alcool, l'éther et les alcalis. L'alizarine donne avec les oxydes métalliques des combinaisons colorées, insolubles, appelées *laques*, qui se fixent directement sur la fibre préalablement mordancée; la couleur est rouge avec Al et Zn, violet noir avec Fe, etc.

On fait un grand nombre de matières colorantes avec les dérivés de l'anthracène et de l'anthraquinone; la *purpurine* est la trioxyanthraquinone



ALCOOLS AROMATIQUES.

Les phénols n'ont qu'une analogie assez vague avec les alcools; leurs propriétés en font une classe de corps à part. On connaît des alcools aromatiques proprement dits, possé-

dant toutes les propriétés des alcools ordinaires; dans ces composés, le groupement caractéristique OH n'est pas attaché au noyau, il fait partie de la chaîne latérale. Le premier terme est l'alcool benzylique $C^6H^5.CH^2.OH$.

On peut obtenir l'alcool benzylique :

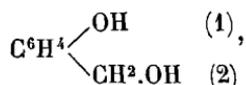
1° Par saponification du chlorure de benzyle $C^6H^5.CH^2Cl$ qui doit être regardé comme son éther chlorhydrique;

2° Par réduction directe de l'aldéhyde $C^6H^5.CHO$, ou en traitant ce corps par la potasse en solution aqueuse; la moitié de l'aldéhyde est réduite, et l'autre moitié est oxydée en acide benzoïque :



L'alcool benzylique est un liquide oléagineux, bouillant à 206° , peu soluble dans l'eau, et dont l'éther benzoïque $C^6H^5.CO.O.CH^2.C^6H^5$ existe dans les baumes du Pérou et de Tolu.

Nous citerons encore la *saligénine* ou alcool ortho-oxybenzylique



provenant de la décomposition d'un glucoside, la *salicine*, par un enzyme (émulsine ou ptyaline) ou par de l'acide sulfurique étendu.

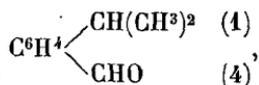
ALDÉHYDES

Les aldéhydes aromatiques possèdent toutes les propriétés de celles de la série grasse et jouissent, en outre, des propriétés du noyau benzénique. La plus importante est l'aldéhyde benzoïque, ou *essence d'amandes amères*, $C^6H^5.CHO$. On la prépare industriellement en chauffant le dichlorure $C^6H^5.CHCl_2$, provenant du toluène, avec un lait de chaux. Nous avons vu, à propos des glucosides (p. 127), que l'*amygdaline* des amandes amères se dédouble sous l'action d'un

enzyme, l'*émulsine*, en essence d'amandes amères, acide cyanhydrique et glucose. On peut donc obtenir cette aldéhyde en distillant les tourteaux d'amandes amères avec de l'eau et recueillant l'huile qui se dépose.

L'aldéhyde benzoïque est un liquide incolore, très réfringent, à odeur agréable d'amandes amères, bouillant à 179°, peu soluble dans l'eau, s'oxydant rapidement à l'air en donnant de l'acide benzoïque.

Un homologue supérieur de l'aldéhyde benzoïque est l'aldéhyde isopropyl-benzoïque, ou *essence de cumin*

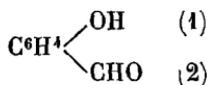


liquide bouillant à 235°, que l'on trouve dans l'essence de cumin (de *Cuminum cyminum*) et l'essence de ciguë (de *Cicuta virosa*).

Parmi les aldéhydes non saturées, nous citerons l'*aldéhyde cinnamique* $\text{C}^6\text{H}_5.\text{CH} : \text{CH}.\text{CHO}$, qui forme la partie principale de l'essence de cannelle (*Persea cinnamomum*) et de l'essence de cassia (*Persea cassia*). C'est une huile à odeur aromatique, bouillant à 247°, volatile dans un courant de vapeur d'eau, s'oxydant à l'air en donnant de l'acide cinnamique.

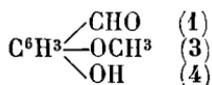
En fait d'aldéhydes-phénols citons :

L'*aldéhyde ortho-oxybenzoïque*, ou *salicylique*



qui est l'aldéhyde correspondant à l'acide salicylique ; elle possède une action antiseptique plus grande que celle de l'acide salicylique et forme la majeure partie de l'essence de reine des prés.

La *vanilline*, ou méthoxy-oxy-benzaldéhyde

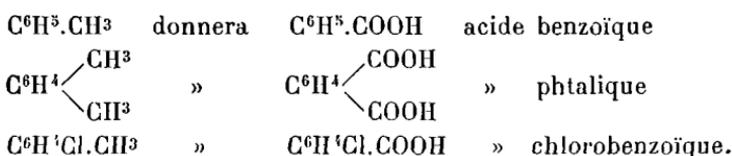


principe odorant et actif des gousses de vanille (*Vanilla planifolia*), qui en renferment de 1,5 à 2,5 0/0. On prépare artificiellement la vanilline en partant de la *coniférine*, glucoside contenu dans le suc cambial des conifères. Elle fond à 80° et se sublime facilement.

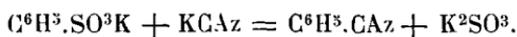
ACIDES AROMATIQUES

Les acides aromatiques possèdent les propriétés des acides de la série grasse; ils sont caractérisés comme eux par le groupement carboxyle COOH, mais ils jouissent, de plus, de toutes les propriétés du noyau et peuvent donner ainsi de nombreux dérivés de substitution.

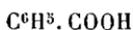
On les obtient principalement par oxydation des aldéhydes et des alcools, par oxydation des carbures benzéniques qui possèdent une chaîne latérale; ainsi :



La saponification des nitriles nous fournira aussi des acides. On prépare ordinairement ces nitriles en fondant les produits sulfonés avec le cyanure de potassium :



Acide benzoïque



Existe dans le benjoin, d'où on peut le retirer par sublimation, dans les baumes de Tolu et du Pérou, dans le castoreum

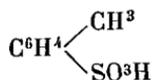
et dans l'urine des herbivores (sous la forme d'acide hippurique). — On l'obtient industriellement comme produit secondaire de la fabrication de l'aldéhyde benzoïque par $C^6H^5.CHCl^2$. — L'acide benzoïque forme des aiguilles brillantes fusibles à 121° ; il bout à 250° . Il se sublime facilement et est entraîné par la vapeur d'eau. Ses vapeurs possèdent une odeur spéciale qui provoque l'éternuement et la toux. Il est soluble dans l'eau bouillante, peu dans l'eau froide; aussi est-il facilement précipité de ses sels par les acides. — Calciné avec de la chaux, il se transforme en benzine; évaporé avec $HAzO^3$, il laisse percevoir l'odeur du nitrobenzène.

L'acide benzoïque est un excellent antiseptique; on se sert, en médecine, des benzoates de Na, Li, Ca, Bi, Hg.

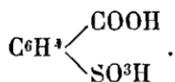
Si l'on chauffe un mélange de benzoate et d'acétate de chaux on obtient l'*acétophénone*, ou acétylbenzène $C^6H^5.CO.CH^3$, qui cristallise en grands feuillets fusibles à 20° , bouillant à 202° ; on l'emploie comme hypnotique, sous le nom d'*hypnone*.

Parmi les dérivés de l'acide benzoïque, nous signalerons l'*acide hippurique* $C^6H^5.CO.AzH.CH^2.COOH$, contenu dans l'urine des chevaux et des herbivores en général. L'acide benzoïque introduit dans l'organisme est éliminé sous forme d'acide hippurique. — Prismes peu solubles dans l'eau froide, facilement dans l'eau chaude et l'alcool, fusibles à 187° . Par ébullition avec une lessive de soude, plus rapidement avec les acides minéraux, on le dédouble en acide benzoïque et glycolle.

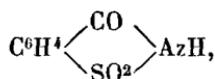
En oxydant les acides toluène-sulfonés



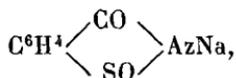
par le permanganate de potasse, on obtient des acides sulfobenzoïques 1.2, 1.3, 1.4



L'imine de l'acide sulfobenzoïque-ortho,

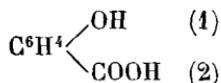


est la *saccharine*, produit fondant à 220°, qui est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et l'éther, possédant une saveur sucrée cinq cents fois plus intense que celle du saccharose. La saccharine se comporte comme un acide, son sel de sodium

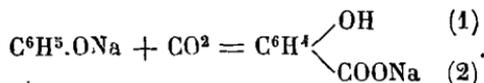


très soluble dans l'eau, sucre trois cents fois comme le saccharose. La saccharine traverse l'organisme sans altération ; on l'a conseillée dans le traitement des diabétiques.

Acide salicylique ou ortho-oxybenzoïque

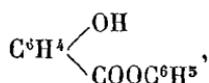


Se rencontre dans certaines plantes — à l'état libre dans *Spiræa ulmaria*, sous la forme d'éther méthylié dans l'essence de *Gaultheria procumbens*. On le prépare industriellement en chauffant dans des vases clos, à 130°, du phénate de soude et du gaz carbonique :

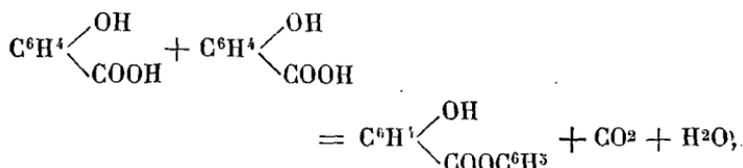


Prismes incolores, très peu solubles dans l'eau froide, fondant à 159°. Les solutions de l'acide et des sels sont colorées en violet par FeCl_3 . L'acide salicylique est antiseptique comme le phénol, dont il ne possède ni l'odeur ni la causticité. Il est très employé en médecine, aussi bien à l'état libre que sous la forme de sels — Na, Li, Ca, Bi.

On se sert aussi beaucoup du *salol* ou salicylate de phényle

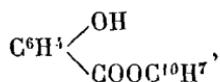


cristaux blancs fondant à 43°, qu'on obtient en portant l'acide salicylique à une température de 220° :



ou en le chauffant avec du phénol et de l'oxychlorure de phosphore.

Le naphтол β (p. 161) se combine également à l'acide salicylique; on obtient ainsi le *bétol*;



cristaux blancs, inodores, insipides, insolubles. — Le *salol* et le *bétol* sont des antiseptiques intestinaux; sous l'action des sucs de l'estomac, ils se dédoublent en leurs composants.

Acide gallique ou trioxybenzoïque



Il se rencontre dans le thé, les noix de galle, et sous forme de glucoside dans un certain nombre de tannins. On peut le

préparer à l'aide du tannin, que l'on fait bouillir avec les acides étendus, ou bien en laissant moisir les solutions de tannin. Aiguilles brillantes, cristallisant avec 1 molécule d'eau, très solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther. La solution aqueuse brunit peu à peu à l'air, surtout sous l'action des alcalis; elle réduit les sels d'or et d'argent. L'acide sec se décompose au-dessus de 200° en CO² et acide pyrogallique. — Le gallate basique de bismuth, *dermatol*, est une poudre jaune, inodore, à propriétés astringentes et antiseptiques, utilisée dans les pansements chirurgicaux.

Le tannin, ou *acide tannique*, est un anhydride de l'acide gallique auquel on peut assigner la formule



Il constitue la majeure partie de la *noix de galle* et du sumac et se trouve aussi en assez grande quantité dans certaines écorces, principalement celle du chêne. — On l'extrait de la noix de galle concassée au moyen de l'éther *aqueux*; l'eau dissout le tannin et gagne la partie inférieure de la solution en se séparant de l'éther, qui retient les pigments et les graisses. Il suffit d'évaporer la solution aqueuse. — On obtient ainsi un corps amorphe léger et friable, légèrement coloré en jaune, possédant une saveur très astringente, fort soluble dans l'eau, peu dans l'alcool, presque insoluble dans l'éther. La solution aqueuse rougit le tournesol; elle se transforme peu à peu en acide gallique. La solution de tannin coagule les matières albuminoïdes et la gélatine en donnant des combinaisons insolubles et imputrescibles; c'est ainsi que la peau absorbe peu à peu le tannin et se transforme en *cuir*. — Le tannin précipite la plupart des sels métalliques, par exemple l'acétate de plomb, l'émétique, dont c'est le contre poison. — Avec les sels ferriques il forme un précipité bleu noir; avec les sels ferreux, un louche blanchâtre qui, au contact de l'air, se

convertit en tannate ferrique, qui constitue l'*encre ordinaire*. Le tannate de mercure est utilisé en médecine.

Outre le tannin de la noix de galle, on rencontre dans le règne végétal un grand nombre de substances analogues, jouissant à peu près des mêmes propriétés, telles les tannins du *Mimosa catechu*, du *Morus tinctoria*, du caféier, des divers chênes, etc. Ces substances ont une composition plus complexe que le tannin ordinaire; ce sont, pour la plupart, des glucosides que l'ébullition avec l'eau acidulée transforme en acide gallique et glucose. Elles sont caractérisées par leur grande solubilité dans l'eau, leur goût âpre et astringent, la coloration noire qu'elles forment avec les sels ferriques et ferreux, leur précipitation par l'acétate de plomb, enfin l'affinité qu'elles manifestent pour la peau animale.

TERPÈNES ET CAMPHRES

Les corps de ce groupe ont des propriétés qui s'éloignent déjà de celles du benzène et de ses dérivés les plus proches. Leur constitution chimique n'est, du reste, pas encore fixée d'une façon définitive.

On rencontre souvent dans les fleurs et les fruits des plantes des substances huileuses dont l'odeur caractérise la plante et que l'on peut extraire et isoler par distillation avec la vapeur d'eau. Ce sont les *huiles essentielles*; elles ne forment pas de classe chimique déterminée, et peu à peu, à mesure qu'on les connaît mieux ou qu'on réalise leur synthèse, on les place avec les corps qui leur correspondent; c'est ainsi que l'essence d'amandes amères a pris rang parmi les aldéhydes (p. 163). Un certain nombre d'essences renferment des terpènes; les résines des conifères en contiennent aussi de grandes quantités.

Les *terpènes* sont des liquides dont la molécule répond à la formule $C^{10}H^{16}$; ils possèdent des points d'ébullition voisins compris entre 160 et 190° et sont formés de mélanges d'iso-

mères chimiques et physiques. Il est presque impossible de les séparer par simple distillation ; pour arriver à ce résultat, il faut les transformer en combinaisons chimiques cristallisées qu'on purifie et d'où on régénère ensuite le terpène. Les terpènes donnent facilement des produits d'addition, par exemple avec 1 ou 2 molécules de HCl ($C^{10}H^{17}Cl$ et $C^{10}H^{18}Cl^2$) ; avec le brome, on obtient des dérivés bi ou tétrabromés caractéristiques ; enfin, sous l'action combinée de l'azotite d'éthyle, de l'acide acétique glacial et de HCl, il se forme des *nitrosites* $C^{10}H^{16}.AzOCl$. L'allure des terpènes vis-à-vis HCl, Br² et HAZO² a permis de les classer. Par exemple, le pinène et le camphène ne se combinent qu'à 1 molécule de HCl.

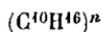
Le *pinène* constitue la majeure partie de l'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE. On obtient cette essence en distillant la résine de pins avec de la vapeur d'eau ; le résidu de la distillation constitue la *colophane*. L'essence de térébenthine est un liquide incolore, à odeur caractéristique, très réfringent, presque insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther ; elle distille de 158° à 161° ; sa densité varie de 0,86 à 0,89. Elle dissout les résines, le caoutchouc, le phosphore, le soufre, les corps gras ; elle s'oxyde peu à peu à l'air et finit par se résinifier : son oxydation est accompagnée de production d'ozone. Elle possède une action légèrement antiseptique qui la fait employer en médecine ; son absorption communique à l'urine une odeur de violettes.

Il existe diverses variétés d'essences de térébenthine ; l'essence française du *Pinus maritima* est lévogyre ; les essences allemandes (du *Pinus sylvestris* et *Abies excelsa*) et anglaises (*Pinus australis*) sont dextrogyres. Les variations du pouvoir rotatoire sont dues à ce que les variétés d'essences sont des mélanges en proportions diverses de pinène droit et de pinène gauche.

Le *chlorhydrate de pinène* $C^{10}H^{17}Cl$, obtenu en faisant passer du gaz HCl sec dans une solution étherée d'essence, est une masse blanche, cristalline, fondant à 125°, insoluble

dans l'eau, soluble dans l'alcool, possédant l'odeur du camphre, et appelé pour cette raison *camphre artificiel*.

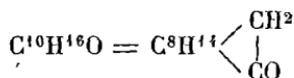
Caoutchouc



Il provient du suc de certains arbres (euphorbiacés, et principalement *Siphonia elastica*); on peut l'obtenir à l'état de pureté en le dissolvant dans $CHCl_3$ et précipitant par l'alcool. Le caoutchouc pur constitue une masse blanche, amorphe, absorbant l'oxygène de l'air; il fournit par distillation un terpène inactif. Pour donner au caoutchouc de la souplesse, on le *vulcanise*, c'est-à-dire qu'on y incorpore 1-20/0 de soufre, soit directement, en le trempant dans le soufre fondu, soit au moyen d'une dissolution de soufre dans S^2Cl^2 et CS_2 .

Gutta-percha. — Matière analogue au caoutchouc, provenant de l'Inde (arbres du genre *Isonandra*); elle diffère du caoutchouc pour sa teneur en oxygène et forme un produit élastique qui se ramollit vers 50-60° et se soude facilement à lui-même; on en fait des vases de formes variées (bouteilles à HF); elle sert à prendre des empreintes, et on l'emploie pour isoler les câbles électriques.

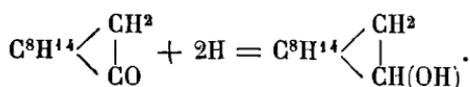
Camphre



Le camphre diffère des terpènes par 1 atome d'oxygène en plus qui est renfermé dans un groupement cétonique CO. On le retire de l'arbre à camphre (*Laurus camphora*), dont on distille le bois avec de la vapeur d'eau. Cristaux transparents, faciles à sublimer, doués d'une odeur caractéristique; le camphre fond à 177°, entre en ébullition à 204°, mais se volatilise peu à peu dès la température ordinaire. Insoluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, les huiles

grasses. Sa solution alcoolique est dextrogyre. On l'utilise en médecine comme antiseptique et sédatif. On se sert également des bromures de camphre $C^{10}H^{15}BrO$ et $C^{10}H^{14}Br_2O$, ainsi que de son produit d'oxydation, l'acide camphorique $C^8H^{14}(COOH)_2$.

Le bornéol ou *camphol* dérive du camphre par hydrogénation, la fonction cétonique du camphre devenant une fonction alcool secondaire :

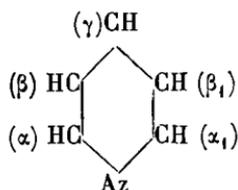


On le rencontre aussi dans certaines plantes, entre autres dans le *Dryobalanops camphora*. Petits cristaux à odeur camphrée et poivrée, fusibles à 208° . Une oxydation ménagée le transforme en camphre.

On donne le nom de *camphres* à certains produits extraits des plantes et qui n'ont pas la composition $C^{10}H^{16}O$; nous citerons le camphre de menthe, ou *menthol*, $C^{10}H^{20}O$, le camphre d'eucalyptus, ou *eucalyptol*, $C^{10}H^{18}O$, le camphre de persil, ou *apiol*, $C^{12}H^{14}O^4$, le camphre d'aunée, ou *héléanine*, $C^6H^{10}O$; tous ces produits sont utilisés en médecine.

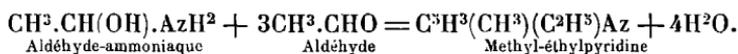
GRUPE DE LA PYRIDINE

La pyridine C^5H^5Az est la substance mère d'un grand nombre d'alcaloïdes végétaux. Schématiquement, elle dérive du benzène, dont un groupement méthinique CH est remplacé par un atome d'azote, et sa formule de constitution est



La pyridine et une série de ses homologues (méthylpyridines ou picolines, diméthylpyridines ou lutidines, triméthylpyridines ou collidines) se forment dans la distillation sèche des carbures d'hydrogène azotés; on en trouve dans le goudron de houille et dans l'*huile d'os* ou *huile animale de Dippel* (formée dans la fabrication du noir animal).

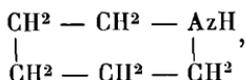
On a obtenu des dérivés pyridiques dans un grand nombre de synthèses, entre autres en chauffant les aldéhydes ammoniacs (p. 54) avec des aldéhydes ou des cétones :



Les pyridines sont des liquides incolores à odeur spéciale désagréable; le premier terme est miscible à l'eau; mais la solubilité des termes supérieurs diminue rapidement, et elle est souvent plus grande à froid qu'à chaud. Les pyridines sont des produits basiques qui forment avec les acides des sels et avec certains chlorures des sels doubles; ainsi, avec l'acide platinochlorhydrique, on obtient $(\text{C}^5\text{H}^5\text{Az})_2, \text{H}^2\text{PtCl}^6$. — Le noyau pyridique résiste à l'oxydation, comme celui du benzène; les acides azotique et chromique ne l'attaquent pas; le permanganate de potasse oxyde les chaînes latérales en formant des acides pyridine-carboniques. Les réducteurs (par exemple $\text{Na} + \text{C}^2\text{H}^5.\text{OH}$) convertissent les bases pyridiques en *hexahydropyridines* ou *pipéridines*. L'acide iodhydrique concentré les réduit à chaud à l'état de paraffines; ainsi la pyridine $\text{C}^5\text{H}^5\text{Az}$ devient du pentane.

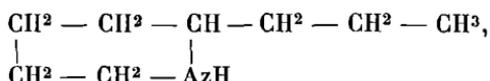
La *pyridine* proprement dite, $\text{C}^5\text{H}^5\text{Az}$, est un liquide qui bout à 115° ; on la retire de l'*huile d'os* et on l'obtient aussi en distillant tous les acides pyridine-carboniques avec de la chaux.

L'*hexahydropyridine*, ou *pipéridine*,



est un liquide bouillant à 166°, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, d'une odeur de poivre. C'est un produit de décomposition, par la potasse en solution alcoolique, de la pipérine, C¹⁷H¹⁹AzO², alcaloïde contenu dans le poivre.

La propylpipéridine, ou conicine, ou cicutine



se rencontre dans la grande ciguë, ou *Conium maculatum*. C'est un liquide incolore, bouillant à 167°, jouissant du pouvoir rotatoire, d'une odeur suffocante, extrêmement vénéneux.

La NICOTINE, C¹⁰H¹¹Az², est une combinaison de la pyridine et du méthyl-tétra-hydropyrrol (p. 137)



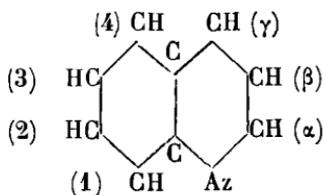
On prépare la nicotine en épuisant les feuilles de tabac à l'eau bouillante; on évapore l'extrait et on le reprend par de l'alcool à 65 0/0; on obtient ainsi deux couches, dont la supérieure contient toute la nicotine; on évapore l'alcool, on additionne le résidu d'une solution de potasse, enfin on agite avec de l'éther qui s'empare de la nicotine. — On purifie encore la base en passant par l'oxalate; on la met en liberté par la potasse; enfin, on la distille dans le vide en s'aidant d'un courant d'hydrogène.

La nicotine est un liquide oléagineux bouillant à 247°; très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, elle brunit à l'air et est très vénéneuse.

GRUPE DE LA QUINOLÉINE

Les bases dérivées de la quinoléine C⁹H⁷Az se trouvent, avec celles de la pyridine, dans l'huile provenant de la distillation des os et dans le goudron de houille; elles se forment dans

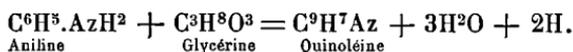
la distillation sèche de divers alcaloïdes (quinine et cinchonine). L'histoire chimique de la quinoléine est résumée par la formule



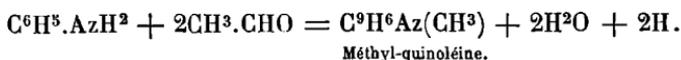
qui représente celle de la naphthaline, dont un groupement trivalent CH est remplacé par 1 atome d'azote.

On obtient la quinoléine et ses produits de substitution :

1° En chauffant l'aniline avec la glycérine à 140°, en présence du nitrobenzène, qui sert d'oxydant, et d'acide sulfurique :



2° En condensant les anilines avec les aldéhydes sous l'action de H^2SO^4 ou HCl ; par exemple l'aniline ordinaire et l'éthanal donnent la méthyl-quinoléine :

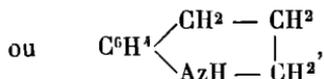


Les bases quinoléiques sont des liquides d'une odeur pénétrante, peu solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool et l'éther. Elles forment des sels simples et doubles et donnent avec les iodures alcooliques des ammoniums substitués (p. 48).

La *quinoléine* est un liquide incolore, très réfringent, d'une odeur spéciale, bouillant à 239°. C'est un antiseptique puissant utilisé en solution hydroalcoolique ou combiné aux acides tartrique et salicylique.

L'hydrogène naissant la convertit en dihydro et *tétrahydro-*

quinoléine; ce dernier corps, qui a pour formule $C^9H^{11}Az$



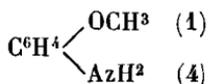
est un liquide bouillant à 245°; sous l'action de CH^3I , il fournit la *méthyl-tétrahydroquinoléine* $C^9H^{10}Az(CH^3)$ ou *kairoline*, liquide bouillant à 243°, employé comme fébrifuge.

Les *oxyquinoléines* ont en même temps le caractère d'une base et d'un phénol.

La *kairine*, jadis employée comme antipyrétique, est le *chlorhydrate* de l'*oxy-tétrahydro-méthylquinoléine*



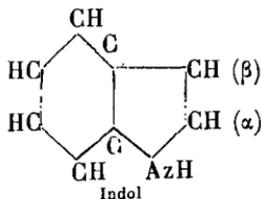
Si, au lieu de chauffer de l'aniline avec de la glycérine, on part de l'éther méthoxylé du para-aminophénol ou para-amino-anisol



on obtient une *méthoxyquinoléine* $C^9H^6(O.CH^3)Az$, que $Zn + HCl$ changent en *tétrahydrométhoxyquinoléine* $C^9H^{10}(OCH^3)Az$, gros prisines fondant à 42°, dont le sulfate et le tartrate sont employés comme fébrifuge sous le nom de *thalline*.

GRUPE DE L'INDOL

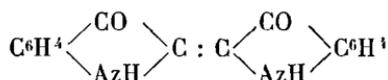
L'union des noyaux benzénique et pyrrolique (p. 137) donne naissance au noyau benzopyrrolique, ou noyau de l'indol C^8H^7Az , dont la formule développée est



L'*indol* se forme dans la distillation de l'indigo avec de la poudre de zinc. C'est, avec son dérivé méthylé, ou scatol, un des termes constants de la décomposition des matières albuminoïdes, dans la digestion pancréatique.

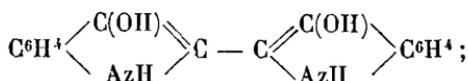
Le scatol ou β -méthylindol $C^8H^3(CH^3).AzH$ cristallise en lames incolores, qui fondent à 95° et possèdent l'odeur des fèces humaines.

L'*indigotine*



forme la partie principale de l'INDIGO du commerce, magnifique couleur bleue que l'on retire de divers arbustes (surtout de l'*Indigofera tinctoria*) au Bengale, à Java, dans l'Amérique centrale. C'est une poudre bleu foncé qui prend, par le frottement, une couleur métallique cuivrée ; l'indigo est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, ainsi que dans les acides et les alcalis. Il se dissout à chaud dans l'aniline et l'essence de térébenthine, solvants qui permettent de l'obtenir cristallisé. L'acide sulfurique tenant en dissolution de l'anhydride le dissout également en formant l'*acide indigo-disulfonique* ; les sels alcalins de cet acide se trouvent en pâte dans le commerce sous le nom de *carmin d'indigo*.

L'*indigo blanc* s'obtient par réduction de l'indigo bleu ; il a pour formule



c'est une poudre cristalline blanche, soluble dans l'alcool l'éther et les alcalis et qui s'oxyde à l'air en donnant de l'indigo.

ALCALOIDES

Un grand nombre de plantes doivent leurs propriétés actives ou toxiques à des substances renfermant du carbone, de l'hydrogène et de l'azote — avec ou sans oxygène — de nature basique, pouvant donner avec les acides des sels définis et cristallisés. Ces produits, dont la constitution est encore inconnue ou peu connue, forment la classe importante des *alcaloïdes végétaux*. Ce sont des composés ordinairement peu solubles dans l'eau, plus ou moins facilement solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le benzène, l'éther de pétrole. Ils bleussent le tournesol et forment, comme l'ammoniaque, des sels doubles avec l'acide platinochlorhydrique H^2PtCl^6 .

Les sels des alcaloïdes sont précipités par le tannin, l'acide phosphomolybdique, les iodures doubles de potassium et de Hg, Bi, Cd, l'iode dissous dans KI, enfin par H^2PtCl^6 ; — ces produits constituent les *réactifs généraux* des alcaloïdes.

ALCALOIDES DE L'OPIMUM

Morphine



L'opium est le suc laiteux qui s'écoule des incisions faites aux capsules de pavot (*Papaver somniferum album*) ; ce suc se coagule à l'air et brunit en se desséchant ; il renferme de 10 à 12 0/0 de morphine. Pour extraire l'alcaloïde, on épuise l'opium à l'eau froide, on filtre et on concentre au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, puis on additionne d'un peu d'ammoniaque, on porte à 100° et on laisse refroidir. Au bout de vingt-quatre heures, on recueille le précipité formé ; on le lave à l'eau froide, puis avec précaution à l'alcool à 85 0/0. On purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant.

La morphine constitue des cristaux incolores, sans odeur,

d'une saveur amère, à peine solubles dans l'eau froide, un peu solubles dans l'alcool. Ils perdent leur molécule d'eau à 100° et fondent ensuite à 120°. La morphine possède un grand pouvoir réducteur : mise en liberté de l'iode de HIO_3 , réduction de AuCl_3 , transformation de FeCl_3 en FeCl_2 , — toutes réactions caractéristiques de cet alcaloïde. Les sels de morphine sont solubles dans l'alcool et dans l'eau, insolubles dans l'éther ; les plus employés sont le sulfate, l'acétate, le tartrate, et surtout le *chlorhydrate*, $\text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{AzO}^3, \text{HCl}, 3\text{H}_2\text{O}$, aiguilles prismatiques soyeuses, très légères, solubles dans 15 à 20 parties d'eau à 15°, plus solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool.

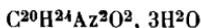
La morphine est le principe actif le plus important de l'opium ; son chlorhydrate est employé fréquemment en médecine, surtout en injections hypodermiques, pour diminuer la douleur et amener le sommeil.

Nous nous contenterons de citer les principaux alcaloïdes de l'opium autres que la morphine :

		Dans l'opium du Codex		
Cofféine.....	$\text{C}^{18}\text{H}^{21}\text{AzO}^3, \text{H}_2\text{O}$	de 0,3	à 0,3	0/0
Narcotine.....	$\text{C}^{22}\text{H}^{23}\text{AzO}^7$	» 6,0	» 7,0	
Narcéine.....	$\text{C}^{23}\text{H}^{27}\text{AzO}^8$	» 0,02	» 0,02	
Thébaïne.....	$\text{C}^{19}\text{H}^{23}\text{AzO}^3$	» 0,15	» 0,15	
Papavérine.....	$\text{C}^{20}\text{H}^{21}\text{AzO}^4$	» 1,00	» 1,00.	

ALCALOÏDES DES QUINQUINAS

Quinine



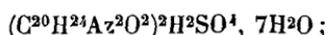
La quinine se trouve dans l'écorce du quinquina (*Cinchona*), sous forme de quinates, ou bien combinée à certains tannins (*acide quinotannique*). Son extraction repose sur la solubilité de ses sels acides en présence d'un léger excès d'acide minéral.

On fait macérer l'écorce de quinquina finement broyée dans de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique ; on porte à l'ébullition, on filtre et on épuise ensuite successivement par de l'eau de moins en moins acide. Le liquide filtré est traité par un lait de chaux ; le précipité recueilli, comprimé et séché, est épuisé par de l'alcool bouillant à 90 0/0 qui dissout les alcaloïdes. On distille l'alcool, on dissout le résidu dans le moins possible de H^2SO^4 , on reprend par l'eau, on décolore à l'ébullition par le noir animal, on neutralise exactement l'excès d'acide et on abandonne la liqueur au repos. Le sulfate de quinine cristallise bientôt, les sulfates des autres alcaloïdes (cinchonine, quinidine, cinchonidine), plus solubles, restent dans les eaux-mères.

Un procédé très employé consiste à mélanger le quinquina pulvérisé avec de la chaux ou du carbonate de soude et à humecter avec très peu d'eau ; peu à peu les alcaloïdes sont mis en liberté ; on épuise la masse systématiquement par les huiles lourdes de pétrole, qui dissolvent les alcaloïdes ; on extrait ces derniers en agitant avec de l'eau acidulée à H^2SO^4 ; on neutralise et on abandonne à la cristallisation, comme il a été indiqué plus haut.

Pour isoler la quinine, il suffit d'ajouter de l'ammoniaque au sulfate basique ; le précipité caséeux devient peu à peu cristallin. La base libre est combinée à $3H^2O$; cristallisée dans l'alcool, elle est anhydre. — La quinine possède une saveur extrêmement amère ; anhydre, elle fond à 177° ; elle se dissout dans 2000 parties d'eau froide, 760 parties d'eau bouillante, 1^r,33 d'alcool et 22 parties d'éther ; sa solution alcoolique est lévogyre. Elle se combine aux acides pour donner des sels bien cristallisés qui possèdent une belle fluorescence bleue. Les sels basiques sont peu solubles ; les sels neutres se dissolvent bien.

Le sel le plus employé est le *sulfate de quinine*



ce sel basique constitue des aiguilles incolores, minces et flexibles, très amères, solubles dans 740 parties d'eau froide (la solution bleuit le tournesol), 30 parties d'eau bouillante et 60 parties d'alcool froid. Il est très soluble dans l'eau acidulée; la solution possède une belle fluorescence bleue.

Le sulfate basique de quinine est un fébrifuge précieux. On le falsifie souvent soit avec des bases moins actives, soit avec des féculs, des gommes, des sels minéraux. On emploie également beaucoup le chlorhydrate basique $C^{20}H^{24}Az^2O^2$, Cl, $2H^2O$, qui est soluble dans 40 parties d'eau.

Si, dans une solution étendue d'un sel de quinine, un peu acidulée, on verse de l'eau de chlore ou de brome jusqu'à disparition de la fluorescence, puis de l'ammoniaque, la liqueur prend une belle couleur vert émeraude. En solution neutre, le sulfate de quinine est précipité par l'oxalate d'ammoniaque et non par l'iodure de potassium.

Parmi les autres bases du quinquina, nous citerons la *quinidine* $C^{20}H^{24}Az^2O^2$, $2H^2O$ et la *cinchonine* $C^{19}H^{22}Az^2O^2$.

La quinidine est utilisée pour falsifier le sulfate de quinine, dont elle est loin de posséder l'activité febrifuge; les solutions de ses sels neutres sont précipitées par KI et non par l'oxalate d'ammoniaque, ce qui les distingue de la quinine. Les sels de la cinchonine sont beaucoup plus solubles que ceux de la quinine; ils sont dextrogyres.

ALCALOÏDES DES STRYCHNÉES

Les strychnées, en particulier le *Strychnos nux vomica* (noix vomique) et le *Strychnos Ignatii* (fèves de Saint-Ignace), renferment deux alcaloïdes qui sont des poisons redoutables, la *strychnine* $C^{21}H^{22}Az^2O^2$ et la *brucine* $C^{23}H^{26}Az^2O^4$, $4H^2O$. — Pour les extraire on râpe les produits et on épuise la poudre par de l'eau acidulée de H^2SO^4 ; on évapore à consistance sirupeuse, on ajoute de l'alcool et un peu d'acétate de plomb; on filtre et on chasse l'alcool par distillation, on reprend par

l'eau et on précipite les alcaloïdes par CaO. Le précipité est épuisé par l'alcool bouillant qui, par refroidissement, laisse cristalliser la strychnine et retient la brucine.

La strychnine forme des prismes incolores fusibles à 284°; elle ne se dissout que dans 7000 parties d'eau et dans 1200 parties d'alcool ou d'éther. Elle possède une saveur extrêmement amère, très désagréable, encore sensible à la dose de 1 milligramme par litre; on l'a employée pour falsifier la bière. Elle est extrêmement toxique; quelques centigrammes suffisent pour amener des accès tétaniques suivis de mort. On utilise en médecine le *sulfate neutre* $(C^{21}H^{22}Az^2O^2)^2, H^2SO^4, H^2O$, soluble dans 10 parties d'eau, et l'*arséniat*e.

On trouve la brucine dans les eaux mères de la préparation de la strychnine. — Prismes efflorescents, fusibles à 178°, quand ils sont anhydres, plus solubles que la strychnine, très amers aussi, mais moins toxiques. La brucine prend une belle coloration rouge au contact de l'acide nitrique.

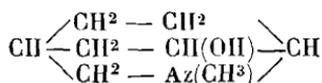
ALCALOÏDES DES SOLANÉES

Le plus important est l'*atropine* $C^{17}H^{23}AzO^3$, que l'on extrait principalement des feuilles de belladone, au moyen de l'alcool additionné d'un peu d'acide tartrique. — Fines aiguilles, fusibles à 114°, de saveur amère, solubles dans 300 parties d'eau froide et 8 parties d'alcool à 90 0/0. C'est une base vénéneuse; ses sels sont bien stables et jouissent de la propriété de dilater la pupille. En ophthalmologie, on se sert beaucoup du sulfate $(C^{17}H^{23}AzO^3)^2, H^2SO^4$, qui est très soluble dans l'eau et l'alcool.

L'acide chromique transforme l'atropine en *acide tropique* $CH^2OH, CH(C^6H^5), COOH$.

L'eau de baryte la dédouble en acide tropique et *tropine*.

La *tropine*



en s'unissant à d'autres acides, forme des éthers composés appelés *tropéines*, parmi lesquels nous citerons l'*homatropine*, combinaison de la tropine avec l'acide phénylglycolique $C^6H^5.CH(OH).COOH$. L'action mydriatique de ce corps est moins persistante que celle de l'atropine ; aussi son chlorhydrate et son bromhydrate remplacent-ils souvent le sulfate d'atropine.

L'*hyoscyamine*, isomère de l'atropine, est le principe actif de la jusquiame et existe aussi dans la belladone, mélangé à l'atropine. Très toxique, il dilate aussi la pupille, mais plus lentement et plus longtemps que l'atropine.

ALCALOÏDE DES FEUILLES DE COCA

La *cocaïne* $C^{17}H^{21}AzO^4$ provient de l'*Erythroxylon coca* des Andes. On épuise ses feuilles à l'eau tiède, on traite le liquide par le sous-acétate de plomb, puis on filtre ; on enlève à la liqueur l'excès de plomb, par Na^2SO^4 , on filtre et on ajoute Na^2CO^3 pour précipiter la cocaïne. On extrait cette base avec de l'éther, et pour l'avoir pure on passe par son chlorhydrate. — La cocaïne forme des prismes incolores fondant à 98° , un peu solubles dans l'eau, facilement dans l'alcool et l'éther. Le chlorhydrate de cocaïne est employé fréquemment comme anesthésique local en solution de 1 à 5 0/0.

ALCALOÏDES DES ACONITS

Le principal est l'*aconitine* $C^{33}H^{43}AzO^{12}$, que l'on extrait de la racine sèche d'aconit, au moyen d'alcool additionné d'acide tartrique. Cet alcaloïde forme des tables fusibles à 183° ; fort peu soluble dans l'eau froide, il se dissout dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther, le benzène et surtout dans le chloroforme. C'est peut-être le poison le plus actif que l'on connaisse jusqu'à présent ; on l'a vu causer la mort à des doses inférieures à 1 milligramme.

Le principe actif des feuilles des digitales (*Digitalis purpurea* et *lutea*) est la *digitaline*, qui peut être, suivant le mode d'extraction, amorphe ou cristallisée. C'est un produit peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et le chloroforme, doué d'une amertume extrême qui agit énergiquement sur les mouvements du cœur.

L'alcaloïde des fleurs de genêt (*Sarothamnus scoparius*) est la *spartéine* $C^{13}H^{26}Az^2$, huile épaisse, distillant à 311° ; base biacide, narcotique, possédant une action cardiaque plus énergique, plus rapide et plus durable que celle de la digitaline.

PRODUITS DE CONSTITUTION INCONNUE

Produits tirés de la bile. — On rencontre dans la bile les acides glycocholique et taurocholique, puis la lécithine (p. 119), la cholestérine et un certain nombre de produits colorants (*bilirubine*, *biliverdine*).

La *cholestérine* $C^{27}H O H$ est un alcool monoatomique que l'on trouve, non seulement dans la bile, mais encore dans le sang, le cerveau, le jaune d'œuf et le suint. Il cristallise avec 1 molécule d'eau; le corps anhydre fond à 143° et distille vers 360° , presque sans décomposition. Il se dissout dans l'alcool, qui l'abandonne sous la forme de feuillets nacrés, gras au toucher.

La cholestérine et son isomère, l'*isocholestérine* (qui fond à 138°), constituent par leur mélange la *lanoline*, matière crémeuse que l'on retire à l'aide de l'éther du suint saponifié par la potasse et qui sert d'excipient en pharmacie.

Les acides *taurocholique* et *glycocholique* existent dans la bile sous la forme de sels de sodium; l'acide taurocholique



est très soluble dans l'eau et l'alcool; l'eau bouillante le décompose en acide cholalique et taurine (p. 82).

L'acide glycocholique



fond à 133° ; bouilli avec une lessive alcaline, il se décompose en acide cholalique et glycocolle.

L'*acide cholalique*, fusible à 195°, provenant du dédoublement des deux acides précédents, est un acide bibasique.

La GÉLATINE résulte de la transformation de certains tissus de l'organisme animal, et notamment du tissu organique des os et du tissu dermique. Ces matières, par ébullition avec l'eau, passent de l'état insoluble à l'état soluble, plus ou moins rapidement suivant l'état d'agrégation.

Dans le commerce, il existe deux variétés de gélatine :

1° La *colle de poisson*, ou *ichtyocolle*, membrane interne de la vessie natatoire de certains esturgeons ; c'est la variété de gélatine la plus pure ;

2° La *colle forte* ordinaire, qui peut être plus ou moins colorée ou transparente, suivant la qualité des matières premières et les soins apportés à la fabrication.

La gélatine proprement dite, ou *glutine*, se gonfle dans l'eau froide et forme à chaud un liquide gluant, lévogyre, qui se prend en gelée par refroidissement.

Sous l'action de l'acide acétique concentré, ou par ébullition avec un peu d'acide azotique, la solution perd la propriété de se prendre en masse ; c'est alors la *colle liquide*.

La gélatine est précipitée de ses solutions par le tannin.

MATIÈRES ALBUMINOIDES

Les matières albuminoïdes constituent les parties essentielles de l'organisme animal ; on les trouve dans le protoplasme et dans la plupart des liquides du corps (sang, lymphe, bile) ; elles dominent dans le tissu musculaire. En solution, elles

font tourner à gauche le plan de la lumière polarisée et ne diffusent pas à travers une membrane de parchemin; ce sont, par conséquent, des *colloïdes* (comme SiO_2 et Fe_2O_3 gélatineux, *Chimie minérale*, p. 172). Ces corps se précipitent quand on chauffe leur solution en présence de certains acides et d'un grand nombre de sels métalliques (acide azotique concentré, acide trichloracétique, acide métaphosphorique, acide chromique, tannin, cyanure jaune et acide acétique, iodure double de mercure et de potassium, et la plupart des sels de métaux lourds). — Les matières albuminoïdes se colorent en bleu par ébullition avec HCl concentré; il se forme une coloration rose ou rouge, à chaud (après coagulation), par le *réactif de Millon* (nitrate mercurieux et vapeurs nitreuses); en présence de la soude et de très peu de sulfate de cuivre, on obtient une coloration bleu violacé.

La constitution moléculaire des albuminoïdes n'est pas connue exactement; ce que l'on sait, c'est que la molécule de ces corps est extrêmement complexe (800 atomes et peut-être plus). Du reste, ils sont difficiles à obtenir purs, car ils ne cristallisent pas; on a cependant obtenu de l'albumine de blanc d'œuf cristallisée en présence de sulfate d'ammoniaque. — Ce sont, en général, des matières amorphes, incolores, insipides, inodores, liquides et visqueuses, ou bien solides et alors de couleur blanche ou jaunâtre.

Les albuminoïdes renferment du carbone (50 à 55 0/0), de l'hydrogène (6,5 à 7,3), de l'azote (15 à 19), de l'oxygène (19 à 24); beaucoup contiennent du soufre (0,4 à 0,5), quelques-unes du phosphore (0,4 à 0,8) et du fer (0,33 à 0,59 0/0). Par calcination, elles dégagent l'odeur de la corne brûlée et laissent des cendres constituées par un mélange de phosphates de chaux et de magnésie avec un peu d'oxyde de fer. Ces matières minérales semblent unies intimement à la molécule albuminoïde, qui ne les perd ni par la dialyse, ni sous l'action des acides.

Pour étudier la composition des albuminoïdes, on les dédouble par les acides étendus ou l'eau de baryte (Schützenber-

ger). On trouve que ce dédoublement exige autant de molécules d'eau qu'il y a d'atomes d'azote; il se forme de l'ammoniaque, de l'acide acétique et des acides bibasiques (carbonique, oxalique), en quantité telle qu'il y ait 1 molécule d'acide pour 2 molécules d'ammoniaque mises en liberté. Enfin, les autres produits sont des corps aminés formés de deux séries, qu'on peut représenter par les formules générales, $C^nH^{2n+1}AzO^2$, où $n = 2, 3, 4, 5, 6$ — par exemple pour $n = 2$ on a le glyco-colle $AzH^2.CH^2.COOH$, pour $n = 3$ la sarcosine (p. 90) — et $C^nH^{2n-1}AzO^2$ (où $n = 4$ et 5).

Soumises à la putréfaction, les albuminoïdes donnent, outre des acides aminés ou aromatiques, des acides gras (acide butyrique), de l'indol, du scatol, du crésol, et des espèces d'alcaloïdes toxiques, les *ptomaines*, ou bases cadavériques, dont beaucoup sont des dérivés de la pyridine et ont été obtenues par synthèse.

Outre la formation de H^2O , CO^2 et de l'urée, les albuminoïdes se dédoublent encore dans l'organisme, en donnant naissance à des corps appelés *leucomaines*, que l'on peut isoler dans l'urine. Le liquide frais est alcalinisé par un peu de soude pure, épuisé systématiquement par de l'éther. En évaporant les liquides éthérés, on obtient les leucomaines (et certaines ptomaines), que l'on peut fixer en les transformant en chlorhydrates. Parmi ces corps, nous citerons la névrine, la choline, la xanthine. Ces produits, dont la quantité augmente pendant la maladie, proviennent de réactions *anaérobies* qui se passent dans l'intimité des tissus; à l'état normal, ces matières sont ensuite brûlées dans le sang ou éliminées dans les urines (A. Gauthier).

Albumine proprement dite

Elle existe en proportions variables dans la plupart des liquides de l'organisme; on l'extrait principalement du blanc d'œuf. On étend d'eau, on traite au sous-acétate de plomb; on lave le précipité et l'on se débarrasse du plomb par un

courant de gaz carbonique et, dans le liquide filtré, par un peu d'hydrogène sulfuré. Enfin, on soumet à la dialyse.

La solution d'albumine pure n'est pas coagulée par la chaleur, la présence de sels solubles, de certains acides, en particulier l'acide nitrique ou l'acide métaphosphorique, est nécessaire. Les acides HCl et H²SO⁴ en excès redissolvent l'albumine coagulée. Presque tous les sels métalliques forment avec l'albumine des combinaisons insolubles assez mal définies que l'on désigne sous le nom d'*albuminates métalliques*; quelquefois ces précipités se redissolvent dans un excès du sel. Grâce à cette propriété, l'albumine est un contrepoison des sels métalliques; mais son ingestion doit être suivie d'un vomitif qui rejettera l'albuminate au dehors et qui l'empêchera ainsi de se redissoudre dans les chlorures de l'estomac.

Parmi les autres albumines, nous citerons la *sérumglobuline* du sérum et des globules du sang, la matière *fibrinogène*, la *myosine* des muscles, la *vitelline* du jaune d'œuf.

Alcali-albumines

Les matières albuminoïdes, sous l'action des alcalis et des sels à réaction alcaline, perdent un peu d'ammoniaque, du soufre et se transforment en alcali-albumines, gelées ou liquides transparents; les acides précipitent de ces liquides les albumines un peu modifiées. Ce sont des corps à réaction *acide*, différents pour chaque espèce d'albumine, mais possédant des caractères communs. Ils se forment aussi dans l'organisme pendant le début de la digestion pancréatique.

Acidalbumines ou syntonines

Ils prennent naissance sous l'action des acides, principalement de HCl concentré et chaud; ils constituent les premiers termes de la digestion des albuminoïdes par le suc gastrique. Presque insolubles dans l'eau, comme les alcali-albumines, ils se dissolvent facilement dans les acides et les alcalis dilués.

Fibrine du sang

Quand on bat le sang au sortir de la veine, il reste attaché à l'agitateur des filaments élastiques rougeâtres, qui sont composés de fibrine mêlée de globules rouges. Pour obtenir la fibrine pure, on sépare d'abord les globules du sang, en s'aidant du froid et de la force centrifuge ; le plasma, battu ensuite à la température ordinaire, donne la fibrine blanche, qu'il suffit de laver à l'eau, l'alcool et l'éther. La fibrine est caractérisée par son insolubilité dans les véhicules ordinaires et par le grand gonflement qu'elle subit dans les acides, par exemple HCl à 4 p. 1000. L'eau chaude et l'alcool fort la transforment en albumine coagulée ordinaire.

Peptones

On désigne sous le nom de peptones divers produits dialysables et assimilables qui résultent de la transformation des matières albuminoïdes sous l'influence du suc gastrique. On les prépare artificiellement en délayant la matière albuminoïde dans HCl à 50/0, additionné de pepsine (enzyme du suc gastrique), à la température de 44°; après un à deux jours, on neutralise la liqueur par Na²CO³ ; on coagule le liquide par l'acide acétique à 100° ; on filtre et on enlève les matières minérales par la dialyse ; puis, on concentre la solution et on précipite la peptone par l'alcool.

Ou bien on peut partir de la fibrine, que l'on gonfle par HCl à 3 p. 1000 ; on lave à l'eau, puis à l'alcool et on met à digérer dans H²SO⁴ à 3 p. 1000 avec de la pepsine. Au bout de quarante-huit heures, on enlève exactement l'acide par la baryte ; puis, on concentre dans des assiettes plates à 60-70° et on précipite la peptone par l'alcool.

Les peptones sont des corps solides amorphes, jaunâtres, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et l'éther, très hygroscopiques ; la solution n'est pas coagulée par la

chaleur, ni précipitée par HAzO^3 ; le tannin et l'alcool la précipitent.

Enzymes ou ferments solubles

Les ferments solubles, qui jouent un rôle important dans la fermentation, la putréfaction et la digestion, paraissent appartenir à la classe des albuminoïdes ; ils sont solubles dans l'eau et perdent leur activité sous l'action de l'eau bouillante. Parmi les enzymes d'origine végétale, nous citerons la *dias-tase* de l'orge germée (p. 133), l'*émulsine* des amandes amères, la *myrosine* de la moutarde. Un grand nombre de liquides de l'organisme renferment également des enzymes ; mentionnons la ptyaline de la salive, la pepsine du suc gastrique, etc.

LAIT

Le lait est formé par un liquide, le *plasma du lait* ou *lactoplasma*, qui tient en suspension deux sortes de globules : 1° les globules du lait, de 0^{mm},002 à 0^{mm},010 de diamètre, constitués par la matière grasse ; 2° des granulations de moins de 0^{mm},005 de diamètre, composées essentiellement de phosphate tricalcique.

Quand on abandonne le lait au repos ou quand on le soumet à l'action d'un centrifuge, les globules gras, plus légers, se séparent du lactoplasma et viennent former une couche distincte, la *crème*. Le lait contient environ de 3 à 4 0/0 de matières grasses, mélange de 30 à 40 parties d'oléine pour 70 à 60 parties de palmitine et de stéarine. Sous l'action du barattage, les globules s'unissent, prennent de la consistance, et forment le *beurre*.

Le plasma du lait tient en dissolution :

- 1° Des gaz — oxygène, azote et acide carbonique ;
- 2° Des sels — chlorures de sodium et de potassium ; phosphates de soude et de magnésie ; il n'y a pas de sulfates. La réaction du lait est neutre au tournesol, ou très légèrement alcaline ;

3° Du sucre de lait, ou lactose (V. p. 130, et p. 92, fermentation lactique) ;

4° Des substances albuminoïdes, parmi lesquelles nous signalerons principalement la *caséine*, matière insoluble dans l'eau distillée, soluble dans une solution alcaline étendue et dans les solutions de phosphates alcalins, non coagulable, par la chaleur précipitée par les acides et surtout par une solution saturée à froid de sulfate de magnésie.

Le point de congélation des laits d'un grand nombre de mammifères est constant et égal à $- 0^{\circ},55$.

Quand on abandonne le lait à l'air, il s'aigrit peu à peu sous l'action du ferment lactique ; l'acide lactique se forme aux dépens du sucre du lait ; lorsque l'acidité de la liqueur est devenue suffisante, la caséine se précipite ; on dit alors que le lait *caille* ou se coagule spontanément.

On peut aussi coaguler le lait au moyen de la *présure* ; les présures sont des extraits de caillettes de veaux ou de chevreaux, préparés de diverses façons ; le principe actif de la présure est un ferment soluble ou enzyme, le *labferment*. Le lait coagulé par la présure n'est pas identique au lait caillé par l'acide lactique ; dans ce dernier cas, la caséine est simplement précipitée ; la présure, au contraire, dédouble et modifie la caséine — *caséification*. Cette coagulation du lait par la présure est la première phase de la fabrication industrielle du fromage.

SANG

Le sang est formé d'un liquide, le *plasma* sanguin, qui tient en suspension des globules rouges, des globules blancs et des granulations libres.

Si l'on abandonne le sang, au sortir du vaisseau, à la température ordinaire, il reste liquide pendant quelques minutes, puis il se prend en une gelée cohérente, il se *coagule*. Peu à peu la masse se rétracte, expulsant un liquide clair, légèrement

jaunâtre, le *sérum*, et laissant un bloc rouge, assez ferme, le *caillot*.

Le caillot est constitué par les globules mélangés de fibrine (p. 190), laquelle n'existe pas dans le sang des vaisseaux, mais se forme pendant la coagulation. On peut empêcher la coagulation spontanée du sang : 1° en le refroidissant rapidement à zéro, au sortir des vaisseaux ; 2° par addition de certains sels neutres (NaCl, Na²SO⁴, MgSO⁴...) en quantité suffisante ; 3° en précipitant les sels de calcium du sang, par exemple en recevant le sang dans une solution d'oxalate neutre de potasse ou de soude, ou dans une solution de fluorure de sodium.

Le sérum renferme à l'état dissous un certain nombre de matières albuminoïdes (sérines, sérum-globulines), de matières organiques azotées (urée, acide urique, lécithines, etc.), des matières organiques non azotées (glucose, acide lactique, cholestérine), des sels inorganiques (phosphates, chlorures et sulfates de K, Na, Ca, Mg), des gaz dissous (O, Az, CO²).

Outre ces produits, le plasma séparé des globules par centrifugation contient à l'état dissous une matière albuminoïde, le *fibrinogène*, que l'on peut précipiter par addition de 15 0/0 de chlorure de sodium ; ce corps, soluble dans l'eau légèrement salée, se coagule à 56°. Sous l'action d'un enzyme, le *fibrine-ferment*, émis par les globules blancs, *en dehors* des vaisseaux, le fibrinogène se dédouble en *fibrine* et en une autre matière albuminoïde, une globuline, coagulable à 64° : c'est là la cause de la coagulation spontanée du sang. La fibrine renfermant du calcium, la présence de la chaux est indispensable à la coagulation ; si l'on précipite les sels de calcium du plasma par un oxalate alcalin ou par le fluorure de sodium, le liquide ne se coagule pas ; mais dès que l'on ajoute quelques gouttes de CaCl², le fibrinogène se dédouble, la coagulation a lieu.

Matières colorantes du sang

Le sang doit sa couleur rouge à deux substances, l'hémoglobine et l'hémoglobine réduite, très voisines au point de vue chimique, car la première provient de l'oxydation de la seconde, et la seconde peut s'obtenir par réduction de la première. Les couleurs sont fixées sur les globules rouges à la façon d'une teinture.

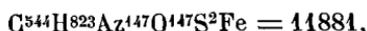
L'hémoglobine réduite n'est stable qu'à l'abri de l'oxygène de l'air; l'oxyhémoglobine est stable en présence de l'air atmosphérique; aussi, dans le sang retiré des vaisseaux, défibriné et agité à l'air, l'hémoglobine réduite passe à l'état d'oxyhémoglobine.

Oxyhémoglobine. — L'*oxyhémoglobine* peut être préparée pure et cristallisée; pour l'obtenir, on sépare les globules du plasma ou du sérum par centrifugation; on les lave avec une solution de NaCl à 3 0/0, tant que cette solution entraîne des matières albuminoïdes; on ajoute, enfin, un peu d'eau et de l'éther pour séparer la matière colorante du reste du globule. La solution d'oxyhémoglobine ainsi obtenue est refroidie à zéro; on y ajoute 1/4 de son volume d'alcool froid et on abaisse la température du mélange jusque vers -10° . Au bout de quelques heures ou de quelques jours, suivant les cas, les cristaux d'oxyhémoglobine se déposent. Tous les sangs ne déposent pas leur hémoglobine avec la même facilité; la séparation réussit bien avec le sang de cobaye, de rat, d'écureuil, de chien; l'hémoglobine du sang d'homme et de bœuf cristallise difficilement.

Les cristaux d'oxyhémoglobine, toujours très petits, varient avec l'espèce animale considérée; ils ne renferment pas la même quantité d'eau de cristallisation, et possèdent une forme cristalline et une solubilité différentes; par contre, la composition chimique de toutes les hémoglobines est sensiblement la même, et leur *spectre d'absorption* est identique.

L'oxyhémoglobine est une substance d'un rouge brun, soluble dans l'eau (en donnant des dissolutions colorées en

rouge foncé), insoluble dans l'alcool; c'est une substance *ferrugineuse*; elle contient du carbone, de l'hydrogène, de l'azote, de l'oxygène, du soufre et 0,5 0/0 de fer. Sa molécule est extrêmement complexe; en admettant qu'elle ne renferme qu'un seul atome de fer, on arrive à la formule



c'est-à-dire un poids moléculaire voisin de 12000.

Les neuf dixièmes des globules rouges desséchés sont formés d'oxyhémoglobine.

L'oxyhémoglobine est un corps dissociable: sous l'action du vide, elle perd une certaine quantité d'oxygène égale à environ 32 grammes, ou O^2 , pour 1 molécule ou 11900 grammes d'oxyhémoglobine; elle se transforme ainsi en hémoglobine réduite. Sa tension de dissociation (*Chimie minérale*, p. 229) est, à 35°, d'environ 23 millimètres de mercure; c'est dire qu'à cette température l'hémoglobine peut facilement fixer l'oxygène de l'air atmosphérique (lequel est à une pression de 150 millimètres) et redonner l'oxyhémoglobine. La présence du gaz CO^2 gêne cette fixation d'oxygène. La présence de l'oxyde de carbone l'empêche complètement: en effet, ce gaz s'unit à l'hémoglobine à la place de l'oxygène, volume à volume, et chasse même l'oxygène fixé sur l'oxyhémoglobine. Il se forme ainsi une combinaison plus stable, la *carboxyhémoglobine*, qui se dissocie difficilement, même dans le vide. Les animaux qui ont subi l'intoxication partielle par CO rejettent peu à peu ce gaz par les poumons (Gréhant).

Les corps oxydants (ozone, permanganate, chlorates) transforment l'hémoglobine en *méthémoglobine*, substance où l'oxygène est combiné d'une façon plus stable que dans l'oxyhémoglobine.

Hémoglobine réduite. — S'obtient en soumettant l'oxyhémoglobine à l'action du vide ou d'un réducteur tel que le sulfhydrate d'ammonium; cristaux verts par transparence,

rouges par réflexion, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. On ne peut guère les observer que dans l'alcool; ils tombent en déliquescence à l'air et s'oxydent en formant l'oxyhémoglobine. Ils s'unissent aussi directement à l'oxyde de carbone (carboxyhémoglobine), au bioxyde d'azote (azoxyhémoglobine), à l'acétylène et à l'acide cyanhydrique. Toutes ces combinaisons se dissocient plus ou moins facilement dans le vide en redonnant l'hémoglobine. Les solutions d'hémoglobine réduite sont caractérisées par un spectre d'absorption spécial.

Hématine $C^{34}H^{34}Az^4FeO^5$. — La solution aqueuse d'oxyhémoglobine s'altère facilement, surtout en présence des sucs gastrique ou pancréatique; l'oxyhémoglobine se double en une substance albuminoïde et en *hématine*, qui contient tout le fer de l'hémoglobine, soit 8,8 0/0. C'est une poudre brune, amorphe, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, soluble dans l'alcool acidulé et dans les alcalis aqueux. — L'hématine se combine à HCl, en formant le chlorhydrate d'hématine, ou *hémine*, petits cristaux noirs, à reflets métalliques, insolubles dans l'eau, solubles dans les alcalis.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES

A	Pages.		Pages.
<i>Abies excelsa</i>	171	Acides cyanurique.....	99
Abrastol.....	161	— éthane-dioïque.....	112
Acétals.....	53	— éthanoïque.....	65
Acétamide.....	78	— éthanoïque.....	89
Acétanilide.....	151	— ferrocyanhydrique.....	98
Acétates.....	66	— formique = méthanoïque.	
Acétate d'amyle.....	75	— gallique.....	168
Acétines glycoliques.....	80	— glycocholique.....	185
Acétone.....	60	— glycolique.....	89
Acétophénone.....	166	— glycolsulfurique.....	85
Acet-phénétidine.....	159	— gras proprement dits....	69
Acétylène.....	19	— halogénés.....	72
Achroodextrine.....	133	— hippurique.....	91, 166
Acid-albumines.....	189	— iséthionique.....	81
Acides.....	62, 165	— lactique.....	91
— acétique = éthanoïque.		— malique.....	119
— alcools.....	89	— malonique.....	114
— aminoacétique.....	89	— margarique.....	70
— aspartique.....	115	— mélassique.....	71
— benzoïque.....	165	— mésotartrique.....	122
— bibasiques.....	111	— méthanoïque.....	64
— butyriques.....	68	— mucique.....	128
— camphorique.....	173	— myronique.....	127
— carbonique (Dérivés de l')	102	— oléique.....	70
— — (Dérivés amidés)	103	— oxalique.....	112
— cérotique.....	70	— oxamique.....	114
— cholalique.....	186	— palmitique.....	69
— cinnamique.....	146	— phénique.....	156
— citrique.....	122	— phénol-sulfonique.....	157
— cyanacétique.....	72	— phényl-glycolique.....	184
— cyanhydrique.....	95	— phospho-glycérique.....	118
— cyanique.....	100	— phtalique.....	165
		— pierique.....	158

	Pages.		Pages.
Acides propanoïques.....	68	Alcools éthylique.....	31
— propanoïques.....	91, 93	— isobutylique.....	34
— prussique.....	95	— méthylique.....	30
— pyrogallique.....	160	— myricylique.....	71
— racémique.....	122	— supérieurs.....	34
— saccharique.....	128	Alcoomètre centésimal.....	34
— salicylique.....	167	Aldéhydes.....	52, 163
— sarcolactique.....	93	— ammoniacales.....	54
— sozologique.....	157	— benzoïque.....	163
— stéarique.....	69	— cinnamique.....	164
— succinique.....	115	— ordinaire = éthanal	
— sulfocyanique.....	101	— salicylique.....	164
— sulfonés ou sulfoniques 81,	144	Aldeïque (Condensation).....	55
— sulfoviniques.....	18, 31, 42	Aldoses.....	125
— tannique.....	169	Aldoximes.....	54
— tartrique.....	120	Aliphatiques (Corps).....	9
— taurocholique.....	82, 185	Alizarine.....	161
— thiocyanique.....	101	Amides.....	76
— tropique.....	183	Amidons.....	132
— urique.....	110	Amines.....	46, 149
— valérianiques.....	68	Ammoniacales composées.....	46, 149
Aconitine.....	184	Amygdaline.....	127, 163
Acroléine.....	58	Analyse organique.....	2
Acrose.....	55	<i>Angelica archangelica</i>	68
Addition (Produits d').....	17	Angioneurine.....	118
Adonite.....	123	Anhydrides.....	73
Alanine.....	93	— acétique.....	74
Albuminates.....	189	Aniline.....	151
Albumine.....	188	Anthracène.....	147
Albuminoïdes (Matières).....	186	Anthraquinone.....	161
Alcali-albumines.....	189	Antifébrine.....	151
Alcaloïdes.....	179	Antipyrine.....	138
— des aconits.....	184	Apiol.....	173
— des digitales.....	185	Arabine.....	134
— des feuilles de coca.....	184	Arabinose.....	123
— de l'opium.....	179	Arabite.....	123
— des quinquinas.....	180	Aristol.....	158
— des solanées.....	183	<i>Arnica montana</i>	68
— des strychnées.....	182	Asaprol.....	161
Alcoolates.....	29	Aseptol.....	157
Alcools.....	25, 162	Asparagine.....	115
— Classification.....	27	Asphalte.....	16
— absolu.....	33	Atropine.....	183
— allylique.....	35	Auramine.....	154
— amyliques.....	27, 34	Azote (Recherche de l').....	3
— benzylique.....	163	Azotite d'amyle.....	41
— biatomiques.....	79		
— cérylique.....	71		

B		Pages.	
	Pages.		
<i>Bacillus butylicus</i>	68	Carmin d'indigo	178
Bases quaternaires.....	48, 150	Caséification	192
Bassorine.....	134	Caséine	192
Baume du Pérou.....	145	Celluloïd	136
Benzène ou Benzine	139, 145	Cellulose	135
Benzonaphtol	161	Cérésine	16
Bétaïne	90	Cétones	58
Bétol	161, 168	Cétoïximes	60
Beurre	191	Chaîne fermée (Corps à)....	9, 136
Biatomiques (Corps).....	79	Chaîne ouverte (Corps à)	9
Bière.....	133	Charbon de sucre.....	130
Bilineurine	185	Chloral	56
Bilirubine	188	Chloralamine	57
Biliverdine	185	Chloralformamide	78
Bioses.....	128	Chloralimine	57
Bleu de Prusse.....	98	Chloralose	126
Bornéol	173	Chloral-uréthane.....	105
Bougies stéariques	70	Chloroforme	23
Boules de Nancy	121	Chlorures d'acétyle	73
Bromol	156	— d'acides	72
Bromure d'éthène	23	— de cacodyle	51
Brucine.....	182	— de carbonyle.....	103
Butalanine.....	93	— de cyanogène	95
Butane	45	— d'éthène	23
Butanone.....	60	— d'éthyle	23
Butyrate d'éthyle	75	— d'éthylidène	23
— de méthyle	75	— de méthyle	22
C		Cholestérine	185
Cacodyle	51	Choline	86
Caféine.....	141	Cicutine.....	175
Caillot	193	<i>Cinchona</i>	180
Camphol	173	Cinchonine.....	182
Camphre	172	Cires.....	71
— artificiel	172	Coagulation du lait	192
Caoutchouc.....	172	— — sang.....	193
Caramel	130	Cocaïne	184
Carbamate d'ammonium.....	103	Codéine	180
Carbinol.....	30	Colles.....	186
Carbone asymétrique	35	Collidines	174
Carboxyhémoglobine.....	195	Collodion	135
Carbures d'hydrogène	10, 140	Colophane	171
— non saturés	16, 146	Combustion.....	2
— saturés	10, 140	Conicine	175
Carbylamines	45	Coniférine.....	165
Carius (Méthode de).....	5	<i>Conium maculatum</i>	175
		Coton-poudre	135
		Créatine.....	90
		Crème.....	191

	Pages.		Pages.
Crème de tartre	120	Erythro-dextrine.....	137
Créoline.....	157	<i>Erythroxylon coca</i>	184
Créosol.....	160	Esprit-de-bois.....	30
Crésote.....	160	— de-vin.....	31
Crésols.....	157	Essences d'amandes amères....	163
Cuir.....	169	— de cannelle	164
Cyamélide.....	100	— de cassia.....	164
Cyanates	100	— de ciguë.....	164
Cyanhydrate de chloral.....	57	— de cum'n.....	164
Cyanhydrine.....	54	— de mirbane.....	149
Cyanogène.....	94	— de moutarde.....	102
Cyanure jaune.....	98	— de pétrole.....	15
— de mercure.....	97	— de reine-des-prés.....	164
— de potassium.....	96	— de térébenthine.....	171
Cyanure rouge.....	99	Ethanal.....	52, 53
Cycliques (Corps).....	9, 136	Ethanamide.....	78
Cyclopropane.....	136	Ethane.....	7, 11, 15
		Ethane-diol.....	79
D		Ethanol.....	31
Dermatol.....	169	Ethène.....	18
Dextrine.....	132, 134	Ethène-diamine.....	88
Diamide carbonique.....	106	Ethers acétique.....	75
Diamines.....	150	— acétylacétique.....	75
Diatase.....	133, 191	— azoteux.....	41
Diazoïques (Corps).....	150, 155	— azotiques.....	40
Diazotate de glycol.....	85	— chlorhydrique.....	23, 43
Dichlorhydrine glycolique.....	80	— chlorocarbonique.....	103
Digitaline.....	185	— composés.....	26, 39, 74, 85
<i>Digitalis</i>	185	— cyaniques.....	100
Dippel (Huile de).....	174	— halogénés.....	29, 43, 85
Disaccharides.....	128	— isocyaniques.....	100
Distillation fractionnée.....	32	— isosulfocyanique.....	102
Dosages organiques.....	2	— malonique.....	114
<i>Dryobalanops</i>	173	— mixtes.....	37
Dulcine.....	109	— ordinaire.....	38
Dulcite.....	124	— oxydes.....	36, 83
Dumas (Méthode de).....	3	— simples.....	29, 43
Dynamite.....	118	— sulfocyanique.....	101
		— sulfurique.....	42
E		Ethylamine.....	49
Eau blanche.....	67	Ethylène = Ethène.....	
Émétiq.ue.....	121	Eucalyptol.....	173
Emplâtre simple.....	71	Euphorine.....	106
Empois d'amidon.....	132	Exalgine.....	152
Emulsions.....	127, 164, 191		
Enzymes.....	191	F	
Erythrite.....	120	Fécules.....	132
		Fehling (Liquueur de).....	121

	Pages.		Pages.
Fermentation alcoolique.....	32	Glyocolle.....	89
— butyrique.....	68	Glycogène.....	134
— lactique.....	92	Glycol.....	79
Ferments solubles.....	191	Gommes.....	134
Ferrieyanure de potassium.....	99	Goudrons.....	30, 142
Ferrocyanures.....	97	Graisses.....	70
— ferreux.....	99	Grisou.....	13
— ferrique.....	98	Groupement = radical.	
— de potassium.....	98	Gutta-percha.....	172
Fèves de Saint-Ignace.....	182		
Fibrine.....	190, 193	H	
Fibrine-ferment.....	193	Halogénés (Dérivés).....	20, 148
Fibrinogène.....	189, 193	Halogénés (Recherche des).....	4
Formamide.....	78	Héluine.....	173
Formène.....	13	Hématine.....	196
Formiate d'éthyle.....	75	Hémine.....	196
Formol.....	55	Hémoglobine.....	194
Formules brutes.....	5	— réduite.....	195
— de constitution.....	6	Heptane.....	15
— de structure.....	6	Hexahydrures.....	144
<i>Fraxinus ornus</i>	123	Hexane.....	15
Friedel et Crafts (Méthode de).....	144	Hexatomiques (Corps).....	123
Fructose.....	126	Hexites.....	123
Fuchsine.....	153	Hexoses.....	124
Fulmicoton.....	135	Hoffmann (Liqueur de).....	38
Fulminate de mercure.....	42	Hollandais (Huile des).....	1b, 23
Furane.....	137	Homatropine.....	184
Furfurol.....	137	Homologues (Corps).....	8
Furol.....	137	Huiles.....	70
Fuselœl.....	52	— essentielles.....	170
		— lourdes.....	15
G		— d'os.....	174
Gaïacol.....	159	— de pétrole.....	15
Galactose.....	128, 130	Hydrates de carbone.....	124
<i>Gaultheria procumbens</i>	167	— de chloral.....	56
Gaz d'éclairage.....	149	Hydrazines.....	48
— des marais.....	13	Hydrazones.....	54, 60
— oléifiant.....	18	Hydroquinone.....	160
— phosgène.....	103	Hydroxydes ou hydrates d'am- monium.....	49, 87, 150
Gazoline.....	15	Hydrures.....	144
Gélatine.....	186	Hyoxyamine.....	184
Glucose.....	125	Hypnoïde.....	166
Glucosides.....	127		
Gluten.....	132	I	
Glutines.....	186	Ichthyocolle.....	186
Glycérides.....	70	Imines.....	57, 167
Glycérine.....	116		
Glycérophosphates.....	118		

	Pages.		Pages.
Indigo.....	178	Maltose.....	131
Indigo blanc.....	178	Manne.....	123
<i>Indigofera tinctoria</i>	178	Mannite.....	123
Indigotine.....	178	Margarine.....	71
Indol.....	178	Matières colorantes.....	152
Inuline.....	126, 134	— du sang.....	194
Inversion.....	126, 128	Mélasses.....	129
Invertine.....	120	Menthol.....	173
Iodoforme.....	25	Mercaptan.....	36, 81
Iodol.....	137	Mésitylène.....	60, 142, 146
Iodure d'éthyle.....	23	Méta (Dérivés en).....	140
— de méthyle.....	23	Méthanal.....	55
Isocholestérine.....	185	Méthanamide.....	78
Isomère.....	6	Méthane.....	13
<i>Isonandra</i>	172	— nitrile.....	95
K			
Kairine.....	177	Méthanol.....	30
Kairoline.....	177	Méthémoglobine.....	195
Kjeldahl (Méthode de).....	4	Méthylal.....	56
Koumys.....	130	Méthylamine.....	49
L			
Lab-ferment.....	192	Millon (Réactif de).....	108
Lactide.....	92	<i>Mimosa catechu</i>	170
Lactose.....	130	Monoatomiques (Corps).....	10, 78
Lait.....	191	Monobromhydrine glycolique... ..	85
Lamming (Mélange de).....	141	Monochlorhydrine glycolique.....	80, 85
Lanoline.....	185	Monoformine.....	35, 64
Laques.....	162	Morphine.....	79
<i>Laurus camphora</i>	172	<i>Morus tinctoria</i>	170
Lécithines.....	119	Murexide.....	110
Leucine.....	93	Mycoderma aceti.....	65
Leucomaines.....	188	Myosine.....	189
Lévilose.....	126	Myronate de potasse.....	102, 127
Levure de bière.....	32	Myrosine.....	102
Liaisons.....	9, 17, 19	N	
Liebig (Réactif de).....	108	Naphtalène.....	146
Ligroïne.....	15	Naphtène.....	145
Liqueur de..... (Voir le nom de l'auteur.)		Naphtols.....	161
Lutidines.....	174	Narcéine.....	180
Lycine.....	90	Narcotine.....	180
M			
Malt.....	133	Neurine.....	87
— vert.....	123	Névrine.....	86
		Nicotine.....	175
		Nitrés (Dérivés).....	41, 148
		Nitriles.....	43
		Nitrobenzène.....	148
		Nitroglycérine.....	117
		Nitrosés (Corps).....	48

	Pages.		Pages.
Noix de galle.....	169	Phénols ordinaires.....	156
— vomique.....	182	Phénylamine.....	151
O			
Oléfines.....	16	Phosphines.....	50
Oléine.....	70	Phosphore (Recherche du).....	4
Opium.....	179	Picolines.....	174
Orcine.....	160	Picrates.....	158
Organiques (Corps).....	1	Pinène.....	171
Organisés (Corps).....	1	<i>Pinus australis</i>	171
Organo-métalliques (Composés).....	51	— <i>maritima</i>	171
Ortho (Dérivés en).....	140	— <i>sylvestris</i>	171
Oxalates.....	113	Pipérazine.....	88
Oxamide.....	114	Pipéridine.....	174
Oxyamines.....	86	Pipérine.....	175
Oxyde de cacodyle.....	50	Plasma du lait.....	191
— de diéthylène.....	83	— du sang.....	192
— d'éthyle.....	38	Polyatomiques (Corps).....	78
— d'éthylène.....	84	Polymères.....	6
Oxyhémoglobine.....	194	Polysaccharides.....	131
Oxynévrine.....	90	Poudres sans fumée.....	135
Ozokérite.....	16	Présure.....	192
P			
Palmitate de myricyle.....	70	Propane.....	15
Palmitine.....	71	Propanone.....	60
Papavérine.....	180	Propéna!.....	58
<i>Papaver somniferum</i>	179	Propénol.....	35
Para (Dérivés en).....	140	<i>Protococcus vulgaris</i>	120
Paracyanogène.....	95	Prussiate jaune.....	98
Paraffine.....	15	— rouge.....	99
Parafînes.....	10	Plomaînes.....	188
Pararosanine.....	153	Ptyaline.....	191
Parchemin végétal.....	135	Purpurate d'ammonium.....	110
Pentane.....	15	Purpurine.....	162
Pentatomiques (Corps).....	123	Pyoctanine.....	154
Pentites.....	123	Pyrazolone.....	138
Pentoses.....	123	Pyridine.....	174
Pepsine.....	191	Pyrocatechine.....	159
Peptones.....	190	Pyrogallol.....	160
Pétrole.....	15	Pyroxyline.....	135
Phénacétine.....	159	Pyrrrol.....	137
Phénétidine.....	159	Q	
Phénétiol.....	109, 158	Quinidine.....	182
Phénols aminés.....	158	Quinine.....	180
— biatomiques.....	159	Quinoléine.....	176
— nitrés.....	158	R	
		Racémates.....	122
		Radical.....	

	Pages.		Pages.
Radical acide	39, 72	Sinapine.....	87
— alcoolique = hydrocarboné		Sincaline.....	86
— amigène	77	<i>Siphonia elastica</i>	172
— ethyle	7	Somnal.....	105
— hydrocarboné.....	7, 13	Sorbite	124
— méthène.....	11, 18	Soufre (Recherche du).....	4
— méthine	19	Sozoiodol	157
— méthyle.....	7, 11	Spartéine	185
— méthylène = méthène.		<i>Spiræa ulmaria</i>	167
— négatif.....	50, 145	Stéarine	70
— phényle	145	Stéréoisomères (Corps).....	92
— vinyle.....	87	Strychnine.....	182
Raffinage	130	<i>Strychnos</i>	182
Raffinose	131	Styrolène	146
Rancissement.....	71	Substitution	10
Réactif (<i>Voir le nom de l'auteur.</i>)		Sucrates	129
Résorcine.....	156	Sucre de betteraves.....	129
Rhamnite.....	123	— candi	130
Rhamnose	123	— de canne.....	129
Rhum.....	129	— de gélatine	89
Rosaniline.....	153	— de lait.....	130
		— d'orge	130
		Sucrol.....	109
S		Sulfates d'éthyle.....	39, 42
Saccharine.....	167	Sulfocarbol	157
Saccharose.....	129	Sulfocyanate d'atyle.....	102
Salicine	163	— de mercure	101
Salicylates.....	168	— de potassium.....	101
Saligénine	163	Sulfonal	61
Salol	168	Synthèse.....	1
Sang.....	192	Syntonines.....	189
Saponification.....	26, 45		
Sarcosine	90	T	
<i>Sarothamnus</i>	165	Tafia	129
Saturés (Corps).....	8	Tannin	169
Saturne (Extrait de).....	67	Tartrates.....	120
— (Sel ou sucre de).....	67	Taurine	82
Savons	71	Terpène	170
Scatol	178	Tétratomiques (Corps).....	120
Schweinfurth (Vert de)	67	Tétroal	61
Schweitzer (Liqueur de).....	135	Thalline.....	177
Seignette (Sel de).....	121	Thébine.....	180
Sel d'oseille.....	113	Théine.....	111
Serie aromatique	139	Théobromine.....	111
— grasse	10	Thiophène.....	138
— homologue.....	8	Thiitolène	146
Serpent de Pharaon.....	101		
Sérum.....	193		

TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES

205

	Pages.
Thymol.....	157
Toluène.....	146
Triatomiques (Corps).....	116
Tribromophénol.....	156
Triméthène.....	136
Triméthylamine.....	22, 49
Trional.....	61
Trioses.....	131
Trisaccharides.....	131
Tropéines.....	184
Tropine.....	183
Turnbull (Bleu de).....	99
Tyrosine.....	93

U

Ural.....	105
Urates.....	110
Urée.....	106
— (Dosage).....	108
— (Réactions).....	107
Urées composées.....	109
— substituées.....	109
Uréides.....	109
Uréthanes.....	104

V

	Pages.
Valencé.....	6
<i>Valeriana officinalis</i>	68
<i>Vanilla planifolia</i>	165
Vanilline.....	165
Vaseline.....	16
Vénus (Cristaux de).....	67
Verdet.....	67
Vert-de-gris.....	67
Vert malachite.....	152
Vinaigre.....	65
— de bois.....	30
— radical.....	66
Violet cristallisé.....	153
Violet de méthyle.....	153
Vitifline.....	189
Vulcanisation.....	172

W

Will et Varrentrap (Méthode de).....	4
--------------------------------------	---

X

Xanthine.....	111
Xyène.....	142, 146
Xylite.....	123
Xylose.....	123

TOURS
IMPRIMERIE DES LIS FRÈRES
6, RUE GAMBETTA, 6