

TRAITÉ  
DE  
CHIMIE GÉNÉRALE  
ÉLÉMENTAIRE.

---

CHIMIE ORGANIQUE.



80006.3

Q 80006.3

# TRAITÉ

DE

# CHIMIE GÉNÉRALE

## ÉLÉMENTAIRE,

PAR M. AUGUSTE CAHOURS,

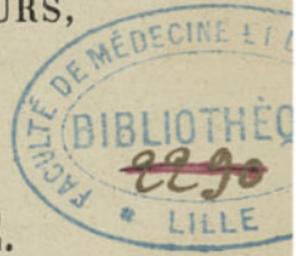
MEMBRE DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

## CHIMIE ORGANIQUE.

LEÇONS PROFESSÉES A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.

TROISIÈME ÉDITION.

TOME TROISIÈME.



*École des arts*

BIBLIOTHÈQUE DE L'USTL	
Cote	547
Niv.	3
Salle	MG
Inv.	980006.3

PARIS,

CAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

SUCCESSION DE MALLET-BACHELIER,

Quai des Augustins, 55.

1875

(Tous droits réservés.)

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

36133



BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ	
	Cote
	N°
	Salle
	N°

---

# TABLE DES MATIÈRES.

---

## CHAPITRE QUINZIÈME.

	Pages.
<i>Corps gras neutres</i> .....	1
<i>Glycérine</i> .....	5
Acide glycérique.....	8
Action des hydracides sur la glycérine. Chlorhydrines.....	14
Action des oxacides sur la glycérine.....	17
Éthers neutres de la glycérine. Acétines.....	19
Butyrines.....	21
Valérines.....	22
Myristine.....	23
Margarines.....	24
Stéarines.....	26
Oléines.....	29
<i>Glycide</i> , Éthers du glycide.....	31
<i>Alcools polyglycériques</i> .....	35
Relations entre les composés allyliques et glycériques.....	37
Cétine.....	39
<i>Appendice aux corps gras</i> . Fabrication des bougies.....	40
Savons.....	44
<i>Glycérines aromatiques</i> . Stycérine.....	49

## CHAPITRE SEIZIÈME.

<i>Phénols triatomiques</i> . Pyrogallol.....	53
Phloroglucine.....	56
Santonine.....	59

## CHAPITRE DIX-SEPTIÈME.

<i>Alcools tétratomiqnes</i> . Propylphycite.....	64
Érythrite ou phycite.....	67

## CHAPITRE DIX-HUITIÈME.

<i>Alcools pentatomiqnes</i> . Quercite.....	71
Pinite.....	72

## CHAPITRE DIX-NEUVIÈME.

	Pages.
<i>Alcools hexatomiques. Mannite</i> .....	75
Dulcite.....	82

## CHAPITRE VINGTIÈME.

<i>Généralités sur les huiles essentielles</i> .....	85
Modes d'extraction.....	87
Classification des huiles essentielles.....	95
Hydrocarbures.....	98
Camphre.....	101
Essence de cèdre.....	109
Camphre de patchouli.....	110
Camphre de Thuya.....	111
Essences sulfurées.....	113
Résines.....	116
Vernis.....	120

## CHAPITRE VINGT ET UNIÈME.

<i>Radicaux organiques. Considérations générales</i> .....	122
Éthylures et méthylures de zinc.....	136
Natriéthyle et kaliéthyle.....	141
Éthylure et méthylure de magnésium.....	142
Éthylure et méthylure, etc., d'aluminium.....	144
Stannures de méthyle, d'éthyle et de propyle.....	147
Éthylure et méthylure de plomb.....	159
Éthylure, méthylure et propylure de mercure.....	160
Radicaux à base de phosphore.....	166
Radicaux à base d'arsenic. Cacodyle.....	170
Radicaux à base d'antimoine.....	179
Radicaux à base de soufre. Sulfines.....	184
Radicaux à base de sélénium et de tellure.....	186

## CHAPITRE VINGT-DEUXIÈME.

<i>Amides. Généralités. Monamides primaires</i> .....	188
Monamides secondaires.....	190
Monamides tertiaires.....	192
Diamides.....	193
Triamides.....	195
Formiamide.....	196
Acétamides.....	198

	Pages.
Benzamide.....	201
Diamides, Oxamide.....	203

### CHAPITRE VINGT-TROISIÈME.

<i>Alcalis organiques naturels</i> .....	206
Modes d'extraction de ces alcalis.....	209
Alcalis de l'opium. Morphine.....	212
Narcotine.....	213
Codéine.....	216
Alcalis des quinquinas. Quinine et cinchonine.....	217
Alcalis des strychnos. Strychnine et brucine.....	218
Alcalis des solanées. Nicotine.....	219
Alcalis des ombellifères. Conine.....	222
<i>Bases organiques artificielles</i> .....	225
Méthode de Zinin.....	226
Méthode de Wurtz.....	227
Méthode d'Hofmann.....	228
<i>Alcaloïdes se rattachant à la série grasse</i> . Méthylamine. Éthylamine, etc.....	231
<i>Alcaloïdes se rattachant à la série aromatique</i> . Aniline.....	238
Préparation industrielle et applications de l'aniline.....	244
Diphénylamine.....	250
Triphénylamine.....	251
Méthyldiphénylamine.....	252
Toluidine.....	253
Xylidine.....	256
Cumidine.....	257
Méthode d'Hofmann pour passer d'une amine aromatique primaire à ses homologues supérieurs.....	258
Isomères des amines aromatiques.....	260
Combinaisons méthylées, éthylées, etc., correspondant à l'ammonium.....	262
<i>Alcalis artificiels oxygénés</i> .....	265
<i>Bases ammoniacales polyatomiques ou polyamines</i> .....	269
Guanidine.....	274
<i>Ammoniaques phosphorées ou phosphines</i> .....	277
<i>Arsines</i> .....	284

### CHAPITRE VINGT-QUATRIÈME.

<i>Généralités sur les urées</i> .....	285
Urée normale.....	288

	Pages.
Biuret.....	291
Urées composées.....	292
Urées éthyliques... ..	294
Urées phényliques... ..	295
Urées à base de phosphore.....	297
Urées à radicaux d'acides. Uréides.....	299
Urée sulfurée.....	300

### CHAPITRE VINGT-CINQUIÈME.

<i>Éthers carbamiques ou uréthanes</i> .....	304
Uréthylane.....	306
Uréthane.....	307
Amyluréthane.....	308
Phényluréthane.....	309

### CHAPITRE VINGT-SIXIÈME.

<i>Acide allophanique et allophanates</i> .....	311
Allophanate d'éthyle.....	313
Allophanate d'amyle.....	314
Allophanates métalliques.....	316

### CHAPITRE VINGT-SEPTIÈME.

<i>Uréides. Acide urique</i> .....	317
<i>Série parabanique. Acide parabanique</i> .....	320
Acide oxalurique.....	321
Acide allanturique et oxalantine.....	323
Allantoïne.....	324
Hydantoïne.....	325
Acide alliturique.....	327
<i>Série de l'alloxane. Alloxane</i> .....	329
Acide alloxanique et alloxantine.....	331
Acides dialurique et hydurilique.....	332
Acide barbiturique.....	334
Murexide.....	335
Sarcine, xanthine et guanine.....	339
Théabromine et caféine.....	340

### CHAPITRE VINGT-HUITIÈME.

<i>Matières celluliques. Cellulose</i> .....	344
Celluloses nitriques.....	347
Constitution des tissus végétaux.....	350
Conservation des bois.....	354

TABLE DES MATIÈRES.

IX

	Pages.
Fabrication du papier.....	358
Amidon, propriétés physiques et chimiques.....	361
Extraction de l'amidon.....	368
Farines, fabrication du pain.....	370
Dextrine.....	372
Gommes.....	373
Principes gélatineux des fruits.....	377

CHAPITRE VINGT-NEUVIÈME.

<i>Matières sucrées</i> .....	380
Sucre de canne, propriétés.....	382
Combinaisons du sucre avec les bases.....	385
Extraction du sucre de la canne.....	387
Extraction du sucre de la betterave.....	389
Raffinage.....	390
Méltose.....	391
Mycose et tréhalose.....	393
Mélézitose.....	395
Glucose.....	396
Inosite.....	400
Lactose.....	401
Sorbine.....	404
<i>Glucosides</i> . Salicine.....	405
Populine.....	407
Phlorizine.....	408
Arbutine.....	409
Eseuline. Saponine, etc.....	410

CHAPITRE TRENTIÈME.

<i>Fermentation alcoolique</i> .....	412
--------------------------------------	-----

CHAPITRE TRENTE ET UNIÈME.

<i>Matières animales</i> .....	426
Principes immédiats du sang, de l'œuf, du lait, etc. Fibrine... ..	429
Myosine.....	432
Albumine.....	433
Globuline et hémoglobine.....	436
Vitelline et lécithine.....	438
Caséine.....	440
Gluten et glutine.....	442
Légumine et amandine.....	443
<i>Tissus animaux</i> . Osséine, gélatine et dérivés.....	445

	Pages.
<i>Principes immédiats de la bile</i> .....	449
Acide taurocholique.....	450
Acide chénotauchocholique.....	451
Acides cholique et cholalique.....	452
Taurine.....	455
<i>Principes immédiats de l'urine</i> . Acide hippurique.....	457
<i>Principes immédiats de la chair</i> . Créatine.....	461
Créatinine.....	466
Sarcosine.....	468
Acide inosique.....	470

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME TROISIÈME ET DERNIER.

# TRAITÉ

DE

## CHIMIE GÉNÉRALE ÉLÉMENTAIRE

## CHIMIE ORGANIQUE.



### CHAPITRE XV.

#### ALCOOLS TRIATOMIQUES.

Généralités sur les corps gras neutres. — Les corps gras neutres sont des glycérides qui présentent les analogies les plus manifestes avec les éthers composés. — Étude de la glycérine. — La glycérine doit être considérée comme un alcool triatomique. — Examen de quelques glycérides naturels et artificiels. — Chlorhydrines. — Trinitroglycérine. — Acide sulfoglycérique. — Acide phosphoglycérique. — Acétines. — Butyrines. — Valérines. — Laurostéarine. — Myristine. — Palmitines. — Margarines. — Stéarines. — Oléines. — Oléine des huiles grasses. — Oléine des huiles siccatives. — Anhydride de la glycérine ou glycide. — Alcools polyglycériques. — Corps gras naturels dérivés de l'éthyl. — Céline. — Fabrication des bougies. — Savons. — Glycérines aromatiques. — Stycérine.

#### CORPS GRAS NEUTRES. — GLYCÉRINE.

§ 717. On rencontre dans les végétaux et les animaux des substances insolubles dans l'eau, tantôt liquides, tantôt solides, auxquelles on donne le nom d'*huiles* ou de *graisses*. Ces corps, qui tachent le papier à la manière des huiles volatiles, en diffèrent en ce que la tache demeure permanente, tandis que celle

que produisent ces dernières disparaît complètement avec le temps. Ces corps en diffèrent en outre par la saveur et par l'odeur, celles-ci n'étant pas appréciables, tandis que les essences en possèdent une âcre et forte. Enfin, tandis que les corps gras frottés entre les doigts donnent une onctuosité particulière à la peau, les essences, ainsi que nous le constaterons dans un prochain Chapitre, lui communiquent de la rugosité.

D'après le professeur Bock, de Copenhague, les corps gras neutres extraits des végétaux ou des animaux seraient constitués par des globules, se composant de deux parties, dont l'une enveloppante est formée dans les corps gras d'origine animale de tissu cellulaire, de fibrine, d'albumine, de gélatine, etc., et dans ceux d'origine végétale de cellulose, de mucilage et d'albumine. En détruisant cette enveloppe par un procédé mécanique ou chimique, on mettrait en liberté le corps gras proprement dit.

Les corps gras liquides ou fondus pénètrent facilement les corps poreux avec lesquels on les met en contact. On met à profit cette propriété pour enlever, au moyen de l'argile, des taches de graisse sur le papier, sur les étoffes, sur le bois et même sur la pierre. A cet effet, on étale l'argile amenée à l'état de pâte consistante sur la tache à enlever; en se desséchant, elle absorbe la matière grasse et la tache disparaît, à la condition, toutefois, qu'elle soit récente.

Les corps gras fournis par le règne animal ou végétal sont généralement neutres; avec le temps il s'y développe des acides, qui tantôt sont dépourvus d'odeur comme la graisse elle-même, et tantôt possèdent une odeur forte et plus ou moins désagréable. On dit, dans cette dernière circonstance, que la graisse rancit. Cette acidification des huiles et des graisses, qui s'effectue sous l'influence de l'eau par la fixation d'un certain nombre d'équivalents de cette substance, se produit très-lentement à la température ordinaire, plus promptement à 100 degrés, d'une manière très-rapide à 220 degrés. La présence d'un ferment active cette décomposition du corps gras neutre, ainsi que M. Pelouze l'a démontré si nettement à l'aide de l'expérience suivante.

Qu'on prenne des poids égaux d'une graine oléagineuse égra-

sée ; qu'on extrait, à l'aide des dissolvants, de l'une de ces deux portions, la matière grasse qu'elle renferme, puis qu'on abandonne cette dernière au contact de l'air, et que, d'une autre part, on abandonne également à l'air la portion de graine écrasée, on pourra constater alors, au bout de quelque temps, que la matière grasse contenue dans cette dernière s'est acidifiée plus rapidement que la même matière séparée des autres principes de la graine.

En même temps qu'il se sépare une substance acide, on observe la formation d'une matière neutre, douée d'une saveur douce et légèrement sucrée, désignée par Scheele, à qui l'on en doit la découverte, sous le nom de *glycérine* ou *principe doux des huiles*. Cette transformation, ce dédoublement de la matière grasse en deux substances, l'une acide, l'autre neutre, sous l'influence de l'eau, s'opère d'une manière bien plus rapide lorsqu'on fait intervenir soit une base puissante, soit un acide énergique : la base tendant à s'unir à l'acide qui prend naissance dans le dédoublement du corps gras pour former un composé salin ; l'acide tendant à s'unir à la glycérine pour former également une combinaison de la nature des sels. On donne à cette séparation des corps gras en une substance acide et en glycérine le nom de *saponification*.

C'est à M. Chevreul qu'on doit la connaissance de la véritable constitution des corps gras, qu'il considéra comme des composés entièrement assimilables aux éthers. Ces analogies, qu'il signala dans un travail considérable, il y a soixante ans environ, présentent ceci de remarquable, qu'à l'époque où ces recherches furent publiées la Chimie organique était tout entière à créer. Les corps gras, en effet, se dédoublent à la manière des éthers, en fixant les éléments de l'eau pour régénérer des acides et de la glycérine qui n'y existent pas tout formés.

Les conclusions de M. Chevreul furent confirmées postérieurement, et il résulte, en effet, des recherches de MM. Pelouze, Berzélius, Gélis, et surtout de celles de M. Berthelot, qu'on peut, en faisant réagir sur la glycérine des acides organiques et minéraux, obtenir des combinaisons qui présentent la plus grande ressemblance avec les corps gras naturels et qui, comme eux, se dédoublent sous l'influence des acides, des bases, de l'eau,

des ferments, en glycérine et en acide, en fixant les éléments de l'eau. Ainsi met-on en présence un acide et de la glycérine sous l'influence d'une température convenable, il y a formation d'un corps neutre et séparation d'un certain nombre d'équivalents d'eau. Fait-on agir de nouveau l'eau sur la combinaison ainsi produite, on observe l'assimilation d'un nombre d'équivalents d'eau égal à celui qui s'était séparé précédemment avec mise en liberté de l'acide et de la glycérine.

C'est en se fondant sur ces analogies si curieuses des corps gras neutres et des éthers composés que M. Berthelot est parvenu, il y a vingt ans environ, à opérer la synthèse des corps gras naturels et à reproduire une foule de combinaisons analogues. Ces composés, que nous désignerons sous le nom de *glycérides*, peuvent être obtenus soit par l'union directe de leurs parties constituantes avec le concours d'une température plus ou moins élevée, soit, comme dans le cas de la formation des éthers composés, en faisant intervenir un acide minéral, de l'acide chlorhydrique par exemple.

Les glycérides que l'on rencontre le plus communément dans la nature sont la *stéarine*, la *margarine* et l'*oléine*.

Ce sont ces trois principes qui, mélangés dans toutes les proportions imaginables, forment la majeure partie des huiles et des graisses. On trouve néanmoins, quoiqu'en faible proportion, de la butyrine et de la caproïne dans le beurre, de la valérine dans l'huile de marsouin.

Avant d'aborder l'étude des glycérides les plus importants, je me propose de vous tracer l'histoire aussi complète que possible de la glycérine, dont l'étude trouvera parfaitement sa place après celle des glycols, cette substance pouvant à juste titre être considérée comme un véritable alcool triatomique.

**Alcools triatomiques se rattachant à la série grasse.**

## GLYCÉRINE. (Éq. = 92.)

§ 718. Découverte en 1779 par Scheele, la glycérine fut considérée comme une matière particulière à certaines huiles et pour ainsi dire accidentelle. Ce ne fut que plus tard que M. Chevreul, dans son beau travail sur les corps gras, démontra que cette substance se sépare constamment dans la saponification des huiles grasses et des graisses solides neutres, qu'il considéra dès lors comme de véritables sels.

La glycérine se rencontre à l'état de liberté dans certains corps gras d'origine végétale, et notamment dans l'huile de palme dont on peut facilement l'extraire en la traitant par l'eau bouillante.

Elle se forme constamment dans la fermentation des liquides sucrés et se rencontre, par suite, dans tous les vins, ainsi que l'ont très-nettement établi les recherches de M. Pasteur.

La glycérine peut s'obtenir en saponifiant les corps gras neutres par de l'oxyde de plomb. Il se forme des savons plombés insolubles, tandis que l'eau retient en dissolution la glycérine avec une certaine quantité d'oxyde de plomb. En faisant passer à travers la liqueur un courant d'acide sulfhydrique, on sépare ce dernier sous forme de sulfure; la filtration de ce liquide et l'évaporation au bain-marie fournissent de la glycérine pure.

La glycérine s'obtient comme produit accessoire de la fabrication des bougies stéariques, dans le cas où l'on opère la saponification au moyen de la chaux. On sépare la liqueur aqueuse du savon calcaire, on précipite l'excès de chaux par un courant d'acide carbonique, et l'on évapore en consistance sirupeuse: on obtient encore de la glycérine pure.

Le traitement des corps gras neutres par l'acide chlorhydrique, sous l'influence de la chaleur, permet également d'en isoler la glycérine.

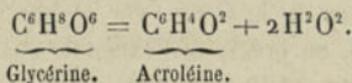
Enfin, lorsqu'on soumet les corps gras à l'action de la vapeur d'eau surchauffée à une température de 240 à 250 degrés, le

corps gras se dédouble en acide et en glycérine, qui viennent se condenser dans le récipient. Il suffit de concentrer la partie aqueuse du produit distillé pour obtenir de la glycérine pure et parfaitement incolore. Cette méthode, indiquée par MM. Chevreul et Gay-Lussac, en 1825, fut mise pour la première fois en pratique par MM. Wilson et Payne qui, depuis 1854, préparent à son aide des quantités considérables de glycérine et d'acides gras employés à la fabrication des bougies.

§ 719. Quel que soit le procédé dont on fasse usage pour sa préparation, la glycérine pure présente les caractères suivants : c'est un liquide sirupeux, incolore, incristallisable, inodore et possédant une saveur franchement sucrée. Sa pesanteur spécifique est de 1,280 à la température de 15 degrés. Sous l'influence du froid, la glycérine paraît susceptible de se solidifier; elle se prend alors en une masse formée de petites aiguilles blanches. Elle se dissout en toute proportion dans l'eau et l'alcool; l'éther ne la dissout point. Elle dissout plusieurs oxydes métalliques et beaucoup de sels déliquescents. Elle dissout également les gommés, les sucres, les savons et beaucoup de matières colorantes.

Distillée en vase clos, la glycérine ne s'altère que faiblement lorsqu'elle est pure; la portion altérée donne des gaz inflammables, de l'acide acétique et de l'acroléine. A l'état de combinaison, la glycérine s'altère, au contraire, profondément sous l'influence de la chaleur, et donne naissance à de l'acroléine en grande quantité.

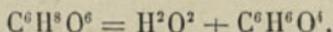
Il est facile de se rendre compte de la transformation de la glycérine en acroléine. En effet, on a



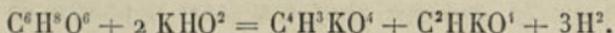
La glycérine absorbe rapidement l'oxygène sous l'influence du noir de platine et se transforme en un acide incristallisable et fixe, réduisant promptement à chaud les azotates de mercure et d'argent, lequel est, très-probablement, l'acide glycérique.

Une dissolution aqueuse de glycérine se décompose complètement au contact de la levûre de bière, dans l'espace de quelques

mois, si la température extérieure est comprise entre 15 et 30 degrés; il se produit dans cette circonstance une grande quantité d'acide propionique; c'est ce qu'exprime l'équation suivante :



La glycérine se convertit en présence des hydrates de potasse et de soude, sous l'influence d'une douce chaleur, en acétate et formiate, avec dégagement de gaz hydrogène; c'est ce qu'exprime l'équation



La glycérine s'échauffe fortement avec l'acide phosphorique anhydre et dégage à la distillation de l'acroléine en abondance; il en est de même lorsqu'on la distille avec du bisulfate de potasse.

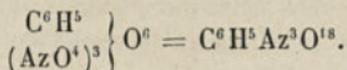
A froid, l'acide sulfurique concentré, l'acide phosphorique sirupeux, l'acide tartrique, etc., forment avec la glycérine des combinaisons analogues aux acides sulfovinique, phosphovinique, tartrovinique, susceptibles de s'unir aux bases avec lesquelles ils forment des combinaisons définies et cristallisables. Nous reviendrons plus loin sur ces produits.

§ 720. L'acide azotique étendu transforme rapidement, à la température de l'ébullition, la glycérine en acide oxalique.

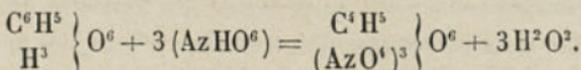
Si l'on fait tomber la glycérine dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique fumants refroidis avec soin, la glycérine se dissout sans qu'on observe le moindre dégagement de vapeurs nitreuses. L'eau précipite de ce mélange une huile jaunâtre, pesante, soluble dans l'alcool et l'éther, possédant une saveur sucrée et aromatique, et dont il suffit de placer une goutte sur la langue pour en éprouver une forte migraine qui dure plusieurs heures. Cette substance détone en outre lorsqu'on en élève convenablement la température. La combinaison ainsi formée constitue un véritable éther, auquel on donne le nom de *glycérine trinitrique*.

Ce produit est très-peu stable et se décompose partiellement lorsqu'on le dessèche. Une solution concentrée de potasse le décompose en fournissant du salpêtre et régénérant de la glycérine.

Sa composition est représentée par la formule



Sa génération s'explique au moyen de l'équation

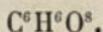


Les propriétés explosives de cette substance permettent de l'employer avec avantage pour remplacer la poudre de mine. C'est un produit qu'il faut manier avec de très-grandes précautions et qui a déjà causé des accidents d'une grande gravité.

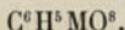
Mêlée à des substances siliceuses en poudre, elle donne un produit d'un maniement beaucoup plus commode et qui jouit également de propriétés explosives auquel on donne le nom de *dynamite*.

§ 721. Introduit-on dans un flacon long et étroit 1 partie de glycérine et 1 partie d'eau pure, puis fait-on arriver au fond du flacon, par un tube terminé en pointe,  $1 \frac{1}{4}$  partie d'acide nitrique fumant, les deux liquides se mêlent graduellement en prenant une couleur bleue, tandis que des gaz se dégagent. Lorsque tout dégagement a cessé depuis quelques jours, on évapore le liquide au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, puis on le sature par la chaux, qui fournit un sel cristallisable. En décomposant ce dernier par un poids calculé d'acide oxalique, on en isole un acide d'apparence gommeuse, que M. Debus désigne sous le nom d'*acide glycérique*. Il est préférable de transformer l'acide glycérique en sel de plomb, qu'on décompose ensuite par l'acide sulfhydrique.

Cet acide à l'état d'hydrate est représenté par la formule



Il est monobasique; par suite, la composition de ses sels est exprimée par

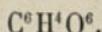


Ces composés cristallisent en général avec facilité.

Lorsqu'on maintient l'hydrate à la température de 120 à

## ACIDE GLYCÉRIQUE.

140 degrés jusqu'à ce qu'il ne perde plus de son poids, on obtient finalement un anhydride dont la composition est représentée par la formule



Il existe donc entre la glycérine et l'acide glycérique une relation toute semblable à celle qu'on observe entre l'alcool et l'acide acétique, le propylglycol et l'acide lactique, et, de même que ce dernier, l'acide glycérique se change en anhydride sous l'influence de la chaleur avec élimination d'eau.

L'acide glycérique est vivement attaqué par l'iodure de phosphore; de l'acide iodhydrique se dégage, et l'on obtient un produit affectant la forme de cristaux d'un blanc éclatant et d'apparence nacré, qui présente la composition de l'acide monoiodopropionique. Ce composé diffère de l'acide iodopropionique en ce que, au lieu de se transformer en acide lactique au contact de l'oxyde d'argent, il engendre un acide isomère.

Le perchlorure de phosphore agit pareillement sur l'acide glycérique, engendrant un acide chloropropionique qui diffère de celui que fournit l'acide lactique.

En faisant intervenir 3 molécules de perchlorure de phosphore pour 1 d'acide glycérique, on obtient un chloranhydride incristallisable, qui fournit par l'action de l'eau de l'acide dichloropropionique, et l'éther de cet acide par l'action de l'alcool.

Traité par la potasse fondue, l'acide glycérique se change en un mélange de formiate et d'acétate.

§ 722. En chauffant pendant quelques heures, entre 170 et 190 degrés, un mélange d'acide glycérique sirupeux et d'alcool absolu, M. L. Henry a obtenu le glycérate d'éthyle, bouillant entre 230 et 240 degrés.

Lorsqu'on abandonne pendant longtemps de la glycérine au contact du chlore, il se forme une matière sirupeuse, observée par Pelouze, dont la composition n'est pas connue.

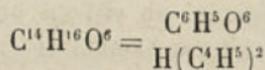
La glycérine étendue d'environ vingt fois son volume d'eau étant chauffée en vase clos avec du brome à 100 degrés, la couleur du brome s'affaiblit graduellement et finit par disparaître. Il se forme dans cette réaction de l'acide glycérique, du bromoforme et de l'acide carbonique.

Si l'on remplace la dissolution étendue de glycérine par de la glycérine anhydre, la réaction est toute différente : le produit principal est l'acroléine ; il se forme en outre une petite quantité de dibromhydrine.

L'iodure de phosphore attaque énergiquement la glycérine. D'après les expériences de MM. Berthelot et de Luca, il se forme dans cette circonstance une matière dont je vous ai parlé § 365, qui n'est autre que le propylène iodé ou iodure d'allyle. Les proportions qui conviennent le mieux pour la formation de ce produit sont 100 parties d'iodure de phosphore pour 57 de glycérine.

Nous avons vu qu'en faisant réagir l'éther méthyliodhydrique ou l'éther amyliodhydrique sur l'alcool potassé, on obtient un éther double qui correspond à l'alcool, dans lequel 1 molécule d'hydrogène se trouve remplacée par du méthyle et de l'éthyle.

M. Berthelot s'est assuré de son côté que la glycérine peut former des produits analogues ; c'est ainsi qu'en chauffant en vase clos, à 100 degrés, pendant plusieurs jours, un mélange de glycérine, d'éther bromhydrique et d'un excès de potasse, on obtient un produit désigné sous le nom de *diéthylene*, dont la composition est exprimée par la formule



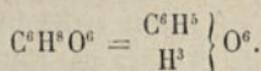
C'est une huile incolore et limpide, douée d'une odeur éthérée légère avec une nuance poivrée. Sa densité est de 0,920 ; elle bout à 191 degrés. Ce produit ne diffère, comme on voit, de la glycérine normale qu'en ce que 2 équivalents d'hydrogène s'y trouvent remplacés par 2 équivalents d'éthyle.

Les éthers méthylbromhydrique et amylobromhydrique fourniraient des résultats semblables.

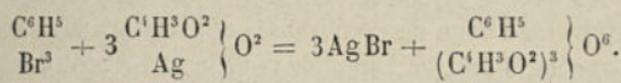
On peut remplacer successivement dans la glycérine, à l'aide de méthodes que nous exposerons plus tard, 1, 2 ou les 3 molécules d'hydrogène disponibles qu'elle renferme, en raison de son rôle d'alcool triatomique, par 1, 2 ou 3 molécules d'un radical alcoolique. On peut obtenir de la sorte des produits que nous désignerons sous les noms de *monø*, *di* et *triéthylene*, *mono*, *di*, *triamylene*, etc. Or on conçoit qu'on puisse remplacer chacune

de ces molécules d'hydrogène par un radical d'alcool différent et par suite donner naissance à des éthers mixtes de la glycérine.

La composition de la glycérine libre est exprimée par la formule



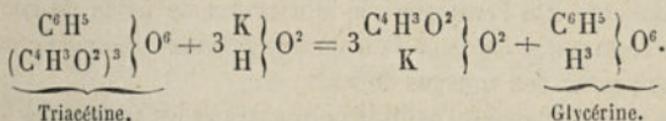
§ 723. On peut la reproduire artificiellement par un procédé semblable à celui qui sert à la préparation du glycol : il suffit pour cela de chauffer pendant plusieurs jours, au bain d'huile, entre 120 et 125 degrés, ainsi que l'a fait M. Wurtz, un mélange de tribromure d'allyle et d'acétate d'argent additionnés d'acide acétique cristallisable pour délayer la masse ; on obtient de la sorte de la triacétine, ainsi que l'exprime l'équation



Tribromure d'allyle.

Triacétine.

Cette triacétine, saponifiée par la potasse, met à son tour en liberté de la glycérine



Triacétine.

Glycérine.

La transformation du tribromure d'allyle dérivé de la glycérine par la substitution de  $Br^3$  à  $3HO^2$ , et le retour de ce tribromure à la glycérine par un échange inverse, n'ont rien que de très-naturel, et l'on ne saurait se prévaloir de ce fait pour dire qu'on a reproduit artificiellement la glycérine. Ce résultat a été réalisé récemment par MM. Friedel et Silva, qui, en partant d'un chlorure de propylène ayant une tout autre origine que la glycérine, sont parvenus à obtenir une substance identique à la *trichlorhydrine*, et par suite à réaliser la synthèse de la glycérine.

Lorsqu'on introduit dans un tube scellé du chlorure de propylène avec du protochlorure d'iode sec, le mélange étant maintenu pendant plusieurs heures à 140 degrés, il se forme

plusieurs produits de substitution, parmi lesquels figure en proportions assez notables un liquide bouillant à 155 degrés et présentant toutes les propriétés de la trichlorhydrine. Ce produit, chauffé en vases clos à 170 degrés avec un grand excès d'eau, s'est complètement saponifié. En saturant par le carbonate d'argent, filtrant, traitant par l'acide sulfhydrique et évaporant au bain-marie, MM. Friedel et Silva ont obtenu un liquide sirupeux présentant tous les caractères de la glycérine, se dédoublant comme elle en acroléine et en eau par sa distillation sur du bisulfate de potasse, et fournissant de l'iodure d'allyle par l'action de l'iodure de phosphore.

Ainsi se trouve réalisée de la manière la plus complète la synthèse de la glycérine à l'aide d'une trichlorhydrine dérivée d'un hydrocarbure engendré par voie pyrogénée, n'ayant par suite aucun lien avec la glycérine comme le tribromure d'allyle.

La glycérine a reçu de nombreuses applications dans ces dernières années. Pure, on l'emploie pour le pansement des plaies; mélangée à des substances médicamenteuses, elle donne naissance aux produits désignés sous le nom de *glycéroles*.

On s'en sert pour maintenir l'humidité de certains corps, tels que l'argile à modeler, les cuirs non tannés, les ciments, les mastics, etc. On l'emploie à la fabrication de pains de couleur pour l'aquarelle. On peut s'en servir également comme agent lubrifiant pour des rouages délicats, etc.

On peut également l'utiliser pour extraire les arômes des fleurs avec lesquelles on la fait macérer; il suffit alors d'agiter cette dernière, lorsqu'elle est suffisamment chargée du principe odorant, avec un dissolvant très-volatil qui s'empare de l'arôme et l'abandonne par l'évaporation.

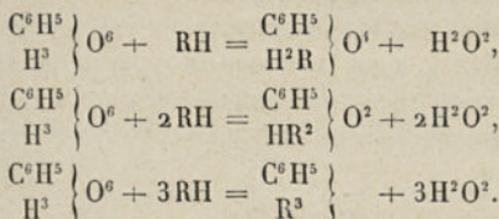
Nous allons maintenant examiner les composés résultant de l'action de quelques acides minéraux et organiques sur la glycérine, et nous ferons voir comment on peut non-seulement reproduire artificiellement les différents corps gras fournis par la nature, mais, en outre, en obtenir un grand nombre d'analogues.

## ACTION DES ACIDES SUR LA GLYCÉRINE.

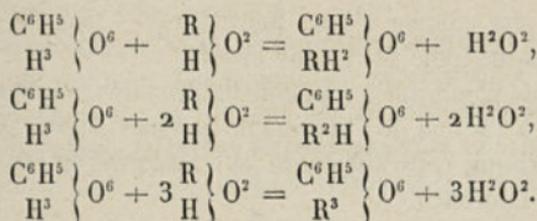
§ 724. La glycérine présente à l'égard de l'alcool ordinaire des relations analogues à celles qu'on observe entre un acide tribasique et un acide monobasique.

De même que le premier peut former dans son contact avec les bases trois classes distinctes de sels neutres, de même aussi la glycérine, dans son contact avec un acide monobasique, peut former trois combinaisons définies avec élimination de 1, de 2 ou de 3 molécules d'eau. Les composés ainsi formés ne renfermant plus que les éléments de l'acide et de la glycérine, ces derniers ne pourront pas plus être mis en évidence que l'alcool et les acides dans les éthers composés, ou l'ammoniaque et les acides dans les amides.

Si l'acide que l'on considère est un hydracide de la forme RH, il engendrera par son contact avec la glycérine trois composés distincts qu'on peut formuler de la manière suivante :



Il en sera de même en ce qui concerne les oxacides monobasiques; on obtient en effet par l'action réciproque de ces corps et de la glycérine les trois produits suivants :



C'est par l'action des hydracides que nous commencerons cette étude.

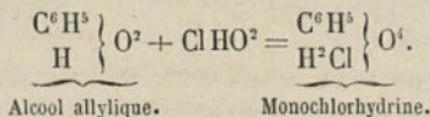
## ACTION DES HYDRACIDES SUR LA GLYCÉRINE.

## CHLORHYDRINES.

§ 725. L'acide chlorhydrique engendre par son action sur la glycérine trois produits distincts, neutres tous trois, savoir : la *monochlorhydrine*, la *dichlorhydrine* et la *trichlorhydrine*.

La *monochlorhydrine* s'obtient en saturant la glycérine d'acide chlorhydrique gazeux, et maintenant la dissolution pendant longtemps à la température de 100 degrés. Au bout de trente-six à quarante heures on sature la dissolution avec du carbonate de soude, puis on l'agite avec de l'éther. L'évaporation de ce dernier fournit une huile neutre d'une odeur fraîche et éthérée, d'une saveur sucrée, puis piquante, se mêlant à l'eau et à l'éther; cette substance, de même que l'éther chlorhydrique, ne précipite pas l'azotate d'argent. Comme ce dernier, elle brûle avec une flamme blanche bordée de vert et devient alors susceptible de précipiter abondamment ce réactif.

On peut obtenir cette substance, ou du moins un isomère, suivant M. L. Henry, à qui la science est redevable de tant d'observations intéressantes sur les composés allyliques et glycériques, par l'union directe de l'alcool allylique et de l'acide hypochloreux. En effet, on a

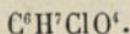


La densité de la monochlorhydrine est égale à 1,31; elle se mêle avec son volume d'eau. Refroidie à  $-35^\circ$ , elle conserve toute sa fluidité; elle bout à 227 degrés.

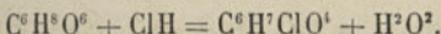
L'oxyde de plomb ne la saponifie qu'avec une extrême lenteur.

Soumise à l'action de l'hydrogène naissant, fourni par l'amalgame de sodium, cette substance se transforme en propylglycol, d'après M. Lourenço.

La composition de la monochlorhydrine est représentée par la formule



Sa production peut s'expliquer au moyen de l'équation



La *dichlorhydrine* s'obtient en dissolvant la glycérine dans 12 à 15 fois son poids d'acide chlorhydrique fumant, et maintenant ce mélange à 100 degrés pendant plusieurs jours. On sature comme précédemment par le carbonate de soude, on traite par l'éther, et l'on évapore la liqueur éthérée.

On obtient de meilleurs résultats en ajoutant au mélange de l'acide acétique cristallisable. Ce dernier, étant abandonné à lui-même pendant toute une semaine, est soumis à des distillations fractionnées. On obtient ainsi de grandes quantités de dichlorhydrine pure.

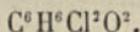
M. Carius a, de son côté, fait agir le chlorure de soufre sur la glycérine, et s'est procuré, par l'action réciproque de ces corps, de la dichlorhydrine parfaitement pure.

C'est une huile neutre, d'une odeur éthérée très-prononcée; elle se dissout facilement dans l'éther et beaucoup plus difficilement dans l'eau que la monochlorhydrine. Elle brûle avec une flamme blanche bordée de vert. Sa densité est de 1,37. Elle bout à 178 degrés.

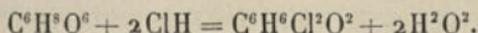
Refroidie à  $-35^{\circ}$ , elle conserve toute sa fluidité.

La potasse et la soude la saponifient aisément à l'aide de la chaleur; il se produit des chlorures, et la glycérine est régénérée.

La composition de la dichlorhydrine est exprimée par la formule

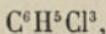


Sa production s'explique au moyen de l'équation



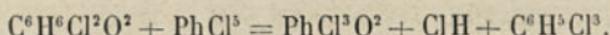
En faisant agir le perchlorure de phosphore sur la dichlorhydrine, une nouvelle molécule d'eau se sépare, 1 molécule de chlore se fixe, et l'on obtient finalement un liquide limpide, pesant, parfaitement neutre et bouillant vers 155 degrés.

La composition de ce produit, représentée par la formule

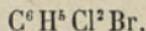


démontre que ce n'est autre chose que la *trichlorhydrine*.

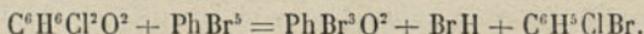
Sa formation s'explique facilement au moyen de l'équation



Lorsqu'on remplace le perchlorure de phosphore par le perbromure, une action semblable à la précédente se manifeste et l'on obtient le composé



liquide neutre et pesant, analogue à la trichlorhydrine, qui bout vers 176 degrés, dont la production, comme celle de ce composé, s'exprime au moyen de l'équation



L'acide bromhydrique se comporte avec la glycérine de la même manière que l'acide chlorhydrique et donne naissance à des produits entièrement analogues. On peut également obtenir ces composés par l'action du bromure de phosphore sur la glycérine ; on les sépare les uns des autres par des distillations fractionnées. Il se produit en outre une certaine quantité de glycide bromhydrique.

L'action de l'acide iodhydrique sur la glycérine, beaucoup plus complexe que celle des acides chlorhydrique et bromhydrique, ne fournit pas de combinaisons analogues aux chlorhydrines et bromhydrines, contrairement à ce que l'analogie faisait prévoir.

On connaît néanmoins des glycérides mixtes dérivés de l'acide iodhydrique ; tels sont les glycérides *bromhydroiodhydrique* et *chlorhydroiodhydrique*.

## ACTION DES ACIDES OXYGÉNÉS SUR LA GLYCÉRINE.

## Éthers acides de la glycérine.

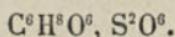
## ACIDE SULFOGLYCÉRIQUE.

§ 726. Ce composé s'obtient en traitant à froid la glycérine par le double de son poids d'acide sulfurique concentré. Les deux corps se mélangent alors sans se colorer, en produisant une élévation de température très-notable. Le mélange refroidi, étant étendu d'eau, puis saturé par de la chaux ou de la baryte, donne naissance à des sels cristallisables; le premier étant traité par l'acide oxalique ou le deuxième par l'acide sulfurique donnent l'acide sulfoglycérique libre.

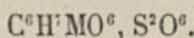
C'est un liquide incolore et sans odeur, qui possède une saveur fortement acide. Il présente une instabilité telle, qu'il suffit de l'évaporer dans le vide à la température ambiante pour le dédoubler en acide sulfurique et glycérine.

Les sulfoglycérates se décomposent, sous l'influence des alcalis hydratés, en régénérant, également avec rapidité, des sulfates et de la glycérine. La distillation sèche les décompose, en donnant de l'acide sulfureux, de l'acide acrylique, de l'acroléine et quelques autres produits.

La composition de l'acide sulfoglycérique est exprimée par la formule



Celle des sulfoglycérates est représentée par la formule



## ACIDE PHOSPHOGLYCÉRIQUE.

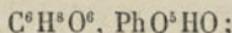
§ 727. Ce composé s'obtient en traitant la glycérine sirupeuse par l'acide phosphorique solide. Le mélange s'échauffe et donne, lorsqu'on le neutralise par du carbonate de baryte, un sel parfaitement défini qui possède une composition analogue à celle du

phosphovinate de la même base. Il suffit de traiter la dissolution de ce sel par l'acide sulfurique pour mettre en liberté l'acide phosphoglycérique.

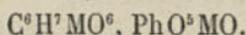
A l'état de pureté, c'est un liquide incristallisable qui, concentré dans le vide sec, présente la consistance d'un sirop épais. Sa saveur est fortement acide; il se dissout dans l'eau en proportion considérable. Une faible élévation de température le décompose lorsqu'il est au maximum de concentration, en déterminant la séparation de la glycérine et de l'acide phosphorique.

Les phosphoglycérates sont généralement solubles dans l'eau, mais peu ou point solubles dans l'alcool. Leur dissolution se décompose à la température de l'ébullition, surtout en présence d'un excès de base; il se sépare des phosphates, et l'eau retient en dissolution de la glycérine, qu'on peut facilement en extraire, en évaporant à sec et reprenant le résidu par l'alcool.

La composition de l'acide phosphoglycérique est représentée par la formule



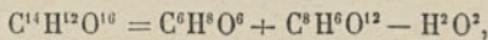
celle des phosphoglycérates par



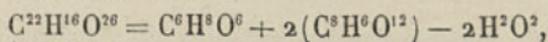
M. Gobley a signalé l'existence de l'acide phosphoglycérique dans le jaune d'œuf et dans la matière cérébrale.

#### ACIDES TARTROGLYCÉRIQUES.

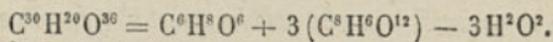
On connaît plusieurs combinaisons d'acide tartrique et de glycérine. Ces produits, qui sont désignés sous les noms d'*acides tartroglycérique*, *ditartroglycérique* et *tritartroglycérique*, sont représentés par les formules suivantes :



Acide tartroglycérique.



Acide ditartroglycérique.

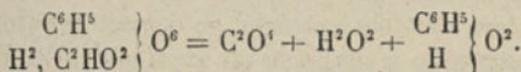


Acide tritartroglycérique.

## Éthers neutres de la glycérine.

### MONOFORMINE.

§ 728. Suivant MM. Tollens et Henninger, la glycérine chauffée à 190 degrés avec de l'acide oxalique engendre un éther monoformique qui se dédouble ultérieurement en eau, acide carbonique et alcool allylique, ainsi que l'exprime l'équation



L'acide oxalique intervient-il en excès, il se produit une réduction plus avancée; dans ce cas il se forme du propylène et du diallyle.

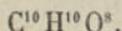
### ACÉTINES.

§ 729. L'acide acétique forme avec la glycérine trois combinaisons neutres, que nous désignerons sous les noms de *monoacétine*, *diacétine*, *triacétine*.

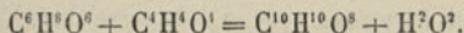
La *monoacétine* s'obtient en chauffant à 100 degrés pendant plusieurs jours un mélange de glycérine et d'acide acétique cristallisable.

C'est un liquide neutre, d'une odeur légèrement éthérée; sa densité est égale à 1,20. Elle est peu soluble dans l'eau. Traitée par l'alcool et l'acide chlorhydrique, elle fournit de la glycérine et de l'éther acétique.

La composition de la monoacétine est exprimée par la formule



Sa formation s'explique au moyen de l'équation



La *diacétine* s'obtient en chauffant l'acide acétique cristallisable avec un excès de glycérine à 200 degrés pendant quelques heures.

La diacétine est un liquide neutre, d'une odeur éthérée et d'une saveur piquante. Elle se dissout en forte proportion dans l'éther et la benzine. Elle possède une densité de 1,184 à la température de 16 degrés; elle bout à la température de 280 degrés.

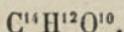
Refroidie à  $-40^{\circ}$ , elle prend une consistance analogue à celle de l'huile d'olive au moment de se figer.

Traitée par l'acide chlorhydrique et l'alcool, la diacétine forme, même à froid, de la glycérine et de l'éther acétique.

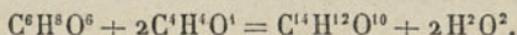
La baryte caustique décompose la diacétine en régénérant la glycérine avec formation d'acétate de baryte.

Cette matière s'acidifie lentement au contact de l'atmosphère.

La composition de la diacétine est exprimée par la formule



Sa production s'explique au moyen de l'équation



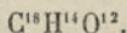
La triacétine s'obtient en chauffant la diacétine à 250 degrés, pendant plusieurs heures, avec 15 à 20 fois son poids d'acide acétique cristallisable.

C'est un liquide neutre, odorant, d'une saveur piquante et amère, volatil sans décomposition, insoluble dans l'eau, fort soluble dans l'alcool même étendu.

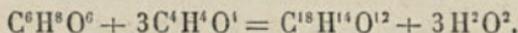
La densité de la triacétine est égale à 1,174 à 8 degrés.

Traitée à froid par l'alcool et l'acide chlorhydrique, la triacétine régénère de la glycérine avec formation d'éther acétique.

La composition de la triacétine est représentée par la formule



Sa production s'explique au moyen de l'équation



On a signalé la présence de la triacétine dans l'huile de foie de morue, ainsi que dans celle de l'*Evonimus europæus*.

## BUTYRINES.

§ 730. L'acide butyrique forme, de même que son homologue l'acide acétique, trois combinaisons définies par sa réaction sur la glycérine. Ces composés s'obtiennent par des procédés analogues. Ils possèdent les propriétés suivantes :

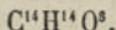
La *monobutyryne* est un liquide incolore, neutre, huileux, odorant, d'une saveur aromatique et amère, s'acidifiant facilement au contact de l'air. Sa densité est de 1,088 à 17 degrés.

Refroidie à  $-40^{\circ}$ , elle conserve la même fluidité qu'à la température ordinaire.

La baryte et la chaux la décomposent rapidement en présence de l'eau, en régénérant de la glycérine et formant des butyrates.

Traitée par l'alcool et l'acide chlorhydrique, elle se change, même à froid, en éther butyrique et glycérine.

La composition de la monobutyryne est exprimée par la formule



La *dibutyryne* est une huile neutre, odorante, qui se mêle facilement à l'alcool et à l'éther. Ce produit s'acidifie promptement à l'air, ainsi que le précédent, en répandant l'odeur fétide de l'acide butyrique.

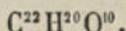
La densité de la dibutyryne est égale à 1,082 à 17 degrés.

Soumise à l'action de la chaleur, elle se volatilise vers  $320$  degrés sans altération sensible.

Refroidie à  $-40^{\circ}$ , elle demeure liquide, mais sa fluidité diminue.

Comme la monobutyryne, elle est promptement saponifiée par la baryte et par la chaux ; comme cette dernière, elle se décompose promptement par un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool, en régénérant de la glycérine avec formation d'éther butyrique.

La composition de la dibutyryne est exprimée par la formule

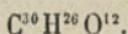


La *tributyryne* est un liquide neutre, huileux, d'une odeur

analogue à celle des composés précédents, d'un goût piquant, puis amer. Elle est fort soluble dans l'alcool et dans l'éther, mais complètement insoluble dans l'eau.

La densité de la tributyrine est égale à 1,056 à + 8°. Sous l'influence de la baryte et du mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool, la tributyrine se comporte à la manière des composés précédents.

Sa composition est exprimée par la formule

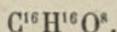


### VALÉRINES.

§ 731. L'acide valérique forme, par sa réaction sur la glycérine, trois combinaisons qui correspondent aux précédentes.

La *monovalérine* est un liquide incolore, neutre, huileux, odorant, d'une densité de 1,100, se décomposant, en présence de l'acide chlorhydrique et de l'alcool, en glycérine et éther valérique, et se changeant lentement en valéramide par l'action de l'ammoniaque.

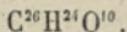
Sa composition est exprimée par la formule



La *divalérine* est un liquide incolore, huileux, d'une odeur désagréable, d'une saveur amère et aromatique. Sa densité est de 1,059 à 16 degrés. Refroidie à - 40°, elle se fige tout en demeurant transparente et demi-molle.

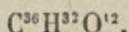
Sous l'influence de la baryte, du mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool et de l'ammoniaque, la divalérine se comporte comme le composé précédent.

Sa composition est exprimée par la formule



La *trivalérine* est un liquide neutre, huileux, doué d'une odeur faible et désagréable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; son contact avec les réactifs fournit des produits identiques à ceux que donnent les deux autres valérines.

Sa composition est exprimée par la formule



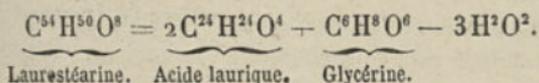
M. Chevreul a retiré des huiles de dauphin une substance huileuse qu'il a désignée sous le nom de *phocénine*, et qui paraît identique aux valérines artificielles.

#### LAUROSTÉARINE.

§ 732. On rencontre dans les baies de laurier une matière grasse solide, découverte par M. Marsson, et désignée par lui sous le nom de *laurostéarine*.

Ce glycéride possède, à l'état de pureté, les propriétés suivantes : il est solide, blanc, brillant, léger, cristallisable en aiguilles déliées qui se groupent souvent en étoiles et présentent un éclat soyeux. Peu soluble dans l'alcool froid, il se dissout avec facilité dans ce véhicule lorsqu'il est bouillant et s'en dépose presque en entier par le refroidissement. Il est également soluble dans l'éther, d'où il se sépare sous forme de cristaux par l'évaporation spontanée.

La laurostéarine fond vers 45 degrés. Sa composition est représentée par la formule

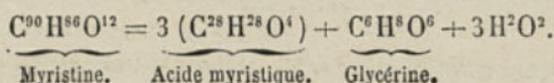


#### MYRISTINE.

§ 733. Le beurre de muscade renferme divers glycérides dont l'un, solide et cristallisable, a reçu le nom de *myristine*. On le sépare des composés huileux qui l'accompagnent en traitant la matière grasse brute par l'alcool ou l'éther, qui dissolvent de préférence la matière huileuse; il suffit alors de presser le résidu solide entre des doubles de papier buvard et de lui faire subir plusieurs cristallisations pour obtenir un produit pur.

La myristine cristallise en aiguilles douées d'un éclat soyeux. L'éther bouillant la dissout en toutes proportions; elle est moins soluble dans l'alcool. Elle fond à 31 degrés.

Sa composition peut s'exprimer à l'aide de la formule

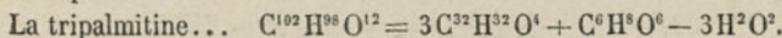
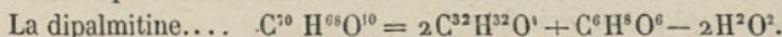
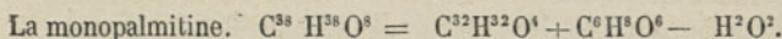


## PALMITINES.

§ 734. L'huile de palme est principalement formée par une matière neutre fusible à 50 degrés, que les alcalis dédoublent, sous l'influence de l'eau, en acide palmitique et en glycérine. Cette substance est mêlée dans l'huile de palme avec un ferment qui en opère lentement la saponification à la température ordinaire.

M. Berthelot est parvenu à reproduire artificiellement la palmitine et à démontrer l'identité de ce produit avec la palmitine naturelle.

L'acide palmitique forme, à la manière des acides précédents, trois combinaisons définies, en réagissant sur la glycérine. Ce sont :



## MARGARINES.

§ 735. Étudiée par M. Chevreul, cette substance se rencontre dans un grand nombre de matières grasses de nature animale et d'huiles végétales, sous la forme d'une substance cristallisable et fusible à une basse température. Elle est le plus souvent accompagnée par de l'oléine ou de la stéarine, et dans certains cas par ces deux substances; aussi la préparation de la margarine pure présente-t-elle des difficultés presque insurmontables.

S'agit-il d'extraire la margarine de l'huile d'olive, on la refroidit à une température voisine de zéro, puis on soumet la matière solide qui s'est séparée à l'action de la presse dans des papiers

absorbants pour en isoler la majeure partie de l'oléine. On fait fondre de nouveau la matière exprimée, puis on la refroidit lentement, afin de déterminer la séparation d'une nouvelle portion de matière cristalline qu'on soumet à l'expression comme précédemment. Après avoir répété suffisamment ces fusions et ces refroidissements successifs, on dissout le résidu jusqu'à complète saturation dans un mélange bouillant d'alcool et d'éther. On obtient finalement un produit fusible à 49 degrés, qui se transforme complètement par la saponification en acide margarique et glycérine.

On obtiendrait la margarine d'une graisse animale, telle que la graisse humaine ou la graisse d'oie, qui renferment les mêmes principes que l'huile d'olive, en employant une méthode entièrement analogue à celle que nous venons d'indiquer.

§ 736. Ainsi préparée, la margarine se sépare de ses dissolutions alcooliques sous la forme d'aiguilles incolores. Dans son grand travail sur la synthèse des corps gras, M. Berthelot l'a reproduite artificiellement en faisant agir pendant longtemps, dans des tubes scellés à la lampe et à des températures convenablement élevées, des mélanges d'acide margarique et de glycérine; il a ainsi obtenu deux composés distincts qu'il désigne sous les noms de *monomargarine* et de *trimargarine*. La première de ces combinaisons résulte de l'action réciproque d'une molécule d'acide margarique et d'une molécule de glycérine avec séparation d'une molécule d'eau; la seconde résulte de l'action de 3 molécules d'acide margarique et d'une molécule de glycérine avec séparation de 3 molécules d'eau.

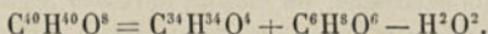
La *monomargarine* s'obtient soit en chauffant, pendant tout un jour, un mélange d'acide margarique et de glycérine à 200 degrés, soit en le chauffant seulement à 100 degrés, mais en prolongeant le contact pendant plusieurs jours. Au bout de ce temps, on traite le produit de la réaction par la chaux et l'éther; la chaux s'empare de l'acide inaltéré, tandis que l'éther dissout la matière grasse neutre qui s'est formée.

La *monomargarine* est blanche, entièrement neutre aux réactifs colorés, peu soluble dans l'alcool froid, duquel elle se sépare sous la forme de prismes plats et courts, biréfringents, souvent

groupés autour d'un centre commun. Elle fond à 56 degrés et se solidifie à 49.

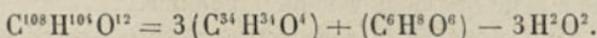
L'oxyde de plomb la décompose à l'aide de la chaleur, en régénérant de l'acide margarique et de la glycérine.

La composition de la monomargarine est représentée par la formule



La *trimargarine* paraît se former en chauffant à 270 degrés, pendant quelques heures, un mélange de monomargarine et d'acide margarique en excès. Ce composé fond à 53 degrés. L'oxyde de plomb le décompose par ébullition avec de l'eau en régénérant de l'acide margarique et de la glycérine.

Sa composition est exprimée par la formule



#### STÉARINES.

§ 737. On rencontre dans un grand nombre de matières grasses appartenant soit au règne animal, soit au règne végétal, un produit qu'on désigne sous le nom de *stéarine*; c'est surtout au suif de bœuf ou de mouton qu'on a recours pour la préparation de cette substance.

Pour préparer la stéarine, on prend le suif, matière solide, fusible à une température peu élevée, dans lequel se rencontre en outre de la margarine et de l'oléine. On le dissout d'abord dans l'éther, qui s'empare de l'oléine, et le résidu solide de stéarine mêlé des deux autres substances est dissous à chaud dans l'alcool. L'alcool s'empare de l'oléine, de la margarine, et aussi d'un peu de stéarine. Par ces dissolutions on purifie la stéarine, mais on ne l'obtient pas exempte de toute matière étrangère, car la stéarine, l'oléine et la margarine ont des propriétés qui les rapprochent tellement, qu'il est impossible de les séparer d'une manière complète.

Fondue, puis abandonnée au refroidissement, la stéarine se prend en une masse solide qui diffère du suif en ce qu'elle a une assez grande tendance à la cristallisation et en ce qu'elle est un

peu cassante comme la cire. La stéarine est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à chaud, mais non à froid. Le véritable dissolvant de cette substance est l'éther.

La stéarine cristallise en paillettes nacrées dépourvues de saveur et qui se laissent facilement réduire en poudre. On peut la distiller sans décomposition dans le vide barométrique; à l'air, elle se décompose sans noircir en donnant de l'acroléine, des hydrocarbures et de l'acide stéarique.

Suivant M. Duffy, le point de fusion du même échantillon de stéarine présenterait des variations fort remarquables qui conduisent à admettre pour ce corps autant de modifications physiques. Ce chimiste a reconnu trois modifications distinctes qui fondent aux températures de 63, 66 et 69 degrés.

Il existe, en outre, de légères différences entre les densités de ces trois modifications.

§ 738. M. Berthelot a reproduit artificiellement la stéarine par l'union directe de ses parties constituantes, en opérant dans des tubes scellés à la lampe et en faisant intervenir une température plus ou moins élevée. Il a ainsi obtenu la monostéarine, la distéarine et la tristéarine. Cette dernière est identique avec la stéarine naturelle.

La *monostéarine* s'obtient en chauffant à 200 degrés pendant trente-six heures, en vases clos, parties égales de glycérine et d'acide stéarique. Le résidu, traité par un mélange d'éther et de chaux éteinte, cède à cette dernière l'acide stéarique qui n'a pas réagi, tandis que l'éther dissout la matière grasse neutre qui s'est formée. Il suffit de soumettre ce liquide à l'évaporation pour obtenir la monostéarine à l'état de pureté.

Ce produit fond à 61 degrés et se solidifie à 60 degrés, en formant une masse dure et cassante analogue à la cire.

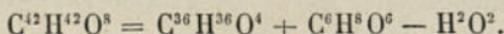
La monostéarine distille sans s'altérer dans le vide barométrique. Distillée au contact de l'air, elle se décompose avec production d'acide stéarique et d'acroléine. Chauffée sur une lame de platine, elle commence à se volatiliser, jaunit, puis prend feu et brûle avec une flamme blanche très-éclairante, en laissant un charbon qui brûle aisément et sans résidu.

L'oxyde de plomb la saponifie complètement en quelques heures

avec le concours de l'eau, en régénérant l'acide stéarique et la glycérine.

Maintenue pendant quelques jours à 100 degrés dans un tube clos avec de l'acide chlorhydrique, la monostéarine se dédouble en acide stéarique et en glycérine.

La composition de la monostéarine est exprimée par la formule



La *distéarine* s'obtient :

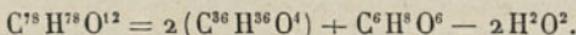
1° En chauffant ce mélange à 275 degrés pendant sept heures ;

2° En chauffant à 260 degrés pendant trois heures 1 partie de monostéarine et 3 parties d'acide stéarique ;

3° Enfin en chauffant à 200 degrés pendant vingt-quatre heures la stéarine naturelle avec un excès de glycérine.

Quelle que soit la méthode employée pour sa préparation, c'est une matière neutre, blanche, cristallisant sous le microscope en lamelles obliques, aplaties, biréfringentes. Elle fond à 58 degrés, et se solidifie à 55 degrés en une masse dure et cassante, semblable à de la cire. Distillée au contact de l'air, elle se décompose en donnant de l'acide stéarique et de l'acroléine.

Sa composition est exprimée par la formule

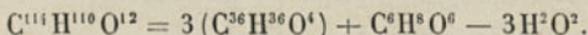


La *tristéarine* s'obtient en chauffant la monostéarine à 270 degrés pendant trois heures avec 15 ou 20 fois son poids d'acide stéarique. On sépare ce composé de l'excès d'acide stéarique en traitant le résidu par la chaux éteinte et l'éther.

M. Berthelot s'est assuré, par des expériences multipliées, de l'identité complète de cette substance avec la stéarine naturelle.

Une dissolution éthérée de stéarine agitée avec une solution alcoolique de potasse, employée en proportion insuffisante pour la saponifier, se dédouble, suivant une observation très-intéressante de M. Bouis, en éther stéarique et en glycérine.

La composition de la stéarine est exprimée par la formule



## OLÉINES.

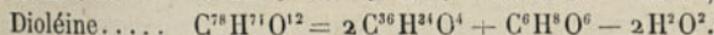
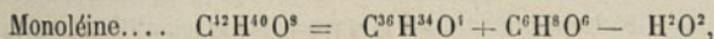
§ 739. On rencontre dans les huiles grasses, à côté de la margarine, une substance liquide qui s'y trouve quelquefois en quantité considérable.

On a proposé diverses méthodes pour l'extraction de cette substance; mais aucune d'elles ne permet de l'obtenir à l'état de pureté. Ce composé jouissant, en effet, de la propriété de dissoudre la margarine, on ne parvient à l'en séparer qu'incomplètement par le froid; et comme, bien que l'alcool et les liquides analogues dissolvent l'oléine en plus forte proportion que la margarine, ils dissolvent néanmoins une certaine proportion de cette substance, on ne saurait parvenir à l'isoler par l'action des dissolvants.

L'oléine se saponifiant très-difficilement à froid par les lessives alcalines concentrées, tandis que la margarine et la stéarine se saponifient facilement dans ces circonstances, on peut, en agitant les huiles ou les graisses avec une dissolution concentrée de potasse ou de soude caustique, séparer l'oléine, mais non entièrement débarrassée des principes qui l'accompagnent.

Comme on n'a pu se procurer encore de l'oléine pure, la composition de cette substance nous est inconnue; celle-ci fournissant néanmoins par la saponification de l'acide oléique et de la glycérine, on est en droit de supposer qu'elle possède une constitution analogue à celle des autres glycérides, et que, comme eux, elle doit provenir de l'action de l'acide oléique sur la glycérine avec élimination d'un certain nombre d'équivalents d'eau. Ce qu'il y a de certain, c'est que M. Berthelot, en faisant réagir en vase clos un mélange d'acide oléique et de glycérine, s'est procuré deux substances bien définies, qu'il désigne sous les noms de *monoléine* et *dioléine*, qui présentent la plus exacte ressemblance avec l'oléine naturelle, et qui offrent comme elle cette résistance remarquable à la saponification.

La composition de ces corps est exprimée par les formules



L'oléine naturelle et les oléines artificielles se décomposent à la distillation sèche, en fournissant, outre des produits gazeux, des hydrocarbures liquides, de l'acide sébacique et de l'acroléine.

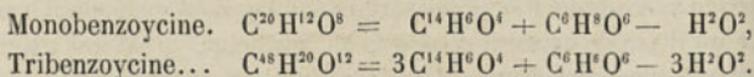
L'acide sulfurique, au maximum de concentration, la dédouble en acides sulfoléique et sulfoglycérique.

L'acide nitreux la transforme en une substance isomère qu'on désigne sous le nom d'*élaïdine*.

§ 740. Les huiles grasses siccatives renferment un glycéride liquide comme l'oléine, extrait de l'huile d'olive ou de l'huile d'amandes douces, mais qui en diffère complètement en ce qu'il jouit de la propriété de se résinifier rapidement au contact de l'air, et en ce qu'il demeure liquide lorsqu'on lui ajoute de l'acide hypoazotique. En outre, ces huiles siccatives fournissent par la saponification un acide entièrement différent de l'acide oléique, et qui, de même que le glycéride, tend à se résinifier avec la plus grande facilité. De là l'application de l'huile de lin et des différents produits analogues, soit dans la fabrication des vernis, soit dans la peinture à l'huile.

#### BENZOYCINES.

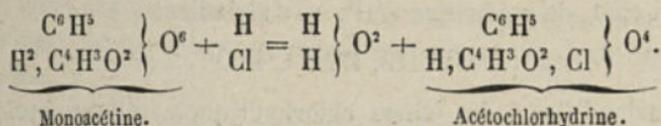
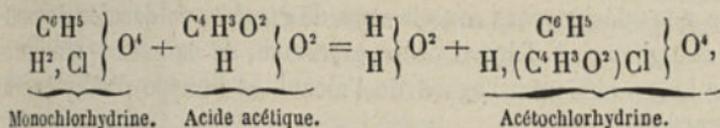
§ 741. M. Berthelot s'est assuré que l'acide benzoïque, par sa réaction sur la glycérine, donne naissance à des résultats entièrement semblables aux précédents. Il a obtenu de cette façon deux produits, l'un liquide, l'autre solide, et dont la composition est exprimée par les formules



#### GLYCÉRIDES MIXTES FORMÉS PAR LES OXACIDES ET LES HYDRACIDES.

§ 742. En faisant agir l'acide acétique sur la monochlorhydrine ou l'acide chlorhydrique sur la monoacétine, on obtient un éther mixte à radical d'oxacide et d'hydracide, l'*acétochlorhydrine*,

dont la génération s'explique facilement au moyen des équations suivantes :

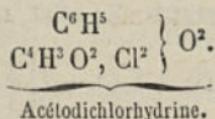


On pourrait également l'obtenir en traitant la glycérine par le chlorure d'acétyle, ou bien encore comme l'a fait M. Reboul, en chauffant pendant quelques heures en tubes scellés un mélange d'acide acétique et de glycide chlorhydrique.

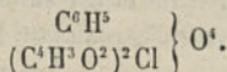
En remplaçant l'acide acétique par tout autre acide analogue (butyrique, valérique, benzoïque, etc.), on obtiendrait des composés semblables, savoir : la *butyrochlorhydrine*, la *valérochlorhydrine*, la *benzochlorhydrine*, qu'on pourrait également engendrer en faisant agir l'acide chlorhydrique sur les monobutyryne, valérine et benzoycine.

La substitution de l'acide bromhydrique à l'acide chlorhydrique fournirait des produits de composition analogue.

L'acide acétique et ses analogues, réagissant sur la dichlorhydrine, donneraient naissance à des composés de la forme



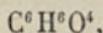
De même l'acide chlorhydrique, réagissant sur la diacétine et ses analogues, engendrerait des composés de la forme



§ 743. Si nous supposons, par la pensée, que la glycérine

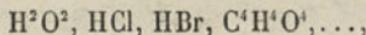


perde  $H^2O^2$ , elle engendrera nécessairement le composé

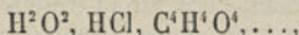


que nous désignerons sous le nom de *glycide*, ce dernier devant se comporter, à l'égard de la glycérine, de la même manière que le gaz oléfiant à l'égard de l'alcool, et l'oxyde d'éthylène à l'égard du glycol.

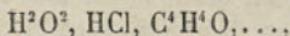
En effet, de même que  $C^4H^4$ , en s'assimilant



engendre l'alcool, les éthers chlorhydrique, acétique, etc.; de même que  $C^4H^4O^2$ , en s'unissant à

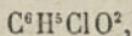


reproduit le glycol normal ainsi que les glycols monochlorhydrique et monoacétique, de même aussi,  $C^6H^6O^4$ , en s'assimilant

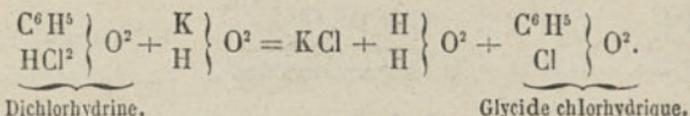


devra reproduire la glycérine ainsi que la monochlorhydrine et la monoacétine.

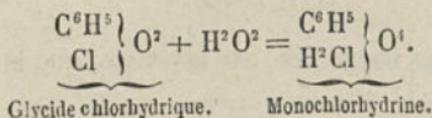
Or, si l'on n'a pu jusqu'à présent isoler le glycide, on a pu du moins se procurer son représentant, le glycide monochlorhydrique



en partant de la dichlorhydrine, ainsi qu'il résulte des belles recherches de M. Reboul. Il suffit pour cela de faire agir sur ce composé la potasse caustique. En effet, on a



Le glycide chlorhydrique peut être considéré comme un anhydride de la monochlorhydrine et par suite la régénérer en fixant  $H^2O^2$ , ainsi que le constate l'expérience. En effet, on a

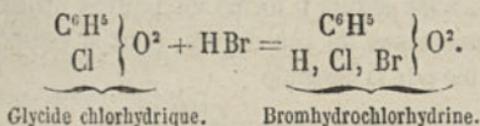
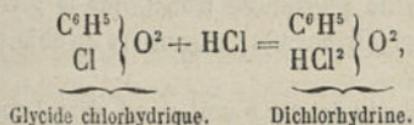


Le glycide chlorhydrique est un liquide incolore mobile dont l'odeur éthérée agréable rappelle celle du chloroforme. Sa densité est de 1,194 à 11 degrés. Il bout entre 118 et 119 degrés. Il brûle avec une flamme éclairante dont les bords sont frangés de vert. Sensiblement insoluble dans l'eau, il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther.

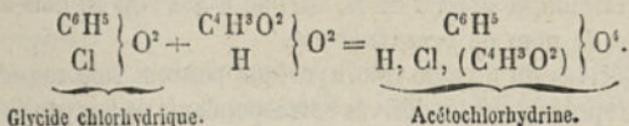
Les réactions de ce corps sont d'une netteté parfaite et le caractérisent comme éther chlorhydrique d'un anhydride de la glycérine.

Nous venons de voir qu'en s'assimilant les éléments de l'eau il reproduisait la monochlorhydrine. Pour opérer cette transformation, il suffit de maintenir le glycide chlorhydrique mélangé de la moitié de son volume d'eau, pendant environ trente heures, à la température de 100 degrés, dans des tubes scellés à la lampe.

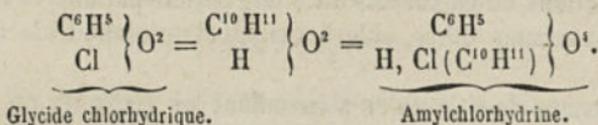
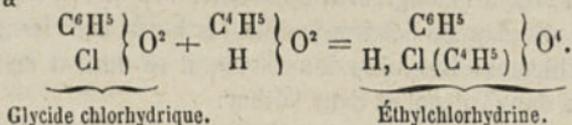
Le glycide chlorhydrique s'unit aux hydracides en donnant naissance soit à de la dichlorhydrine, soit à des chlorhydrines mixtes renfermant à la fois du chlore et du brome, du chlore et de l'iode :



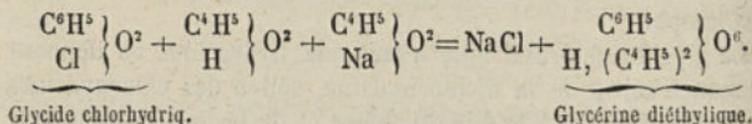
Il s'unit encore aux oxacides dans les mêmes conditions qu'aux hydracides et à l'eau, en donnant naissance à des éthers mixtes qu'on peut considérer comme dérivant de la glycérine par l'intervention d'une molécule d'un oxacide et d'une molécule d'un hydracide. C'est ainsi qu'avec l'acide acétique on obtient l'acétochlorhydrine, ainsi que l'exprime l'équation



Il se combine de même directement aux alcools et reproduit des glycérides renfermant des radicaux alcooliques. C'est ainsi qu'on a

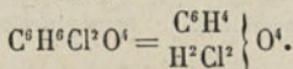


En mettant le glycide chlorhydrique en présence d'un mélange d'alcool et d'alcool sodé, on obtient des glycérides dialcooliques : c'est ainsi qu'on a

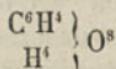


Le perchlorure de phosphore transforme le glycide chlorhydrique en trichlorhydrine et le perbromure en chlorhydrodibromhydrine.

Le glycide chlorhydrique s'unit aussi directement à l'acide hypochloreux, avec lequel il forme un liquide dense, épais, décomposable au-dessus de 100 degrés, dont la composition peut être représentée par la formule



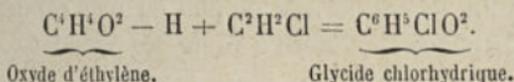
Ce produit peut être considéré comme la dichlorhydrine d'un alcool tétratmique



qu'il est facile d'en faire dériver par la saponification. Cet alcool tétratmique a reçu de M. Carius, à qui l'on en doit la découverte, le nom de *propylphycite*.

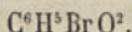
Les dérivés du glycide chlorhydrique peuvent être considérés comme représentant les dérivés correspondants de l'oxyde d'éthy-

lène dans lequel un équivalent d'hydrogène serait remplacé par un équivalent de méthyle chloré. En effet, on a



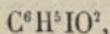
La constitution du glycide chlorhydrique nous permet de déduire celle du glycide normal, et, par suite, celle de ses éthers alcooliques.

§ 744. On connaît un *glycide bromhydrique*



C'est un liquide incolore, très-dense, qui bout entre 138 et 140 degrés. Ses réactions sont entièrement semblables à celles que nous avons signalées à l'égard du glycide chlorhydrique. Ce composé, qu'on obtient accessoirement dans la préparation de la dibromhydrine, avait reçu de M. Berthelot le nom d'*épi-bromhydrine*.

On connaît pareillement un *glycide iodhydrique*



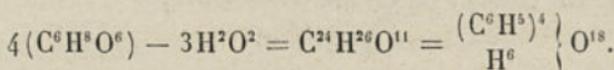
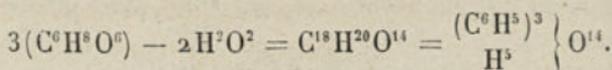
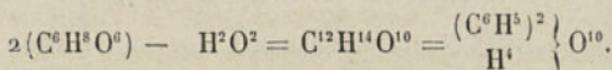
qu'on obtient par double décomposition, en faisant agir en vase clos le glycide chlorhydrique sur l'iodure de potassium. C'est un liquide incolore et mobile, dont l'odeur étherée est légèrement alliécée. Sa densité est de 2,03 à 13 degrés. Il bout à 167 degrés. Insoluble dans l'eau, il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther.

§ 745. De même que la molécule de glycol, en se *bi, tri...* condensant avec perte successive de  $H^2O^2$ ,  $2H^2O^2$ , donne naissance à des composés désignés sous le nom d'*alcools polyéthyléniques*, composés qui se forment également par la condensation successive de l'oxyde d'éthylène avec fixation de  $H^2O^2$ ; de même aussi la molécule de la glycérine, en se *bi, tri...* condensant avec élimination successive de  $H^2O^2$ ,  $2H^2O^2$ , engendre des composés analogues auxquels on donne le nom d'*alcools polyglycériques*.

Ces produits s'obtiendraient, sans nul doute, facilement à l'aide du glycide, si on parvenait à l'isoler, par des moyens ana-

logues à ceux qui permettent d'opérer la transformation de l'oxyde d'éthylène en alcools polyéthyléniques.

La formation de ces dérivés de plus en plus condensés de la glycérine s'explique facilement à l'aide des équations



.....

Ces alcools condensés, qu'on rencontre dans les derniers produits de la distillation de la glycérine opérée à une température d'environ 300 degrés, s'obtiennent, suivant MM. Reboul et Lourenço, qui en ont fait une étude approfondie en maintenant pendant plusieurs heures, à la température de 100 degrés, un mélange de glycérine et de chlorhydrine et distillant ensuite jusqu'à ce que la température atteigne 275 degrés. Le liquide épais qui reste dans la cornue, étant soumis à des distillations fractionnées dans le vide, permet de séparer des alcools polyglycériques de plus en plus condensés.

La *diglycérine* est un liquide visqueux, peu soluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

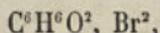
Cette substance, en perdant  $\text{H}^2\text{O}^2$ , se change en un produit polymère du glycide non encore isolé et que nous désignerons sous le nom de *diglycide*. C'est un liquide incolore, d'apparence huileuse, soluble dans l'alcool et dans l'eau. Il bout entre 245 et 255 degrés.

La *triglycérine* est un liquide encore plus visqueux que le précédent. Soumis à des distillations répétées, il perd  $\text{H}^2\text{O}^2$  et se change en un nouveau polymère du glycide, le *triglycide*, qui bout à une température assez élevée.

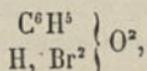
Quant aux alcools polyglycériques, qui présentent un état de condensation supérieure aux précédents, ils n'ont pas été étudiés.

§ 746. La glycérine et l'alcool allylique se touchent par un grand nombre de points. De même que de la glycérine on peut passer à l'alcool allylique, de même de l'alcool allylique on peut revenir à la glycérine.

En effet si, à l'alcool allylique, qu'il faut avoir soin de refroidir, on ajoute du brome goutte à goutte, il ne se dégage pas trace d'acide bromhydrique, et l'on obtient le composé



qui n'est autre que la dibromhydrine



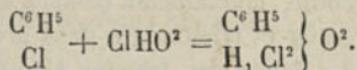
laquelle, sous l'influence de la potasse, régénère la glycérine.

D'une autre part, nous avons vu (§ 363) que la glycérine, chauffée avec de l'acide oxalique, engendre, suivant MM. Tollens et Henninger, de la *monoformine*, laquelle se dédouble en eau, acide carbonique et alcool allylique.

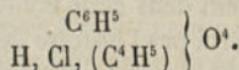
Nous avons vu que l'alcool allylique, en s'assimilant 1 molécule d'acide hypochloreux, se changeait en monochlorhydrine.

Le chlorure d'allyle se combine pareillement à l'acide hypochloreux avec beaucoup d'énergie, donnant ainsi naissance à la dichlorhydrine glycérique.

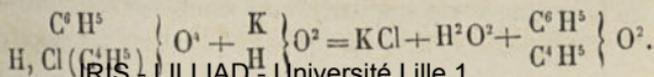
En effet, on a



L'éther éthylallylique s'unit directement à l'acide hypochloreux à la manière de l'alcool allylique, et produit une *monochloroéthylène chlorhydrique*

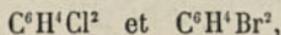


Traité par une solution concentrée de potasse caustique, ce produit se convertit en éthylglycide, ainsi que l'exprime l'équation

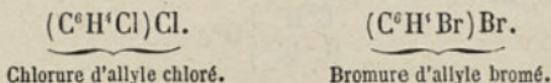


Chauffée avec l'iodure de phosphore, la glycérine donne encore de l'iodure d'allyle qui, traitée par l'oxalate d'argent, fournit de l'oxalate d'allyle, lequel, au contact de l'ammoniaque, se dédouble en oxamide et alcool allylique.

Les glycides chlorhydrique et bromhydrique traités, le premier par le chlorure, le second par le bromure de phosphore, se changent en *épichlorhydrine* et *épibromhydrine*



qu'il est rationnel de représenter de la manière suivante :



Et en effet, en réagissant sur le sulfocyanure de potassium, ces composés donnent naissance à des *sulfocyanates de chlorallyle* et de *bromallyle* qui ne sont autres que l'huile de moutarde normale, dans laquelle 1 molécule d'hydrogène est remplacée par 1 molécule de chlore ou de brome. Ces composés se solidifient au contact de l'ammoniaque en produisant de la *thiosinamine* bromée ou chlorée.

Ces faits, et beaucoup d'autres qu'il serait trop long d'énumérer ici, établissent, je crois, suffisamment les liens étroits qui existent entre l'alcool allylique et la glycérine. Le radical  $C^6H^4$ , qui leur est commun, fonctionnait comme élément monoatomique dans le premier et triatomique dans le second.

On doit à M. L. Henry des travaux pleins d'intérêt sur les dérivés allyliques et glycériques, ainsi que sur les relations intimes qui existent entre les composés de ces deux séries, que pourront consulter avec profit les personnes qui voudraient pénétrer plus profondément dans cette étude.

§ 747. Je ne terminerai pas l'histoire des corps gras sans vous dire quelques mots d'un produit particulier, encore bien qu'il n'appartienne plus à la classe des glycérides, en raison de ses applications dans l'éclairage. C'est le composé qu'on désigne sous le nom de *cétine*.

## CÉTINE.

§ 748. Tous les corps gras naturels ne sont pas formés par des combinaisons glycériques. En effet, on rencontre dans les cavités de la tête d'un grand nombre de cétacés une substance blanche, cristalline, connue sous le nom de *blanc de baleine* ou de *sperma ceti*, qui renferme une grande quantité d'un principe cristallisable, désigné sous le nom de *cétine*.

On peut facilement isoler ce dernier en traitant le blanc de baleine brut par l'alcool, afin d'enlever les matières huileuses. On fait ensuite cristalliser le résidu dans l'alcool absolu et bouillant, d'où il se dépose par le refroidissement en paillettes na-  
cées, fusibles à 49 degrés.

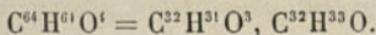
L'alcool à 82 centièmes en dissout environ 2,5 pour 100 à la température de l'ébullition. L'alcool absolu, l'éther, l'essence de térébenthine et les huiles grasses en dissolvent de plus fortes proportions.

Lorsqu'on soumet la cétine à la distillation à l'abri du contact de l'air, elle passe entièrement inaltérée à la température de 360 degrés. Au contact de ce fluide, la décomposition de la cétine est complète; il y a formation d'acide éthalique et de cétène.

Les alcalis dédoublent la cétine en acide éthalique et en éthal, avec le concours de l'eau. Nous avons mis à profit cette propriété (§ 354) pour la préparation de ce produit. Les acides donnent naissance à des résultats semblables sous l'influence de la chaleur.

L'acide azotique attaque lentement la cétine à l'aide de la chaleur, avec dégagement de vapeurs nitreuses. Il se produit dans cette circonstance les mêmes acides que ceux qu'on obtient avec le suif, l'huile d'olive et les différents corps gras.

La composition de la cétine est représentée par la formule



Cette substance est donc un véritable éther composé, l'éthale cétylique.

## APPENDICE AUX CORPS GRAS.

§ 749. Après vous avoir exposé les propriétés générales des substances grasses et fait comprendre le mécanisme de leur constitution, je ne saurais terminer ce Chapitre sans vous parler des applications dont elles sont susceptibles, ce que je ne ferai toutefois que d'une manière très-abrégée, cette étude rentrant dans le domaine de la Chimie appliquée.

**Fabrication des bougies.**

§ 750. On emploie depuis un certain nombre d'années à la fabrication des bougies le mélange d'acides margarique et stéarique, fourni par la saponification des corps gras neutres, à la place de la cire qui servait autrefois à cet usage.

Pour opérer cette saponification, on peut employer soit l'intervention des alcalis, soit celle des acides, soit enfin l'action de la chaleur en présence de l'eau.

Pendant longtemps le premier procédé a été exclusivement appliqué à l'extraction du mélange d'acides stéarique et margarique. A cet effet, on introduisait, dans des cuves en bois doublées de plomb, du suif avec environ son poids d'eau; puis on faisait arriver dans ce mélange de la vapeur, au moyen d'un serpentín disposé au fond de la cuve. Lorsque le suif est en pleine fusion, on verse dans la cuve un lait de chaux, en continuant de faire arriver le courant de vapeur. La température du mélange s'élevant graduellement, la combinaison des acides gras avec la chaux s'opère peu à peu. Pour l'accélérer et la rendre complète, on agite la masse. Le savon calcaire prend d'abord une consistance pâteuse, puis se sépare en petits grains qui deviennent durs et présentent une cassure grenue. Par le repos, le savon calcaire se sépare et abandonne de l'eau contenant de la glycérine. La proportion de chaux employée dans cette méthode s'élevait de 14 à 15 pour 100 du poids du suif.

Le savon calcaire étant broyé, puis traité par de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique marquant de 20 à 25 degrés B., il se forme du sulfate de chaux cristallin qui se précipite au fond de la cuve, tandis qu'à la surface nage une couche huileuse formée par le mélange des acides gras.

Dans cette saponification, qui s'opère à la pression ordinaire et à 100 degrés, on est obligé d'employer un excès de chaux, qui naturellement entraîne une augmentation correspondante d'acide sulfurique; aussi ce procédé est-il généralement abandonné et remplacé par le suivant, qu'on doit à M. de Milly.

L'opération se pratique dans des autoclaves en cuivre, sous une pression de 8 atmosphères et en n'employant que 2 à 3 pour 100 de chaux. Ces autoclaves, de 1 mètre de diamètre et de 5 à 6 mètres de hauteur, sont disposés verticalement et munis de manomètres ainsi que de soupapes de sûreté. Le mélange de suif, d'eau et de chaux, étant placé dans l'autoclave, est chauffé par de la vapeur venant d'un générateur à 9 atmosphères. L'opération est terminée dans l'espace de quelques heures. L'appareil renferme des acides gras libres, une petite quantité de savon calcaire et de l'eau contenant la glycérine. Au moyen d'un tuyau plongeant au fond de l'appareil et par la pression même de la vapeur, on vide la chaudière dans des cuves. L'eau chargée de glycérine étant écoulee, on décompose le savon calcaire au moyen d'eau acidulée par de l'acide sulfurique. Il est évident que par ce procédé on n'emploiera que 4 ou 6 pour 100 d'acide, au lieu de 30 pour 100, ce qui constitue une grande économie en chaux et en acide sulfurique.

On a tenté d'opérer la saponification dans les autoclaves, à l'aide de l'eau seule, mais il faut dans ce cas des pressions très-fortes et un temps très-long: aussi ce moyen n'est-il guère suivi.

Aujourd'hui on peut extraire ces acides gras d'une manière beaucoup plus économique, soit en combinant l'action des acides et la distillation, soit en faisant usage de la distillation seule dans un courant de vapeur d'eau surchauffée. Ces deux derniers cas présentent cet avantage qu'on peut employer les graisses les plus communes, telles que celles des abattoirs, les épiluchures de suif, les eaux de lavage des vaisselles et les graisses extraites

des eaux provenant du lavage des laines, substances qu'on ne pourrait traiter par la première méthode.

La saponification par l'acide sulfurique, qui depuis quelques années a pris un grand développement, s'est d'abord pratiquée en traitant les matières grasses par 35 pour 100 d'acide sulfurique à 66 degrés et en laissant la réaction s'opérer pendant vingt-quatre heures, à la température de 90 degrés environ. On a successivement diminué la quantité d'acide en élevant proportionnellement la température. Aujourd'hui on emploie généralement 4 pour 100 d'acide sulfurique, chauffé à 100 degrés, qu'on fait couler dans les matières grasses maintenues à 115 ou 120 degrés. Après dix minutes d'agitation, on fait bouillir le mélange dans l'eau pendant deux heures.

Ce dernier devient noir, par suite de la production de goudron formé aux dépens de l'oléine et de la glycérine sous l'influence de l'acide sulfurique. Les matières sont lavées à plusieurs reprises à l'eau bouillante qui s'empare de l'acide sulfurique; mais elles ne peuvent servir à la fabrication de la bougie stéarique qu'après avoir été distillées. Par cette opération, les acides gras se séparent parfaitement blancs, tandis que le goudron reste dans les alambics. Anciennement on produisait 20 ou 25 pour 100 de goudron; par les procédés suivis maintenant, la perte de matière grasse s'élève à 2 pour 100 environ. La distillation s'opère à l'aide de la vapeur d'eau surchauffée à 240 degrés; à une température plus élevée les produits distillés sont colorés. Dans cette opération, il se produit toujours une petite quantité d'une huile volatile renfermant des hydrocarbures qui présentent une analogie très-grande avec ceux des pétroles et dont je vous ai dit quelques mots § 167.

§ 751. Quelle que soit la méthode qu'on ait employée, le mélange d'acides gras est soumis à l'action de la presse, afin d'en séparer la majeure partie de l'acide oléique. Ce dernier est recueilli dans une cuve, où par un abaissement de température on obtient des dépôts de matière solide qui sont ajoutés aux acides gras provenant d'une autre fabrication.

La pression à froid étant terminée, on procède à une deuxième pression, qui se fait cette fois à chaud dans une presse hydrau-

lique horizontale, munie de plaques en fer forgé qu'on chauffe au moyen de la vapeur. Cette deuxième pression détermine l'écoulement d'une nouvelle quantité d'acide oléique.

Les tourteaux blancs qui résultent de cette seconde pression sont un mélange d'acide stéarique et d'acide margarique; on les porte dans une cuve de bois blanc munie à son fond d'un serpent de plomb. On leur fait subir alors un premier lavage avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique, puis un deuxième lavage à l'eau douce, à laquelle on ajoute des blancs d'œufs battus; on porte enfin lentement la masse à la température de l'ébullition.

L'albumine en se coagulant entraîne mécaniquement toutes les impuretés que le corps gras pouvait tenir en suspension; on obtient alors une matière incolore et limpide, qui se trouve dans un état de pureté suffisant pour être employée directement à la fabrication des bougies.

A cet effet, le mélange d'acides margarique et stéarique est versé à l'état liquide dans des moules cylindriques terminés à l'une de leurs extrémités par une sorte de cuvette et à l'autre par une partie conique. L'axe de ce moule est formé par une mèche de coton tressée, imprégnée d'une dissolution d'acide borique qui, en faisant incliner la mèche, facilite tout à la fois la combustion et réduit les cendres à un très-petit volume en les vitrifiant.

Le moulage des acides gras présente d'assez grandes difficultés. Pour réussir, il faut faire fondre complètement la matière et laisser la température s'abaisser graduellement en remuant le corps gras, afin de troubler sa cristallisation. Quand il présente la consistance d'une pâte liquide, on le fait couler dans les moules, qui ont été portés à une température voisine de celle du point de fusion de la matière grasse. Les acides gras, passant rapidement de l'état liquide à l'état solide, ne cristallisent point et se moulent exactement sur la paroi interne du moule en présentant une surface parfaitement lisse.

Les bougies moulées sont exposées à l'action de la lumière qui les blanchit, puis elles sont rognées et polies à l'aide de brosses mécaniques.

**Savons.**

§ 782. Les savons, que connaissaient les anciens, ainsi que l'attestent les écrits de Pline, sont de véritables sels résultant de l'union des acides gras avec les divers oxydes métalliques.

La fabrication de ces produits est en effet très-ancienne. Elle était connue des Gaulois qui les préparaient avec du suif et des cendres de plantes. Les Romains employaient le savon comme cosmétique et possédaient des savonneries, ainsi que le prouvent les restes trouvés dans les ruines de Pompéi. Dans le VIII<sup>e</sup> siècle de nombreuses savonneries existaient en Espagne et en Italie. Cette industrie fut introduite en France vers la fin du XII<sup>e</sup> siècle et le commencement du XIII<sup>e</sup>, et Marseille, où elle se concentra, conquit rapidement une grande renommée pour la fabrication de ses produits.

Les savons à base de potasse, de soude et d'ammoniaque possèdent seuls la propriété de se dissoudre dans l'eau; les autres sont insolubles dans ce liquide et peuvent s'obtenir par la méthode des doubles décompositions. Les savons de potasse et de soude sont, en outre, solubles dans l'alcool et l'éther; les autres, sauf quelques rares exceptions, ne s'y dissolvent pas. Les premiers, en raison de leur solubilité, sont les seuls dont on fasse usage dans les arts. Leur consistance est d'autant plus grande, que le point de fusion de la matière grasse qui entre dans leur composition est plus élevé; de plus, l'expérience nous apprend qu'avec une même matière grasse la soude forme des savons plus durs que la potasse.

Les savons durs, ou à base de soude, se préparent avec l'huile d'olive, le suif et diverses autres graisses. En France, on fait généralement usage d'huile d'olive; on emploie le suif, au contraire, en Angleterre, ainsi que dans le nord de l'Europe ou de l'Amérique, en raison de l'abondance de cette matière première.

Les savons mous s'obtiennent au moyen des huiles de graines, telles que celles de lin, de chènevis, de colza; on en prépare également avec l'axonge. Ces savons présentent une couleur d'un vert noirâtre, qu'on leur donne soit au moyen du sulfate de

cuire, ou de la dissolution sulfurique d'indigo, soit à l'aide d'un mélange de sulfate de fer, de noix de galle et de campêche; en général, les huiles siccatives donnent des savons plus mous que les huiles non siccatives.

Les savons durs sont employés aux opérations du savonnage. Les savons verts et noirs sont principalement utilisés pour le foulage et le dégraissage des étoffes de laine. Les savons de toilette se préparent de la même manière que les savons blancs, seulement on évite l'emploi d'un excès d'alcali; on ajoute, en outre, de petites quantités d'huiles essentielles qui servent à les aromatiser.

§ 733. La fabrication des savons comporte plusieurs opérations distinctes qui peuvent se résumer de la manière suivante :

- 1° La préparation des lessives;
- 2° L'empâtage des matières grasses;
- 3° La séparation de la pâte saponifiée des lessives faibles où elle a pris naissance : cette opération est connue sous le nom de *relargage*;
- 4° La cuite du savon.

On emploie deux qualités de soude : l'une caustique marquant de 33 à 36 degrés à l'alcalimètre de Decroizilles; l'autre, dite *soude salée*, est mélangée d'une forte proportion de sel marin.

La saponification s'opère en grand par deux procédés : le premier, dit à la *grande chaudière*, est celui dont on fait le plus communément usage; il est suivi dans toutes les grandes savonneries; il consiste à effectuer la saponification à chaud en faisant bouillir les matières grasses avec des lessives alcalines dans de grandes chaudières chauffées, soit à feu nu, soit par la vapeur.

On introduit dans ces dernières, remplies au quart environ, des lessives faibles que l'on porte à l'ébullition et dans lesquelles on fait arriver graduellement la matière grasse, en ayant soin d'agiter continuellement le mélange. On ajoute ensuite successivement de la lessive faible et de l'huile jusqu'à ce que la chaudière soit suffisamment chargée. On obtient de la sorte une émulsion renfermant un excès de matière grasse dans une liqueur qui ne contient que très-peu d'alcali libre, mélange qu'on ne peut maintenir uniforme que par un brassage continu. On y intro-

duit ensuite une lessive plus concentrée, dont l'objet est de convertir le savon avec excès de matière grasse en un savon avec excès d'alcali qui est beaucoup plus soluble. Cette opération, qu'on désigne sous le nom d'*empâtage*, exige en moyenne vingt-quatre heures pour s'accomplir d'une manière complète. On procède alors à l'opération du *relargage*, dont le but est de rendre le savon plus alcalin et de le séparer des lessives. A cet effet, on ajoute des sodes salées en agitant continuellement. La pâte homogène et visqueuse se transforme bientôt en grumeaux qui viennent se rassembler à la surface. Après avoir fait écouler la lessive, on travaille la pâte avec des pelles pour la rendre homogène; on la coule dans des mises, puis, après complet refroidissement, on la débite en morceaux.

On connaît deux sortes de savons, le savon blanc et le savon marbré.

Pour obtenir le premier, on délaye la pâte à une température peu élevée dans des lessives faibles et on l'abandonne au repos; les savons d'alumine et de fer se déposent au fond. On enlève alors le savon blanc qui surnage et on le porte dans des mises.

Lorsqu'on veut obtenir le second, on se sert pour la saponification de soude brute contenant du sulfure, et pendant l'opération de l'empâtage on ajoute à la pâte une dissolution de sulfate de fer; il se forme de cette façon un savon à base de fer et du sulfure de ce métal qui colorent la masse du savon. Au moyen de la madrure, on cherche à former des veines colorées au sein du savon blanc, en brassant la masse à un moment convenable. Le bon savon marbré ne doit contenir que 30 à 33 pour 100 d'eau, tandis que les savons blancs en renferment de 40 à 60 pour 100. On comprend dès lors tout l'avantage qu'a le consommateur d'acheter des savons marbrés, puisqu'à poids égal ils renferment plus de matière utile. On imite souvent cette marbrure en incorporant des matières colorantes dans des savons de basse qualité et préparés à froid.

Le second procédé de saponification, dit à la *petite chaudière* ou par *empâtage*, a pour but de mélanger à une basse température les matières grasses avec la quantité voulue de lessive caustique, de sorte que la glycérine et l'excès d'alcali restent

dans la pâte de savon. Les savons préparés par ce procédé sont plus alcalins que les autres.

En Italie, en Espagne, à Marseille, où se sont établies les premières savonneries, on s'est d'abord servi d'huile d'olive; maintenant cette huile est mélangée avec des huiles d'arachide, de sésame et d'œillette.

Dans certaines localités on fabrique des savons dans lesquels on fait entrer d'assez fortes proportions de résine. On les obtient en formant d'abord un savon de résine qu'on incorpore dans du savon de suif fondu. Les deux savons étant mélangés, on les coule dans des mises en bois et l'on brasse la pâte jusqu'à ce qu'il se forme des pellicules à sa surface. Ce savon de résine donne une mousse épaisse qui permet d'effectuer le savonnage dans des eaux séléniteuses.

L'acide oléique résultant de la fabrication de l'acide stéarique est employé dans quelques usines à la fabrication d'un savon de soude qui rivalise avantageusement avec le savon de Marseille, il ne contient que 20 à 22 pour 100 d'eau. On y ajoute quelquefois de l'huile de palme qui, tout en lui donnant une couleur jaune recherchée dans quelques contrées, masque en même temps l'odeur de l'acide oléique.

Les savons de toilette sont obtenus par le procédé de la grande chaudière ou par simple empâtage; ils sont à base de potasse ou à base de soude. Dans la pâte refroidie, on ajoute les essences pour parfumer le savon; on brasse et l'on en forme de petits pains qui sont moulés au moyen d'une presse à levier.

On obtient des savons transparents, incolores ou colorés, en dissolvant du savon ordinaire bien desséché dans de l'alcool. On maintient le mélange à une douce chaleur jusqu'à ce que la masse soit parfaitement limpide; on cesse alors de chauffer. La matière liquide, abandonnée à elle-même pendant quelques heures, pour laisser déposer les produits insolubles, est coulée dans des mises en fer-blanc. Ce savon n'acquiert pas immédiatement une transparence parfaite; celle-ci n'atteint son maximum que lorsque le produit est parfaitement sec.

En incorporant, dans la pâte du savon, de la pierre ponce pulvérisée, on obtient le *savon ponce*. On fait entrer aussi dans la

composition du savon de l'huile de coco, qui a la propriété d'absorber de grandes quantités d'eau. Ce savon, vendu à très-bon marché, renferme souvent 50 et 60 pour 100 d'eau.

§754. Les acides minéraux, même étendus d'eau, décomposent les savons, s'emparent de leur base et mettent en liberté les acides gras qui viennent nager à la surface de la liqueur.

On met cette action à profit pour déterminer la quantité de matière grasse contenue dans un savon. A cet effet, on pèse exactement 10 grammes de matière sèche que l'on traite par un excès d'acide chlorhydrique bouillant, en ayant soin d'ajouter un poids déterminé de cire; la matière grasse vient alors se rassembler à la surface du liquide sous la forme d'une couche huileuse qui se concrète par le refroidissement; on la lave, on la dessèche, puis on la pèse. En retranchant du poids obtenu le poids de la cire ajoutée, on obtient celui de la matière grasse qui entre dans la composition du savon.

Pour déterminer la quantité d'eau contenue dans un savon, on le divise en raclures très-minces dont on pèse 5 grammes, que l'on soumet dans un courant d'air sec à l'action d'une température de 100 degrés, jusqu'à ce que la matière n'éprouve plus de perte de poids; on détermine alors le poids de la substance sèche. La différence entre la première et la dernière pesée fait connaître la quantité d'eau qui s'est dégagée par l'évaporation.

Quant à la proportion d'alcali contenue dans un savon, on peut la déterminer facilement à l'aide d'un essai alcalimétrique.

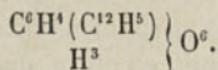
---

Alcools triatomiques se rattachant à la série aromatique.

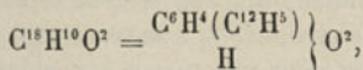
PHÉNYLGLYCÉRINE OU STYCÉRINE. (Éq. = 168.)

§ 755. On sait que l'alcool allylique, en fixant 2 molécules de chlore ou de brome, donne naissance à de la dichlorhydrine ou à de la dibromhydrine qui se convertissent en glycérine par la saponification.

Si nous supposons qu'on remplace dans l'alcool allylique une des molécules d'hydrogène du groupement  $C^6H^5$  par un radical hydrocarboné quelconque, du phényle par exemple, ce dérivé par substitution, qui ne serait autre que de l'alcool allylique phénylé, devra, comme l'alcool allylique normal, engendrer, par son contact avec le chlore ou le brome, une dichlorhydrine et une dibromhydrine. Ces dernières devront par suite fournir à leur tour, par la saponification, une glycérine, ne différant de la glycérine normale que par la substitution de 1 molécule de phényle à 1 molécule d'hydrogène, dont par suite la composition sera représentée par la formule



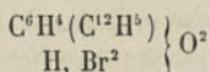
Tel est le résultat qu'a réalisé M. Grimaux, en prenant comme point de départ la *styrone*



qu'on peut considérer comme l'*alcool phénylallylique*. Nous allons faire connaître sommairement la méthode employée par ce savant pour obtenir la nouvelle glycérine, qu'il désigne par le nom plus court de *stycérine*. Lorsqu'on verse goutte à goutte du brome, dilué dans du chloroforme, dans une dissolution chloroformique de styrone, en évitant avec soin que la température ne s'élève, le brome est immédiatement absorbé sans dégage-

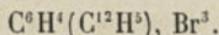
ment d'acide bromhydrique. Dès que la coloration jaune ambré du liquide annonce un léger excès de brome, on l'abandonne à l'évaporation spontanée. Il se dépose alors, au bout de vingt-quatre à quarante-huit heures, une masse dure, cristalline, qu'on fait recristalliser dans l'éther, après l'avoir fortement comprimée dans des papiers absorbants.

Ainsi purifiée, la *stycérine dibromhydrique*



se présente sous la forme de lamelles incolores, larges, brillantes ou en groupes de fines aiguilles. Elle fond à 74 degrés. Insoluble dans l'eau, elle se dissout facilement dans l'éther.

Chauffée avec un grand excès d'acide bromhydrique, elle se convertit en tribromhydrine



La stycérine dibromhydrique une fois obtenue, la préparation de la stycérine normale ne présente aucune difficulté. A cet effet, on chauffe cette substance pendant douze heures, en vase clos, avec trente fois son poids d'eau, entre 150 et 160 degrés. Au bout de ce temps, la presque totalité du brome s'est transformée en acide bromhydrique, la solution aqueuse renfermant la glycéline formée. Il se produit, en outre, quelquefois en proportion assez notable, une substance insoluble dans ce liquide, qui constitue probablement quelque polymère de la stycérine, et dont la production diminue beaucoup celle de cette substance.

En opérant en vase ouvert, à la température de 100 degrés, 24 heures suffisent pour effectuer la saponification complète de la dibromhydrine, et dans ce cas il se forme une moins forte proportion de produits insolubles. On obtient de meilleurs résultats encore, en ajoutant au mélange de dibromhydrine et d'eau de l'acétate d'argent, qui fixe l'acide bromhydrique au fur et à mesure de sa formation. Après une ébullition soutenue pendant vingt-quatre heures, on filtre la liqueur pour séparer le bromure d'argent; on se débarrasse de l'excès d'acétate au

moyen de l'acide sulfhydrique, puis on concentre la liqueur filtrée de nouveau dont on achève l'évaporation dans le vide.

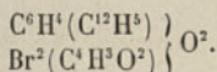
§ 756. La stycérine se présente sous la forme d'une masse gommeuse d'un jaune clair, dont l'aspect rappelle celui de la térébenthine. L'alcool et l'eau la dissolvent en forte proportion, l'éther la dissout à peine. Sa saveur est franchement amère. Elle ne paraît éprouver aucune altération au contact de l'air ; il n'en est pas de même de ses dissolutions, qui se colorent en brun par l'évaporation.

Comme elle est incristallisable et décomposable par la chaleur, il est très-difficile de l'obtenir dans un état de pureté parfaite.

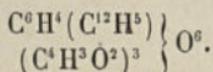
En partant de la styrone, on peut obtenir facilement des dérivés de la stycérine.

En effet, chauffe-t-on légèrement la dibromhydrine stycérique avec un excès de chlorure d'acétyle, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique, on donne naissance à de la *stycérine acétodibromhydrique*, qui se sépare de sa dissolution dans l'éther sous la forme de beaux prismes fusibles à 85-86 degrés, répandant une odeur agréable de fleurs.

Sa composition est représentée par la formule



Chauffé pendant vingt-quatre heures, à 100 degrés, avec de l'acétate d'argent additionné d'acide acétique cristallisable, ce produit donne du bromure d'argent, ainsi qu'une matière gommeuse, insoluble dans l'eau, qui paraît être la *triacétine stycérique*



M. Grimaux n'a pas poussé plus loin l'étude de cette substance, mais les faits que je viens de rapporter en établissent, je crois, suffisamment les fonctions. De plus, la stycérine, chauffée avec un excès d'acide formique, se dédouble à la manière de la glycérine ordinaire, en donnant naissance à de l'acide carbo-

nique et à de l'eau, en même temps qu'il se sépare une huile épaisse qui paraît être du diallyle diphénylé.

Il est probable qu'en soumettant la styrene à des traitements semblables à ceux que M. L. Henry a fait subir à l'alcool allylique, on obtiendrait toute une série de dérivés analogues à ceux que je vous ai fait connaître sommairement.

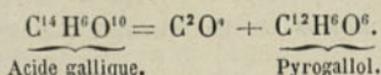
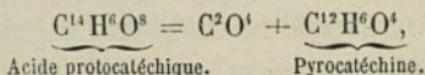
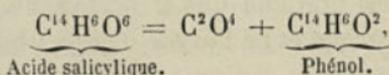


## CHAPITRE XVI.

## PHÉNOLS TRIATOMIQUES.

Pyrogallol ou acide pyrogallique; mode de formation, propriétés. — Phloroglucine; préparation, propriétés, réactions principales. — Santonine.

Les composés appartenant à ce groupe, qui ne compte encore qu'un très-petit nombre de représentants, présentent les analogies les plus parfaites avec les phénols diatomiques dont nous avons parlé dans un Chapitre précédent. Les caractères fondamentaux sont les mêmes; comme eux, on peut les engendrer en décomposant par la chaleur les acides polyatomiques correspondants, lesquels se dédoublent, dans ces circonstances, en acide carbonique et en phénol triatomique. Il existe, en effet, le parallélisme le plus parfait entre le mode de production de ces composés et des phénols mono et diatomique, ainsi que l'expriment les trois équations



On pourrait également leur donner naissance en chauffant avec de la potasse l'acide sulfoconjugué du phénol diatomique correspondant; mais ce mode de production conviendrait moins bien que le précédent, en raison de l'altération qu'éprouvent les phénols au contact des alcalis, surtout avec l'intervention de l'air.

De même que les phénols diatomiques nous ont offert de curieux exemples d'isomérisie, de même nous retrouverons des isomérisies semblables dans ce groupe : c'est ainsi que le pyrogallol et la phloroglucine, qui présentent une composition identique, se rapportent, le premier à la pyrocatechine, et le second à la résorcine.

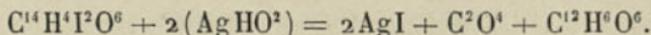
Nous n'examinerons que ces deux composés, ainsi que la santonine, les seuls qui, jusqu'à présent, aient été l'objet d'une étude un peu approfondie.

PYROGALLOL OU ACIDE PYROGALLIQUE. (Éq. = 126.)

§ 757. Cette substance, observée pour la première fois par Scheele, s'obtient en distillant l'acide gallique au bain d'huile à une température qui ne doit pas dépasser 220 degrés. L'acide pyrogallique se sublime alors en cristaux blancs dans le col de la cornue.

On peut obtenir ce produit d'une manière beaucoup plus économique en soumettant à la distillation l'extrait de noix de galle, ou mieux encore, en chauffant ce dernier dans une terrine au bain de sable, ainsi qu'on le fait pour la préparation de l'acide benzoïque au moyen du benjoin.

Le pyrogallol peut également s'obtenir, mais cette méthode est beaucoup moins pratique que la précédente, au moyen de l'acide diiodosalicylique et de l'oxyde d'argent humide. En effet, on a



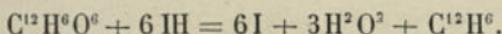
§ 758. A l'état de pureté, le pyrogallol se présente sous la forme d'aiguilles minces ou de lamelles allongées, d'un blanc éclatant.

Sa saveur est amère et astringente. Il entre en fusion vers 115 degrés et se sublime à 210 degrés. A 250 degrés il se double en eau et acide métagallique.

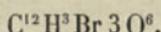
Il se dissout dans 2  $\frac{1}{2}$  parties d'eau à 13 degrés, ce qui permet de le séparer de l'acide gallique, auquel il est quelquefois mélangé et qui est beaucoup moins soluble. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement.

Depuis un certain nombre d'années, on l'emploie en photographie.

Chauffé en vase clos, à 280 degrés, avec 20 parties d'une solution saturée d'acide iodhydrique, il donne naissance à de la benzine, ainsi que l'exprime l'équation suivante :



A l'état sec, le pyrogallol ne s'altère point au contact de l'air. Sa dissolution aqueuse s'y décompose promptement, au contraire, en absorbant l'oxygène et en se colorant. Cette absorption de l'oxygène est surtout rapide en présence des alcalis. C'est en se fondant sur cette propriété que M. Liebig a proposé l'acide pyrogallique pour faire l'analyse de l'air et des mélanges gazeux renfermant de l'oxygène libre. Il ne faut pas oublier, toutefois, que, dans ces circonstances, il se forme toujours, d'après les observations de M. Boussingault, quelques millièmes d'oxyde de carbone. Le brome réagit sur le pyrogallol et donne un dérivé tribromé représenté par la formule



Le pyrogallol réduit les sels d'or et d'argent ainsi que les solutions alcalines des sels de cuivre.

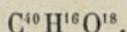
§ 759. Lorsqu'on verse une solution d'acide pyrogallique dans une dissolution de nitrate d'argent la liqueur se trouble, et bientôt il se forme un dépôt renfermant de l'argent métallique. En traitant ce dernier par l'alcool, filtrant et soumettant la liqueur à l'évaporation, il se sépare une substance qui présente l'apparence de l'alizarine. Ce produit, qu'on obtient plus régulièrement en faisant agir le permanganate de potasse sur le pyrogallol, se présente, après sublimation, sous la forme de belles aiguilles d'un rouge grenat, plus colorées et plus brillantes que les cristaux d'alizarine. La sublimation a lieu vers 200 degrés.

Assez peu soluble dans l'eau, cette substance se dissout facilement dans l'alcool, l'éther et la benzine, qu'elle colore en jaune.

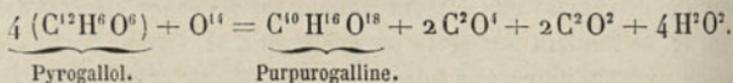
L'acide sulfurique la dissout en formant une combinaison très-nettement cristallisée, que l'eau détruit rapidement.

L'acide azotique ordinaire la convertit, à l'ébullition, en acide picrique.

Cette substance, désignée par M. Aimé Girard, à qui l'on en doit la découverte, sous le nom de *purpurogalline*, et dont les propriétés tinctoriales sont très-énergiques, est représentée par la formule



Sa production, qui est accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, peut facilement s'expliquer au moyen de l'équation suivante :

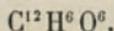


Bouilli avec une solution concentrée de potasse, le pyrogallol donne du carbonate, de l'acétate et de l'oxalate.

§ 760. Lorsqu'on verse une dissolution d'acide pyrogallique goutte à goutte dans un lait de chaux, la liqueur prend bientôt une belle coloration rouge qui passe rapidement au brun foncé. Cette réaction nette et tout à fait caractéristique permet de déceler des traces d'acide pyrogallique.

Une dissolution d'un sel de protoxyde de fer, versé dans la dissolution d'acide pyrogallique, produit une coloration indigo foncé, sans qu'il se sépare le moindre précipité. Si le sel de protoxyde contient des traces de sel de sesquioxyde, la liqueur se colore en vert foncé.

La composition de l'acide pyrogallique est exprimée par la formule

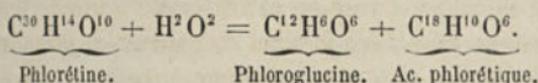


#### PHLOROGLUCINE. (Éq. = 126.)

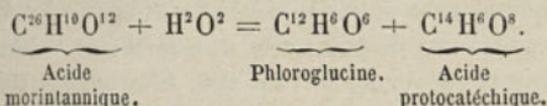
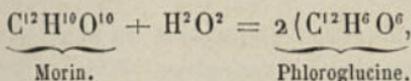
§ 761. Cette substance, isomère du pyrogallol, et qu'il faut considérer comme un triphénol de la benzine, prend naissance dans un grand nombre de circonstances, et particulièrement dans le dédoublement de plusieurs *phlobaphènes*.

M. Hlasiwetz, à qui l'on en doit la découverte, l'obtint en

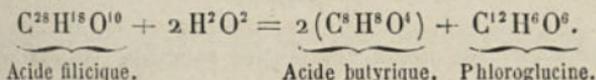
chauffant la phlorétine avec une solution très-concentrée de potasse. En effet, on a



On l'obtient également par l'action de la potasse fondante sur le morin et l'acide morintannique, ainsi que l'expriment les équations suivantes :

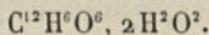


La catéchine, le kino, la gomme-gutte, etc., traitées par la potasse, donnent un résultat semblable. Suivant M. Grabowsky, l'acide filicique se dédoublerait, sous l'influence de la potasse, par la fixation des éléments de l'eau, en acide butyrique et phloroglucine, ainsi que l'exprime l'équation



Après vous avoir indiqué les principaux modes de préparation de la phloroglucine, je vais vous en faire connaître les propriétés et les réactions.

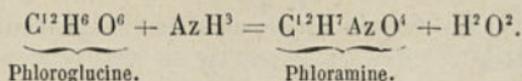
§ 762. La phloroglucine affecte la forme de prismes rhomboïdaux. Sa saveur est très-sucrée. Elle est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa dissolution dans ce dernier véhicule, évaporée sur le porte-objet du microscope, laisse un lavis de prismes enchevêtrés. Elle forme un hydrate représenté par la formule



Par ses réactions cette substance se rapproche beaucoup de l'orcine. Elle forme avec les alcalis des composés qui se colorent rapidement à l'air. On peut les obtenir sous forme de cristaux

en mélangeant des dissolutions alcooliques concentrées de phloroglucine et d'alcalis. La solution de phloroglucine dans l'ammoniaque se colore à l'air en brun foncé.

Les cristaux de phloroglucine absorbent le gaz ammoniac en se liquéfiant; il y a formation d'une substance renfermant de l'azote et séparation de 1 molécule d'eau.

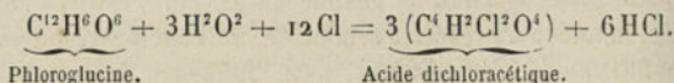


Les sels métalliques, à l'exception du sous-acétate de plomb, ne précipitent pas la phloroglucine.

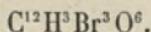
Le sesquichlorure de fer la colore en rouge violet foncé.

Le permanganate de potasse la transforme en acide oxalique.

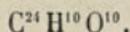
Le chlore la convertit, suivant MM. Hlasiwetz et Habermann, en acide dichloracétique en présence de l'eau.



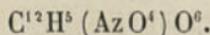
Le brome la transforme en *tribromophloroglucine*



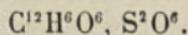
Chauffée en vase clos à 140 degrés avec une dissolution concentrée d'acide iodhydrique, elle n'est pas réduite; elle se scinde dans ces circonstances en eau et en un anhydride



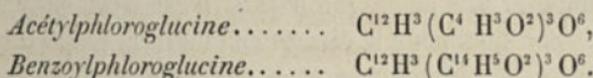
La phloroglucine est attaquée par l'acide azotique un peu étendu et légèrement chauffé. La liqueur, de couleur rouge foncé, laisse déposer par le refroidissement des cristaux qui se présentent après recristallisation sous la forme de lamelles orangées, dont la composition est représentée par la formule



L'acide sulfurique fumant la transforme en un acide sulfoconjugué, l'*acide sulfophloroglucique*



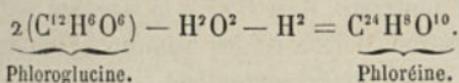
Les chlorures d'acétyle et de benzoïle transforment la phloroglucine en produits substitués, dont la composition est représentée par les formules suivantes :



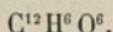
Enfin, chauffée avec l'anhydride phtalique, la phloroglucine donne une phtaléine de couleur jaune.

§ 763. En faisant agir l'acide azoteux sur la phloroglucine, M. Benedikt a obtenu une matière colorante exempte d'azote, à laquelle il a donné le nom de *phloréine*. Cette substance, qui, à l'état solide, présente l'éclat métallique des ailes de cantharides, se dissout dans les alcalis et dans l'ammoniaque avec une couleur pourpre intense. La solution rouge, qui est facilement décolorée par l'hydrogène naissant, se recoloré promptement au contact de l'air.

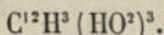
La formation de la phloréine s'explique facilement au moyen de l'équation



La composition de la phloroglucine est représentée par la formule



On peut la considérer comme dérivant de la benzine par la substitution de 3 équivalents d'hydroxyle à 3 équivalents d'hydrogène; sa constitution serait dès lors représentée par



SANTONINE. (Éq. = 246.)

§ 764. Cette substance, qui, par ses caractères, vient se placer dans le groupe des phénols triatomiques, s'extrait des bourgeons floraux de divers *Artemisia*.

Elle se sépare de sa dissolution aqueuse sous la forme de lamelles nacrées, qui se colorent rapidement en jaune sous l'in-

fluence de la lumière. Elle est presque entièrement dépourvue de saveur.

La santonine fond à 170 degrés ; chauffée plus fortement, elle se décompose. Elle exige 300 parties d'eau froide pour se dissoudre ; l'eau bouillante la dissout en plus forte proportion. L'alcool, l'éther, le chloroforme et le sulfure de carbone la dissolvent assez bien.

Le chlore agit sur la santonine en donnant naissance à divers produits de substitution.

Humectée avec une dissolution alcoolique de potasse, elle prend une coloration rouge très-fugace.

L'acide sulfurique la dissout en se colorant en rouge.

L'acide azotique la dissout à chaud et la convertit, par une ébullition prolongée, en acide succinique.

La santonine, bien que neutre aux réactifs colorés, s'unit aux alcalis et à divers oxydes métalliques, avec lesquels elle forme des combinaisons définies.

§ 765. La santonine peut, d'après les recherches fort intéressantes de M. Cannizzaro, fixer  $H^2O^2$  à la manière de la coumarine et donner naissance à deux acides isomères, l'un stable qu'il désigne sous le nom d'*acide santonique*, l'autre se dédoublant au contraire très-facilement en eau et santonine, qu'on doit dès lors en considérer comme l'anhydride ; il donne à ce dernier le nom d'*acide santoninique*.

L'acide santoninique s'obtient en dissolvant la santonine dans la soude, puis faisant cristalliser la combinaison qu'on décompose ultérieurement par un acide à basse température et reprenant ensuite par l'éther. L'évaporation de la solution éthérée fournit alors l'acide sous forme de cristaux.

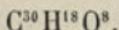
Opère-t-on la décomposition du sel de soude à une température plus élevée ou fait-on intervenir un excès d'acide, la santonine se trouve régénérée.

Lorsqu'on fait bouillir pendant quelque temps la santonine avec une solution concentrée de baryte, cette substance se change en fixant comme précédemment les éléments de l'eau en santonate de baryte, d'où l'on peut isoler l'acide par l'intervention d'un acide minéral.

On l'obtient parfaitement pur en le faisant cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool.

Ses cristaux orthorhombiques fondent entre 161 et 163 degrés et se résolvent en un liquide incolore qui, par le refroidissement, se prend en une masse blanche cristalline.

La composition de cet acide, de même que celle de l'acide santoninique, dont il diffère par la stabilité, est représentée par la formule

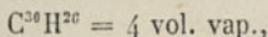


§ 766. En faisant bouillir pendant longtemps, dans un appareil à reflux, de l'acide santonique avec une dissolution saturée d'acide iodhydrique additionnée d'une petite quantité de phosphore rouge, ce composé se dédouble en plusieurs produits qu'on peut séparer en opérant de la manière suivante.

On soumet à la distillation le produit de la réaction qui se sépare alors en une substance volatile qu'on peut condenser dans un récipient et en une matière qui demeure dissoute dans l'excès d'acide iodhydrique et mélangée au phosphore. En neutralisant la solution par le carbonate de soude, il se dépose un produit d'apparence cristalline qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool; on le sépare ainsi d'une substance qui fond à une température plus basse et paraît plus riche en carbone.

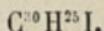
La substance ainsi purifiée, que M. Cannizzaro désigne sous le nom de *métasantonine*, est isomère avec la santonine, dont elle diffère par le point de fusion qui est un peu plus bas, 160 à 160°,5, et par une plus grande stabilité. Cette substance distille en effet sans altération dans le vide, alors que dans les mêmes circonstances la santonine se détruit.

Quant à la matière volatile dont nous avons parlé plus haut, elle constitue un mélange d'un hydrocarbure bouillant entre 242 et 252 degrés sous la pression atmosphérique, dont la composition est représentée par la formule

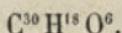


et d'un iodure décomposable lorsqu'on le distille à la pression atmosphérique, mais passant sans altération entre 143 et 145 degrés sous une pression de 0<sup>m</sup>,005.

Sa composition est représentée par la formule



La composition de la santonine est représentée par la formule



Il reste à rechercher si l'hydrocarbure obtenu par l'action réciproque de l'acide iodhydrique et de la santonine est identique ou simplement isomérique avec l'hydrocarbure obtenu par M. Gal, ainsi que nous le verrons dans un prochain Chapitre, en distillant le camphre de patchouli sur l'anhydride phosphorique.

A cette classe de composés appartient également la *trioxy-naphtaline*, substance qui présente à l'égard de la naphtaline une relation semblable à celle que l'on observe entre le pyrogallol et la benzine.

## CHAPITRE XVII.

### ALCOOLS TÉTRATOMIQUES.

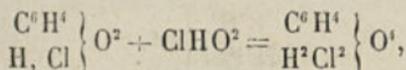
Propylphycite; préparation; propriétés. Éthers. — Érythrite ou phycite; préparation; propriétés. Éthers.

§ 767. Nous ne connaissons, quant à présent, que deux représentants de cette classe de composés, dont les propriétés sont assez semblables à celles des alcools triatomiques pour qu'il soit superflu d'en décrire les caractères généraux. Nous nous bornons donc à faire une analyse sommaire des divers travaux qui ont été publiés sur ces composés.

#### PROPYLPHYCITE. (Éq. = 108.)

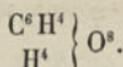
§ 768. Ce composé, qui n'est autre que l'homologue immédiatement inférieur de l'érythrite, peut se dériver facilement de l'épichlorhydrine à l'aide de la méthode suivante, que l'on doit à M. Carius.

Lorsqu'on fait agir l'acide hypochloreux en dissolution concentrée sur l'épichlorhydrine, en évitant avec soin l'élévation de la température, on obtient un liquide épais, plus dense que l'eau, se décomposant au-dessus de 200 degrés, dont la génération peut s'expliquer au moyen de l'équation



qu'on peut considérer comme la dichlorhydrine d'un alcool té-

tratomique

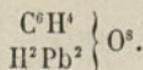


Pour obtenir cet alcool, on dissout le composé précédent dans trois fois son volume d'alcool, et l'on ajoute à cette dissolution dix fois son volume d'eau. On y projette, par petites portions, un excès d'hydrate de baryte, délayé dans l'eau, puis on chauffe, au bain-marie, jusqu'à ce que l'odeur de la chlorhydrine ait disparu. Pour se débarrasser du chlorure de baryum, on verse de l'acide sulfurique, puis on neutralise la liqueur par du carbonate de plomb, qu'on évite d'employer en excès. Après avoir filtré la liqueur, on y fait passer un courant d'acide sulfhydrique pour précipiter le plomb dissous. Enfin une digestion sur du carbonate d'argent enlève tout le chlore. Quant à l'argent que pourrait contenir la liqueur, on s'en débarrasse, comme du plomb, au moyen de l'acide sulfhydrique.

Le liquide, qui doit être incolore après filtration et que, dans le cas contraire, on traiterait par le noir animal, laisse, par l'évaporation au bain-marie, un résidu solide, incolore, amorphe, qui constitue le nouvel alcool.

§ 769. A l'état de pureté, la propylphycite se présente sous la forme d'une masse solide, molle, incolore, attirant rapidement l'humidité de l'air et se résolvant en un liquide visqueux. Sa saveur est sucrée. L'alcool la dissout facilement. Une température de 150 à 160 degrés ne l'altère pas. Chauffée avec précaution, elle se volatilise en partie, mais la majeure partie se décompose.

La propylphycite renferme 4 atomes d'hydrogène remplaçables par des métaux ou des radicaux organiques; deux de ces équivalents sont plus faciles à remplacer que les deux autres. Une solution concentrée de propylphycite dissout les hydrates de chaux et de baryte, l'oxyde de plomb et même le carbonate, en donnant des dissolutions incolores. La combinaison plombique est représentée par la formule



La propylphycite empêche la précipitation de l'oxyde de cuivre

par les alcalis, réduit le nitrate d'argent à chaud et le nitrate ammoniacal à froid.

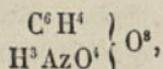
La propylphycite forme avec l'acide sulfurique un acide copulé.

On connaît une dichlorhydrine et une trichlorhydrine de la propylphycite.

La première est un liquide qui présente la consistance de la glycérine. Elle possède une odeur rance : l'alcool et l'éther la dissolvent assez facilement. Elle se décompose au-dessus de 200 degrés.

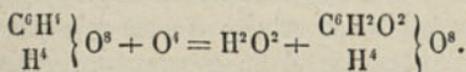
La seconde est une huile incolore qui bout vers 172 degrés. Elle forme un hydrate qui cristallise en fines aiguilles.

L'acide nitrique fumant, versé dans une dissolution concentrée de propylphycite, détermine la formation d'un dérivé mononitré



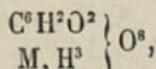
que l'eau précipite sous la forme d'un liquide visqueux incolore. Chauffé brusquement, il se décompose, mais sans explosion.

L'acide nitrique étendu l'oxyde en formant un nouvel acide, l'*acide propylphycitique*,

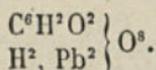


Lorsque l'oxydation est plus énergique, il se forme de l'acide oxalique.

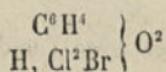
L'*acide propylphycitique* est une masse incolore, amorphe, très-acide, qui tombe en déliquescence à l'air. Il est tétratomique et monobasique. Les sels de calcium, de baryum et de cuivre sont représentés par la formule



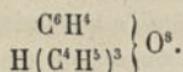
M représentant l'un quelconque de ces métaux; celui de plomb, par la formule



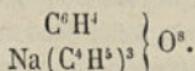
§ 770. En faisant réagir la dichlorobromhydrine



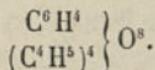
sur une solution alcoolique étendue d'éthylate de soude, on obtient de la *propylphycite triéthylque*



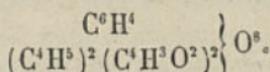
Traité par le sodium, ce produit échange son dernier équivalent d'hydrogène contre un équivalent de ce métal et donne une masse incolore, liquide à chaud, qui a pour formule



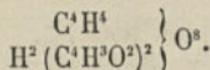
Ce dernier, traité par l'iodure d'éthyle, échange son métal, contre un nouvel équivalent d'éthyle et donne naissance à la *propylphycite tétréthylque*



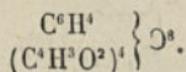
Ce produit est un liquide incolore, assez fluide. Il bout entre 150 et 160 degrés. Lorsqu'on chauffe la propylphycite triéthylque avec trois fois son volume d'acide acétique, on lui enlève 1 molécule d'hydrogène et un groupe éthyle, qu'on remplace par l'acétyle, et l'on obtient la *propylphycite diéthylodiacétique*



Chauffée pendant plusieurs jours avec de l'acide acétique, à la température de 100 degrés, la propylphycite anhydre fournit un diacétate

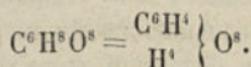


Ce diacétate, chauffé de nouveau avec de l'acide acétique à 150 degrés, donne un tétracétate



En remplaçant l'acide chlorhydrique par l'acide bromhydrique et l'acide acétique par des acides analogues, on donnerait sans nul doute naissance à des dérivés nombreux présentant la plus grande ressemblance avec les glycérides ; néanmoins les faits que nous venons de rapporter suffisent évidemment pour établir le rôle tétratomique de la propylphycite.

La composition de la propylphycite est représentée par la formule



#### ÉRYTHRITE OU PHYCITE. (Éq. = 122.)

§ 771. Découverte par M. Stenhouse, dans les lichens, et désignée par lui sous le nom d'*érythroglucine*, cette substance fut retrouvée, plus tard, dans le *Protococcus vulgaris*, par M. Lamy, qui lui donna le nom de *phycite* et la considéra comme une espèce nouvelle. Conduit à penser, peu de temps après, que cette substance pourrait bien n'être autre que l'érythroglucine de Stenhouse, il établit l'identité de ces deux substances, à l'aide d'un examen comparatif de leurs propriétés. Étudiée par Strecker et Gerhardt et postérieurement par M. Berthelot, qui la considéra comme un alcool polyatomique, sa véritable constitution n'a été établie que par le travail de M. de Luynes.

Je ne décrirai pas ici les divers modes de préparation de l'érythrite, dont on trouvera l'analyse dans le Mémoire détaillé de M. de Luynes (*Annales de Chimie et de Physique*, 4<sup>e</sup> série, t. II, p. 385), je me bornerai à en faire connaître les propriétés et les réactions principales.

§ 772. L'érythrite se dépose de sa dissolution aqueuse en cristaux volumineux : ce sont des prismes droits à base carrée. Très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, surtout à chaud, elle est à peine soluble dans l'éther. Elle n'exerce aucune action sur la lumière polarisée. Sa dissolution aqueuse n'est pas non plus altérée par la levûre de bière.

La densité des cristaux d'érythrite est de 1,59. Ils fondent à 120 degrés, en un liquide incolore, sans abandonner d'eau, et se

décomposent partiellement, à 300 degrés, en répandant une odeur de caramel; une partie se sublime sans éprouver d'altération.

L'érythrite présente à un haut degré le phénomène de la surfusion. Lorsqu'on la chauffe à une température voisine de son ébullition, elle donne un liquide très-fluide, qui devient visqueux par le refroidissement. En cet état, l'érythrite peut être ramenée à la température ordinaire, sans cristalliser; mais vient-on à l'agiter, la cristallisation se manifeste en un point, et bientôt toute la masse se solidifie en dégageant assez de chaleur pour qu'il ne soit plus possible de tenir à la main le vase qui la renferme.

La dissolution aqueuse d'érythrite dissout une quantité de chaux beaucoup plus considérable que l'eau pure; de l'alcool ajouté à la liqueur précipite une combinaison définie de ces deux substances.

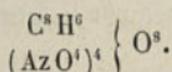
La solution aqueuse d'érythrite ne s'altère ni au contact de l'air, ni au contact de l'oxygène pur; mais fait-on agir le noir de platine sur une dissolution concentrée de cette substance, celle-ci absorbe l'oxygène avec une telle intensité que la masse devient incandescente. Si la solution est étendue, l'action est beaucoup moins vive; on observe alors la formation d'un acide particulier, l'*acide érythroglucique*, qu'accompagne toujours celle d'une petite quantité d'acide oxalique. Le même acide paraît se produire lorsqu'on fait agir l'acide nitrique fumant sur une dissolution concentrée et chaude d'érythrite. Avec des dissolutions étendues et de l'acide nitrique faible on n'obtient que de l'acide oxalique.

L'hydrate de potasse dédouble l'érythrite à une température de 220 à 240 degrés en acides oxalique et acétique. D'après M. Hesse, il se produirait seulement de l'acide acétique accompagné d'un dégagement d'hydrogène.

L'iodure de phosphore agit sur l'érythrite comme sur la glycérine: il se dégage un liquide huileux, pesant, qui correspond probablement au propylène iodé.

La dissolution concentrée d'acide iodhydrique convertit à chaud, suivant M. de Luynes, l'érythrite en iodhydrate de butylène, isomère de l'iodure de butyle.

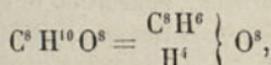
D'après M. Stenhouse, l'érythrite se dissout à froid dans l'acide nitrique fumant ; l'addition d'acide sulfurique à cette dissolution détermine la précipitation d'une substance insoluble dans l'eau froide, mais soluble dans l'alcool, surtout à chaud, d'où elle se sépare en cristaux. Cette substance, analogue à la glycérine trinitrique, détonant comme elle par le choc et désignée sous le nom d'érythrite tétranitrique, n'est autre que l'éther nitrique normal de l'érythrite



§ 773. Les premières idées théoriques sur la constitution de l'érythrite sont dues à M. Berthelot qui, se fondant sur ses réactions, fut conduit à la considérer comme un alcool polyatomique.

L'érythrine d'où elle dérive, par l'action des alcalis, serait alors un véritable éther, l'érythrite diorsellique, qui se résoudrait par la saponification, à la manière des corps gras et des éthers composés, en érythrite et en acide orsellique.

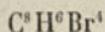
L'érythrite est donc un alcool tétratatomique dont la composition est représentée par la formule



et qu'on peut considérer comme dérivant de l'hydrocarbure



dans lequel on aurait remplacé 4 équivalents d'hydrogène par 4 équivalents de chlore ou de brome, ces derniers étant remplacés à leur tour par 4HO<sup>2</sup>, résultat qui serait facile à réaliser en faisant réagir le composé



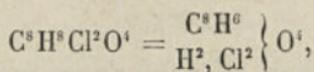
sur l'acétate d'argent ; il se formerait probablement dans cette circonstance une *acétine érythrique* qui, par la saponification, mettrait l'érythrite en liberté.

Ce qu'il y a de certain, c'est que M. de Luynes, en chauffant pendant environ cent heures en vase clos à la température de

100 degrés l'érythrite avec 12 à 15 fois son poids d'acide chlorhydrique concentré, a obtenu une substance qui, après purification, se présente, sous la forme de petits cristaux très-nets, que l'eau, l'alcool et l'éther dissolvent facilement.

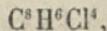
La dissolution aqueuse l'abandonne sous la forme de cristaux volumineux. Ce produit fond vers 145 degrés et se sublime à une température plus élevée en cristaux déliés qui viennent se condenser contre les parois supérieures du tube qui le renferme.

Sa composition, exprimée par la formule



démontre que ce produit n'est autre que la *dichlorhydrine* de l'érythrite.

Il est très-probable qu'en faisant agir sur ce produit le perchlorure de phosphore on le transformerait en une tétrachlorhydrine



laquelle, par la saponification, devrait reproduire l'érythrite.

M. Berthelot, en outre, a démontré qu'en faisant agir sur l'érythrite les acides stéarique, benzoïque et acétique, il se forme des composés analogues aux corps gras, susceptibles de régénérer par la saponification l'érythrite et l'acide employé, ce qui justifie le rôle d'alcool polyatomique que l'on attribue à ce composé.

## CHAPITRE XVIII.

## ALCOOLS PENTATOMIQUES.

Pinite et quercite; extraction; réactions principales.

On connaît seulement deux représentants de ce groupe, la quercite et la pinite, dont nous nous bornerons à faire ressortir le caractère alcoolique.

## QUERCITE. (Éq. = 164.)

§ 774. Ce composé, qu'on retire des glands du chêne, possède les propriétés suivantes : c'est une substance solide, cristallisable en petits prismes, inaltérable à l'air, dure, croquant sous la dent, d'une saveur sucrée et terreuse; les cristaux se dissolvent dans l'eau et l'alcool. La quercite se sépare de ce dernier dissolvant sous la forme de prismes parfaitement transparents.

Elle dévie le plan de polarisation vers la droite de  $33^{\circ}, 5$ .

Chauffée à 210 degrés, la quercite ne perd rien de son poids; à 235 degrés elle fond et émet une vapeur qui se condense sur les parois froides du vase en un léger sublimé cristallin. Une température de 300 degrés la détruit entièrement.

Mêlée à la levûre de bière, la quercite n'éprouve pas de fermentation alcoolique. Sa dissolution ne s'altère pas non plus lorsqu'aux températures de l'été on la mélange avec du fromage pourri.

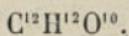
L'acide sulfurique concentré la dissout à froid sans se colorer et forme un acide copulé. L'acide azotique ordinaire l'attaque à l'aide de la chaleur et donne de l'acide oxalique sans mélange d'acide mucique.

Une ébullition prolongée soit avec l'acide chlorhydrique,

soit avec l'acide sulfurique étendus d'eau, ne fait pas acquérir à la quercite la propriété de fermenter au contact de la levûre de bière.

Une dissolution aqueuse de quercite ne s'altère pas, alors même qu'on la fait bouillir quelque temps avec de la potasse caustique; elle ne se colore pas et ne dégage aucune odeur de caramel. Une dissolution aqueuse de quercite dissout très-bien la baryte, avec laquelle elle forme une combinaison incristallisable d'apparence gommeuse.

Cette substance ne réduit ni l'acétate de cuivre ni le mélange de sulfate de cuivre et de potasse. La composition de la quercite est exprimée par la formule



§ 775. Chauffée en vase clos avec les acides butyrique, stéarique, benzoïque, la quercite donne naissance à des composés analogues aux corps gras neutres, qu'on désigne sous le nom de *quercitides*.

La *quercite stéarique* est neutre, solide, incolore; elle présente la plus grande ressemblance avec les stéarines.

Insoluble dans l'eau, cette substance se dissout facilement dans l'éther.

La *quercite benzoïque* est solide, neutre, et présente l'aspect des résines. L'eau ne la dissout pas; l'éther la dissout aisément.

Un mélange d'acides sulfurique et nitrique au maximum de concentration se comporte à l'égard de la quercite de la même manière qu'avec la glycérine et la mannite. Il résulte de ce contact une substance insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, d'apparence résinoïde, détonant par le choc ou par une élévation de température. Ce composé, que nous désignerons sous le nom de *quercite nitrique*, est un éther composé correspondant à la nitroglycérine.

#### PINITE. (Éq. = 164.)

§ 776. Il s'écoule spontanément du *Pinus Lambertiana*, arbre qui croît en Californie, un liquide visqueux qui se concrète à l'air, et que mangent les naturels du pays.

En traitant cette matière par l'eau, M. Berthelot a isolé un principe sucré cristallisable, qu'il désigne sous le nom de *pinite*.

Cette substance est isomère de la quercite; sa composition ne diffère de celle de la mannite et de la dulcité que par les éléments de l'eau. Les réactions générales de ces trois substances présentent les plus grandes analogies : aussi la pinite trouve-t-elle naturellement sa place dans le groupe des matières sucrées non fermentescibles dont on peut représenter la composition par du carbone et de l'eau, plus un excès d'hydrogène.

La pinite cristallise en mamelons formés de cristaux courts, mal définis, terminés par des pyramides surbaissées.

Cette substance possède une saveur franchement sucrée, presque aussi prononcée que celle du sucre candi. Extrêmement soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool ordinaire bouillant, elle est presque complètement insoluble dans l'alcool absolu. Sa densité est de 1,52.

La pinite peut être chauffée jusqu'à 150 degrés sans changer de poids, sans fondre et sans se colorer sensiblement. Chauffée dans le vide barométrique, elle ne s'altère pas à la température à laquelle bout le mercure; on voit seulement s'élever à la surface de la matière fondue des vapeurs blanches qui se condensent aussitôt. Elle ne s'altère aucunement dans cette opération, et peut recristalliser intacte quand on la redissout de nouveau.

La pinite n'est altérée ni par les alcalis, même à 100 degrés, ni par une dissolution concentrée d'acide chlorhydrique, ni par l'acide sulfurique dilué et bouillant, ni par la levûre de bière, ni par le tartrate cupropotassique.

La chaux se dissout plus abondamment dans les solutions aqueuses de pinite que dans l'eau pure.

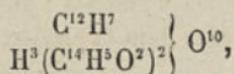
L'acide sulfurique concentré la dissout à l'aide d'une douce chaleur et paraît former avec cette substance un acide sulfo-conjugué.

Un mélange d'acides sulfurique et nitrique fumants engendre par son contact avec cette substance des dérivés nitriques.

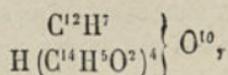
La pinite réduit à chaud l'azotate de plomb ammoniacal et donne un précipité blanc dans la solution de sous-acétate de plomb.

Chauffée en vases clos pendant un assez long temps avec des acides organiques à une température d'au moins 200 degrés, la pinite donne des éthers neutres dont on doit la découverte à M. Berthelot.

On connaît une pinite dibenzoïque

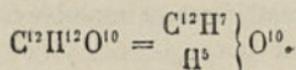


et une pinite tétrabenzoiïque



des dérivés stéariques et un *acide pinitartrique*.

La composition de la pinite est représentée par la formule



## CHAPITRE XIX.

## ALCOOLS HEXATOMIQUES.

Mannite; préparation; purification; propriétés physiques. — Action de la chaleur. — Mannitane. — Action des hydracides et des oxacides. — Éthers de la mannite et de la mannitane. — Acide mannitique. — Dulcose ou dulcite; propriétés physiques. — Action de la chaleur. — Dulcitane. — Action des acides. — Éthers de la dulcite.

§ 777. De même que l'on conçoit la formation des alcools mono, di et triatomiques par la substitution d'un radical mono, di ou triatomique à 1, 2 ou 3 molécules d'hydrogène dans 1, 2 ou 3 molécules d'eau, de même on peut concevoir la formation d'alcools hexatomiques par la substitution d'un radical hexatomique à 6 molécules d'hydrogène dans la molécule d'eau hexacondensée. Jusqu'à présent on n'est parvenu à reproduire synthétiquement aucun composé de cette nature; mais la manière dont certains produits naturels se comportent avec les acides et la nature des composés qui en résultent ne sauraient laisser aucun doute sur leur atomicité. Le plus important des corps de ce groupe est la mannite, relativement à laquelle nous donnerons tous les détails que comporte un ouvrage de cette nature.

MANNITE. (Éq. = 182.)

§ 778. Découverte par Proust et retirée par lui de la manne, cette substance est assez répandue dans le règne végétal. On en a constaté l'existence dans le céleri ordinaire et dans le céleri rave, dans la racine du grenadier et du chiendent, dans l'écorce de frêne, etc.

Elle prend naissance toutes les fois que le glucose éprouve la fermentation visqueuse. On la rencontre dans le suc fermenté des oignons ainsi que dans le jus fermenté de la betterave.

D'après M. Fremy, ce produit se formerait en petites quantités dans la transformation de l'amidon en glucose par l'ébullition de cette substance avec de l'acide sulfurique étendu.

M. Linnemann en a opéré la synthèse par fixation directe d'hydrogène sur le sucre interverti.

Le sucre de lait se dédouble, sous l'influence de l'acide sulfurique, en deux produits isomériques présentant la composition du glucose, qui se transforment par hydrogénation directe, l'un en mannite, l'autre en son isomère, la dulcite.

C'est de la manne qu'on extrait d'ordinaire la mannite, et c'est de cette substance qu'elle tire son nom.

On l'en retire facilement en traitant cette dernière par l'alcool bouillant et filtrant la liqueur. La mannite se dépose par le refroidissement sous la forme d'aiguilles quadrilatères d'une blancheur éclatante.

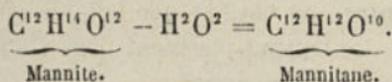
On peut encore la retirer du suc de betterave fermenté. A cet effet, on évapore ce dernier jusqu'à consistance sirupeuse, puis on le mêle avec un égal volume d'alcool bouillant. Il se sépare alors un mucilage épais, tandis que la liqueur filtrée laisse déposer par l'évaporation la mannite en cristaux fortement colorés.

Cette substance se forme toutes les fois que le sucre éprouve l'espèce de fermentation connue sous le nom de *fermentation visqueuse*.

§ 779. Pure et cristallisée dans l'alcool, la mannite se présente sous la forme de prismes quadrangulaires incolores, transparents, possédant un éclat soyeux. Elle fond à 160 degrés, sans perdre de son poids, et se réduit en un liquide incolore, qui, par le refroidissement, se prend en une masse cristalline. Elle demeure quelquefois liquide jusqu'à 140 degrés.

Lorsqu'on chauffe la mannite à 200 degrés ou qu'on la maintient à 100 degrés pendant quelque temps en contact avec de l'acide chlorhydrique, elle perd de l'eau, se transformant en un produit désigné sous le nom de *mannitane*. Ce dédoublement

s'explique au moyen de l'équation



Cette dernière, en fixant les éléments de l'eau, reproduit à son tour la mannite parfaitement pure. A une température plus élevée, la mannite se décompose entièrement, en laissant un résidu charbonneux.

L'eau la dissout en forte proportion. Peu soluble à froid dans l'alcool, elle se dissout en abondance dans ce liquide bouillant. Elle est insoluble dans l'éther.

Elle se dissout, sans se colorer, dans une solution de potasse ou de soude. L'ammoniaque la dissout pareillement sans la colorer.

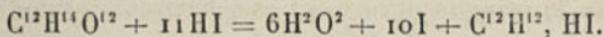
Elle dissout en fortes proportions la baryte et la chaux, avec lesquelles elle forme des combinaisons définies. Elle dissout pareillement l'oxyde de plomb.

Fondue avec de la potasse caustique, elle dégage de l'hydrogène; le résidu renferme du formiate, de l'acétate et du propionate de potasse. Distillée avec un excès de chaux, elle donne de la *propione* (métacétone).

Les acides agissent de manières diverses sur la mannite; nous examinerons très-sommairement la façon dont quelques-uns d'entre eux se comportent avec cette substance.

L'acide sulfurique la dissout en donnant naissance à des acides *mannitodisulfurique* et *mannitotrisulfurique*. L'acide tartrique chauffé à 100 degrés, avec cette substance, fournit de l'*acide mannitartrique*, et l'acide phosphorique à 150 degrés, de petites quantités d'*acide manniphosphorique*.

L'acide iodhydrique exerce sur la mannite une action réductrice très-nette. Lorsqu'on la distille dans un courant d'acide carbonique avec un grand excès d'une solution saturée d'acide iodhydrique, elle se transforme complètement en *iodhydrate d'hexylène*, ainsi que l'exprime l'équation



L'acide azotique la convertit en acides saccharique et oxalique.

Lorsqu'on délaye une partie de mannite réduite en poudre fine

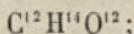
dans  $4\frac{1}{2}$  parties d'acide azotique fumant et  $10\frac{1}{2}$  parties d'acide sulfurique concentré, on obtient une bouillie qui, égouttée sur un corps poreux, se dissout aisément dans l'alcool bouillant et s'en sépare par le refroidissement.

La substance qui se forme dans cette circonstance, à laquelle nous donnerons le nom de *nitromannite*, se présente sous la forme de fines aiguilles blanches qui sont comme feutrées et présentent un éclat soyeux. Une dissolution étendue de potasse n'agit pas sur la nitromannite; une dissolution concentrée la dissout à la température de l'ébullition en se colorant en brun foncé.

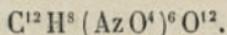
Lorsqu'on la chauffe avec précaution dans un petit tube, elle fond en dégageant des traces de vapeurs rouges et se prend par le refroidissement en une masse cristalline. Si l'on chauffe plus fort, la matière détone, mais l'explosion n'est pas assez forte pour briser le tube.

La nitromannite détone avec violence lorsqu'on la frappe sur une enclume avec un marteau. Lorsqu'on traite sa dissolution par le sulfhydrate d'ammoniaque très-concentré, de l'ammoniaque se dégage en même temps que du soufre se dépose et qu'il se régénère de la mannite.

La composition de la mannite normale est exprimée par la formule



celle de la nitromannite l'est par la formule



§ 780. La mannite engendre, par son contact avec les divers acides monobasiques, sous l'influence d'une température suffisamment élevée, des composés qui présentent la plus parfaite ressemblance avec les corps gras. Ces produits se forment par l'union directe des principes qui concourent à leur formation avec élimination d'eau; dès lors les propriétés de l'acide et celles de la mannite deviennent complètement latentes, et l'on observe dans leur production des phénomènes entièrement semblables à ceux que nous avons décrits dans la formation des éthers.

En faisant agir les acides chlorhydrique et bromhydrique sur la mannite, en vase clos, pendant plusieurs heures, à la température de 100 degrés, M. Bouchardat a obtenu une dichlorhydrine et une dibromhydrine de la mannite.

La *mannite dichlorhydrique* se présente sous la forme de belles paillettes à peine colorées en jaune, et qu'on peut obtenir entièrement incolores en agitant leur dissolution, à froid, avec du noir animal, filtrant et plaçant la dissolution dans le vide.

Cette substance se dissout, dans 22 parties d'eau, à la température ordinaire. La dissolution, qui est neutre, ne précipite pas l'azotate d'argent; l'alcool et l'éther ne la dissolvent pas. Elle fond vers 174 degrés en se décomposant partiellement.

La solution de mannite dichlorhydrique dévie faiblement vers la gauche le plan de polarisation. L'eau bouillante la décompose rapidement en acide chlorhydrique et en *mannitane monochlorhydrique*.

La *mannite dibromhydrique* s'obtient, à la manière du dérivé chlorhydrique correspondant, en faisant agir pendant longtemps une solution aqueuse d'acide bromhydrique sur la mannite.

La mannite dibromhydrique est solide, inodore, insipide. Elle est insoluble dans l'alcool, dans l'éther et dans l'eau froide. L'eau chaude et les solutions concentrées d'acide bromhydrique la dissolvent facilement. Elle cristallise en petites lamelles incolores et fond vers 178 degrés en se décomposant.

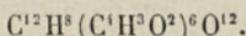
L'eau bouillante la transforme d'abord en mannite monobromhydrique, puis en mannitane. Les alcalis hydratés produisent une réaction analogue.

La *mannitane monobromhydrique* peut être isolée facilement en évaporant, au bain-marie, le mélange obtenu par l'action de l'eau bouillante sur la mannite dibromhydrique et le traitant par l'éther froid qui ne dissout pas la mannitane. Il suffit alors de filtrer et de soumettre à l'évaporation la dissolution éthérée.

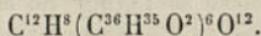
§ 781. Lorsqu'on chauffe, en vase clos, entre 200 et 250 degrés, de la mannite avec les acides acétique, butyrique, stéarique, benzoïque, etc., il se forme des combinaisons neutres qui présentent la plus exacte ressemblance avec les glycérides. La mannite cris-

tallisée, chauffée avec un excès d'acide acétique anhydre, donne un sirop très-épais d'où l'eau précipite des grains cristallins blancs, qu'on sépare au moyen du filtre et qu'on fait recristalliser.

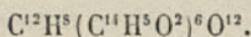
Cette substance, qui constitue la *mannite hexacétique*, est représentée par la formule



Chauffée avec l'acide stéarique, cette substance donne une mannite hexastéarique



La *mannite hexabenzoiïque* est représentée par la formule



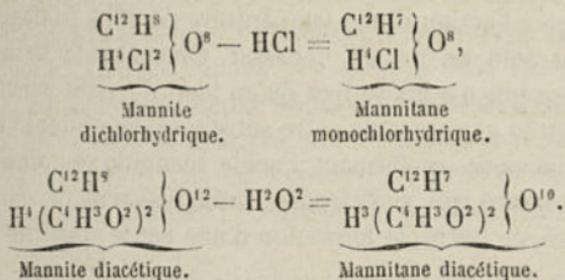
La nitromannite, dont nous avons décrit plus haut le mode de préparation et les propriétés, qui n'est autre qu'une *mannite hexanitrique*, appartiendrait au même type. Cette substance présente la plus grande ressemblance avec la glycérine trinitrique dont je vous ai entretenu § 719.

§ 782. Dans l'action des acides sur la mannite, on obtient deux sortes de composés, des éthers normaux, ceux que nous venons de décrire : ce sont les véritables *éthers mannitiques*, et des produits qu'on peut considérer comme des anhydrides de ces derniers et qu'on désigne sous le nom d'*éthers mannitaniques*. En faisant agir sur ces derniers 1 molécule d'acide, elle s'y fixe directement, sans élimination d'eau, reproduisant de la sorte un éther mannitique : telle est la manière dont l'acide benzoïque se comporte à l'égard de la mannitane benzoïque, qu'il convertit en mannite hexabenzoiïque.

On peut passer des éthers de la mannite formés par les hydracides aux éthers correspondants de la mannitane, par perte de HCl, HBr, . . . , et de ceux qui résultent de l'action des oxacides par la séparation de H<sup>2</sup>O<sup>2</sup>.

Inversement, en fixant HCl, HBr, H<sup>2</sup>O<sup>2</sup> sur les mannitanides, on reproduit les éthers normaux de la mannite ; c'est

ainsi qu'on a



Chauffés avec de l'eau pure, ces composés en fixent lentement les éléments, et reproduisent l'acide et la mannite qui les ont engendrés. Ce dédoublement, comme dans le cas des éthers, s'effectue bien plus rapidement lorsqu'on fait intervenir les acides et les alcalis hydratés.

§ 783. La mannite possède un pouvoir rotatoire tellement faible qu'il a été contesté par plusieurs chimistes, et que d'autres ont cru devoir le rapporter à la présence d'une petite quantité de sucre qui accompagne presque toujours cette substance. M. Vignon est parvenu, tout récemment, à constater l'existence de ce pouvoir rotatoire et à l'augmenter d'une manière considérable en ajoutant du borax à la dissolution.

D'après M. G. Bouchardat, qui n'a pu constater de pouvoir rotatoire dans la mannite en solution, soit dans l'eau, soit dans les alcalis ou l'acide chlorhydrique, les éthers neutres dérivés de cette substance jouiraient tous de la propriété de dévier le plan de polarisation de quantités plus ou moins considérables.

#### ACIDE MANNITIQUE. (Éq. = 196.)

§ 784. Ce composé, qui présente à l'égard de la mannite une relation de composition analogue à celle qu'on observe entre l'acide glycérique et la glycérine, l'acide acétique et l'alcool ordinaire, s'obtient, à la manière de ce dernier, en faisant agir l'air sur la mannite en présence du noir de platine.

Pour obtenir cet acide, on opère de la manière suivante. On broie de la mannite sèche avec du noir de platine dans les rap-

ports en poids de 1 à 2, on ajoute de l'eau, puis on abandonne le mélange à l'action d'une température de 36 à 40 degrés, qu'il faut avoir soin de ne pas dépasser. Quand toute la mannite a disparu, ce qui n'a guère lieu qu'au bout de trois semaines, en employant 30 grammes de cette substance, on obtient un liquide presque incolore renfermant l'acide mannitique, ainsi qu'une autre substance qui s'est formée simultanément, la *mannitone*; on observe, en outre, la formation d'une petite quantité d'acides volatils.

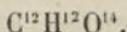
En traitant la liqueur précédente par le sous-acétate de plomb, on obtient un précipité qu'on lave et qu'on décompose ensuite par l'acide sulfhydrique. Le liquide, jeté sur un filtre, fournit une liqueur limpide d'où se sépare l'acide mannitique par l'évaporation.

§ 785. L'acide mannitique est incristallisable; il est très-soluble dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans l'éther. Chauffé dans l'air sec, il commence à se décomposer à 80 degrés.

La solution aqueuse d'acide mannitique concentré est fortement acide. Elle décompose les carbonates et dissout le fer et le zinc avec dégagement d'hydrogène.

Les mannitates sont solubles dans l'eau et incristallisables.

La composition de l'acide mannitique, dont on doit la découverte à M. Gorup-Bezanek, est représentée par la formule



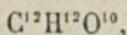
#### DULCOSE OU DULCITE. (Éq. = 182.)

§ 786. Ce produit, importé de Madagascar, mais dont l'origine est inconnue, se présente sous la forme de rognons plus ou moins arrondis, cristallisés dans toute leur masse et recouverts extérieurement de particules terreuses. On purifie facilement cette substance en la dissolvant dans l'eau, puis abandonnant la liqueur à l'évaporation. On obtient ainsi des cristaux prismatiques qui croquent sous la dent et présentent une saveur sucrée semblable à celle de la mannite.

Ce produit fond à 182 degrés, sans rien perdre de son poids,

et cristallise par le refroidissement. Chauffé au-dessus de 275 degrés, il se décompose en donnant de l'oxyde de carbone, de l'acétone, de l'acide acétique et d'autres produits qui n'ont pas été suffisamment examinés. Il est peu soluble dans l'alcool même bouillant. Sa solution aqueuse ne fermente pas au contact de la levûre de bière. Elle ne précipite pas les dissolutions métalliques neutres et ne réduit pas les oxydes de cuivre ou de mercure dans des liqueurs alcalines; elle précipite les solutions ammoniacales de cuivre.

Maintenue longtemps à 200 degrés, la dulcité perd 1 molécule d'eau et se transforme en *dulcitané*



isomère avec la mannitané.

La dulcité, abandonnée pendant quelques semaines à 40 degrés avec de l'eau, de la craie et de la caséine, donne de l'alcool, de l'acide lactique et de l'acide butyrique.

La potasse en ébullition étendue et bouillante n'altère pas la dulcité. Une dissolution concentrée paraît l'altérer au contraire. L'hydrate de potasse l'attaque à une température élevée avec formation de butyrate et d'oxalate; on observe en même temps un dégagement d'hydrogène.

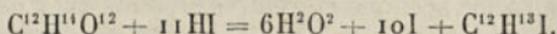
L'acide sulfurique étendu et bouillant n'attaque pas la dulcité. L'acide concentré la dissout lentement et donne un acide particulier formant avec la baryte un sel soluble qui se sépare par l'évaporation sous la forme d'une matière gommeuse.

L'acide azotique ordinaire attaque la dulcité en produisant beaucoup d'acide mucique et très-peu d'acide oxalique. Il se formerait, en outre, suivant M. Carlet, une petite quantité d'acide paratartrique. Il se pourrait, par suite, que la dulcité, substance inactive, fût le résultat de la combinaison d'une dulcité droite et d'une dulcité gauche, de même que l'acide paratartrique (substance inactive), auquel elle donne naissance, résulte de l'union de l'acide tartrique droit et de l'acide tartrique gauche.

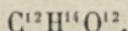
Un mélange d'acides sulfurique et nitrique fumants convertit la dulcité en un produit explosif, la *dulcité hexanitrique*, isomère de la mannite hexanitrique.

Chauffée avec l'acide iodhydrique, la dulcité éprouve la même

modification que la mannite, et se change en iodure d'hexyle, qui paraît isomère de l'hexyle normal. On a



La composition de cette substance est représentée par la formule

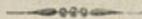


Chauffée vers 200 degrés avec les acides acétique, butyrique, stéarique, etc., la dulcité engendre des combinaisons analogues à celles que fournit la mannite.

Dans la plupart de ces produits, ce n'est pas la dulcité elle-même qui entre en combinaison, mais bien la dulcitane.

§ 787. Les fonctions chimiques de la dulcité présentent avec celles de la mannite de si grandes analogies, l'histoire de la première est tellement calquée sur celle de la seconde, que je ne crois pas devoir insister davantage sur l'étude de ce corps.

La seule distinction essentielle que l'on observe entre ces deux composés réside dans l'action de l'acide nitrique qui change la dulcité en acide mucique et la mannite en son isomère l'acide saccharique, distinction qui se retrouve dans tous leurs dérivés isomères.



## CHAPITRE XX.

## HUILES ESSENTIELLES. — RÉSINES. — VERNIS.

Généralités sur les huiles essentielles; caractères physiques. — Modes d'extraction des huiles essentielles: 1° par l'expression; 2° par la distillation avec de l'eau. Propriétés chimiques. — Classification des huiles essentielles. — Camphres. — Camphre des laurinéés. — Camphre de Bornéo. — Essence de cèdre. — Camphre de patchouli et de Thuya. — Essences sulfurées. — Huile volatile de moutarde, de cochléaria, d'ail, etc. — Résines; généralités; mode d'extraction. — Vernis.

## Huiles essentielles.

§ 788. Parmi les composés si variés que la nature organique nous présente, il en est un grand nombre qui, par l'ensemble de leurs caractères, constituent une des familles les plus intéressantes de la Chimie organique. Je veux parler des produits qui sont connus sous le nom d'*essences* ou d'*huiles essentielles*.

Ces produits, à peine connus il y a quarante ans environ, constituent pour la plupart des espèces très-nettement définies, dont quelques-unes ont été étudiées avec détails dans les Chapitres précédents.

Telles sont les essences d'amandes amères et de cumin qui appartiennent à la famille des aldéhydes; telles sont les essences de thym, d'anis, etc., qui viennent se ranger dans la classe des phénols.

Les huiles volatiles, véritables produits de sécrétion, se rencontrent en proportions plus ou moins notables dans les différents végétaux; elles se forment dans des circonstances encore inconnues, mais qu'il sera peut-être possible de déterminer un jour, en appliquant à cette étude les ingénieux procédés que la

Chimie moderne a mis en œuvre, et qui ont permis de résoudre, dans ces derniers temps, des questions fort ardues que les anciennes méthodes n'eussent pas même permis d'aborder.

§ 789. Ces huiles ne sont pas indifféremment répandues dans toutes les parties des végétaux, et les différents organes d'un même végétal peuvent souvent sécréter des huiles de nature fort différente.

Tel est l'oranger, dont les feuilles, les fleurs et les fruits produisent des huiles qui ne se ressemblent en rien.

Elles ne préexistent pas toujours dans les végétaux; ainsi les amandes amères, les fleurs d'ulmaire, la graine de moutarde noire, etc., ne contiennent pas d'huile volatile toute formée. Le concours de l'eau, d'une température convenable et d'un ferment spécial, contenu dans la semence ou dans la fleur, est nécessaire à leur production; mais ces cas sont assez rares, et ces huiles paraissent se former ordinairement pendant l'acte même de la végétation.

Lorsque ces huiles sont directement sécrétées par le végétal, on observe que leur production peut singulièrement varier avec les circonstances physiques; on sait, par exemple, qu'une vive lumière, qu'une température suffisamment élevée exercent une influence favorable; c'est ainsi que les espèces qui végètent dans le Midi donnent une proportion d'huile beaucoup plus forte que celles qui croissent dans un climat tempéré. En outre, on sait qu'aux approches de la maturation de la graine elles deviennent beaucoup plus abondantes.

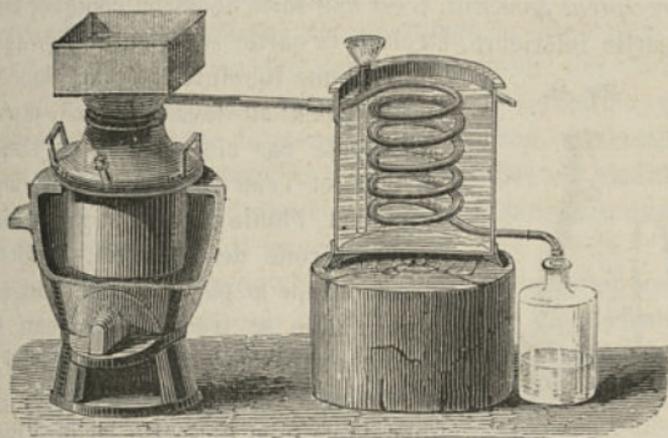
Dans les fleurs, l'huile paraît se former constamment à la surface et se volatilise à mesure qu'elle prend naissance; de là l'odeur qu'elles exhalent. Dans la tige, les feuilles et les fruits, elle est ordinairement emprisonnée dans des cellules, ce qui permet de dessécher la plante, sans occasionner de perte d'huile.

§ 790. Deux procédés peuvent être employés pour l'extraction des huiles volatiles: l'un, qu'on n'applique guère qu'aux zestes dont la partie charnue de certains fruits se trouve enveloppée, consiste à soumettre la matière réduite en pulpes à l'action d'une pression plus ou moins forte; le second, qu'on met en pratique pour la majeure partie des essences, consiste à placer la plante

dans un alambic avec de l'eau, et à soumettre ce mélange à une distillation ménagée : l'huile, entraînée par les vapeurs aqueuses, vient alors se condenser dans un récipient.

L'alambic employé pour cette distillation ressemble entièrement à celui dont on se sert pour la distillation de l'alcool ou de l'eau (*fig. 41*). On fait d'ordinaire la cucurbite très-évasée

Fig. 41.



dans le but d'augmenter la surface de chauffe et de rendre la vaporisation plus rapide. Un trou pratiqué dans la paroi de la partie supérieure du chapiteau, qu'on maintient bouché tant que dure la distillation, permet d'introduire de nouveau liquide dans la cucurbite sans être obligé de démonter l'alambic.

Si l'on ajoute aux plantes une quantité d'eau trop considérable, on n'obtient pas d'huile, mais seulement une eau distillée possédant l'odeur de l'essence; si pour éviter cet inconvénient on emploie trop peu d'eau, la plante s'attache au fond du vase, se décompose et fournit des huiles empyreumatiques qui, se mêlant à l'huile essentielle, en détruisent la suavité.

On peut obvier à cet inconvénient en introduisant les plantes dans un bain-marie métallique et les faisant traverser par la vapeur; de cette façon, la matière organique ne pouvant atteindre une température supérieure à 100 degrés ne saurait se décomposer et par

La distillation à la vapeur est surtout avantageuse pour les plantes dont l'odeur est douce et agréable. Les produits peuvent être employés immédiatement, ce qui ne saurait avoir lieu dans l'autre cas, en raison du goût de feu que les eaux faites avec le plus de soin, mais à feu nu, conservent pendant assez longtemps.

Si l'huile qu'on veut recueillir est plus légère que l'eau, on fait usage d'un récipient particulier qu'on désigne sous le nom de *récipient florentin*. C'est une sorte de flacon conique, large à la partie inférieure, étroit à la partie supérieure (fig. 42), et

Fig. 42.



muni d'une tubulure latérale, placée immédiatement au-dessus du fond, mais qui ne monte pas aussi haut que son col. L'huile et l'eau se rassemblent dans le récipient, l'huile surnage et gagne ainsi la partie étroite de l'appareil, tandis que l'eau occupe la partie la plus large. Dès que l'huile se trouve au niveau de la branche supérieure du tube recourbé, l'eau s'écoule, à mesure qu'elle arrive, par le bec de ce tube. De cette façon, l'huile se

rassemble constamment dans le récipient, tandis que l'eau s'en échappe par le bec.

Pour les huiles pesantes, il faudrait employer un récipient présentant une disposition inverse, c'est-à-dire plus étroit à la partie inférieure.

On doit à M. Amblard une légère modification au moyen de laquelle on évite des pertes lorsqu'il s'agit d'huiles légères. Celle-ci consiste à adapter au col du récipient, par l'intermédiaire d'un bouchon, un tube droit assez large, terminé à sa partie inférieure en une pointe effilée qui plonge presque jusqu'au fond du vase. C'est dans ce tube qu'arrive au fur et à mesure le produit de la condensation de la vapeur. L'huile plus légère y demeure tout entière, tandis que l'eau se répand dans toute la capacité du récipient. Dès qu'on a mis fin à l'opération, il suffit de boucher l'extrémité ouverte avec le pouce, puis, après avoir enlevé le tube qui fait ainsi fonction de pipette, de faire écouler l'eau, puis de recevoir l'huile dans un flacon.

Il y a de l'intérêt, au point de vue du rendement, à se servir, pour distiller les plantes, d'une eau déjà saturée d'huile par une première opération.

Les huiles volatiles présentent, en général, une résistance à passer à la distillation, que leur volatilité ne saurait faire prévoir. Cela tient à ce que souvent elles sont unies à d'autres matières qui détruisent leur tension : tantôt c'est une huile grasse, tantôt une substance cireuse ou résineuse.

§ 791. On peut employer avec avantage la disposition suivante pour la distillation des plantes à la vapeur. Les alambics dont on fait usage permettent d'opérer la distillation d'une manière continue avec la même quantité d'eau. La cucurbite dans laquelle on introduit la plante à distiller est double; il existe entre la coque intérieure et la coque extérieure un espace vide dans lequel arrive la vapeur d'eau.

La partie supérieure du chapiteau porte un tube en siphon; l'eau et la plante disposée dans la cucurbite étant échauffées par la vapeur qui pénètre dans le double fond, la distillation de l'essence et de l'eau ne tarde pas à se produire : les vapeurs de ces substances se condensent alors dans un serpentín disposé dans une caisse métallique et viennent se rendre dans un réservoir qui est placé au-dessous.

Si la densité de l'essence est supérieure à celle de l'eau, elle se rassemble au fond du vase et l'eau qui surnage fait retour à l'alambic en s'introduisant dans le siphon par la tubulure supérieure; est-elle plus légère, elle surnage l'eau qui, dans ce cas, retourne à l'alambic par la tubulure inférieure.

Cette disposition, qui est des plus simples, permet d'extraire les huiles essentielles contenues dans les plantes avec des proportions d'eau relativement faibles.

Un agitateur disposé dans l'intérieur de l'alambic, et mû par une manivelle extérieure, permet en outre de bien mélanger les substances pendant l'opération.

Le rendement des végétaux aromatiques en essences présente de très-grandes différences, ainsi que le prouvent les chiffres indiqués par les différents expérimentateurs.

§ 792. Beaucoup de plantes, bien que possédant une odeur

très-forte, ne renferment pas assez de principe volatil pour qu'on puisse l'en extraire par la distillation avec l'eau. Dans ce cas, on n'obtiendrait qu'une eau aromatique rendue légèrement laiteuse par la présence d'une très-petite quantité d'huile tenue en suspension. On peut néanmoins se procurer le parfum de la plante à l'aide d'une méthode connue sous le nom d'*enfleurage*.

A cet effet, on dispose la partie de la plante qui le contient entre des toiles imbibées d'huiles grasses avec lesquelles on la laisse en contact pendant un certain temps, en ayant soin de renouveler de temps à autre la plante odoriférante; après quoi l'on procède à une pression énergique qui fournit l'huile grasse saturée du principe volatil.

Il faut se garder de trop prolonger l'opération, car alors l'huile pourrait rancir ou les végétaux entrer en fermentation, ce qui constituerait un grave inconvénient.

On peut remplacer l'huile froide par de l'huile chaude dans laquelle on fait infuser pendant un quart d'heure environ la plante qu'on remplace par de nouvelles. La plante imbibée d'huile est soumise ensuite à l'expression et réunie au bain primitif. On peut arriver par cette méthode à saturer assez promptement l'huile grasse du principe odorant, qu'on peut dissoudre ensuite dans l'alcool en agitant ces liquides dans des cylindres. Après une agitation de vingt-quatre heures au plus, le parfum a passé tout entier de l'huile dans l'alcool. Ce sont ces alcools retenant en dissolution le principe odorant de la plante qui sont vendus dans le commerce de la parfumerie.

§ 793. Le point d'ébullition des essences est très-variable; il oscille entre 150 et 270 à 280 degrés. On peut quelquefois isoler par simple distillation fractionnée les deux principes qui constituent une essence, mais jamais on n'arrive par ce moyen à une séparation complète. Si l'essence renferme tout à la fois un hydrocarbure et une aldéhyde ou un alcool et une aldéhyde, l'intervention d'un bisulfite alcalin permet d'opérer la séparation complète des deux produits. Il en est de même lorsque l'essence est formée d'un mélange d'hydrocarbure ou d'alcool et d'un principe susceptible de se dissoudre dans les liqueurs alcalines, ainsi qu'on l'observe pour l'essence de girofles.

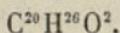
Si l'un des deux principes est solide et l'autre liquide, quoique tous deux de même nature, la séparation du premier peut s'effectuer d'une manière complète à l'aide de compressions et de cristallisations répétées; quant au second, quelque soin qu'on prenne, on ne peut le débarrasser entièrement du principe solide.

§ 794. L'odeur d'un grand nombre d'essences est désagréable lorsqu'on les respire en masse; elle devient agréable, en général, lorsque leurs vapeurs sont délayées dans une grande quantité d'air.

Les essences sont pour la plupart incolores ou ne possèdent qu'une couleur légèrement ambrée; quelques-unes néanmoins présentent une coloration bleue, verte ou jaune.

D'après M. Plesse, les essences bleues fourniraient par des distillations fractionnées une substance bleue qu'il désigne sous le nom d'*azulène*. Cette dernière bout à 302 degrés en donnant une vapeur bleue. Sa densité est de 0,910.

Sa composition est représentée par la formule



Les essences vertes renferment de l'*azulène* mélangé à un principe jaune, de nature résineuse, dont la séparation exige de nombreux fractionnements.

D'après M. Gladstone, à qui l'on doit des observations intéressantes sur ce sujet, cette matière bleue, qu'il désigne sous le nom de *cérulene*, ne saurait être obtenue à l'état de pureté par suite de la décomposition partielle qu'elle éprouve à chaque distillation et de sa transformation en une substance résineuse.

§ 795. Les essences possèdent un pouvoir dispersif assez considérable; la plupart exercent une action sur la lumière polarisée: les unes sont dextrogyres, les autres lévogyres à des degrés très-variables. Il n'en est qu'un petit nombre qui soient inactives.

Le tableau suivant, qu'on doit à M. Buignet, fait connaître la densité, le pouvoir rotatoire et l'indice de réfraction d'un grand nombre d'essences.

ESSENCES.	TEMPÉ- RATURE.	DENSITÉS.	POUVOIR rotatoire.	INDICE de réfraction.	
Amandes amères . . . . .	+12 <sup>0</sup>	1,059	(a) <sub>j</sub> = 0	1,550	
Aspic pur . . . . .	+12	"	+ 3,30	"	
Bergamote . . . . .	+12	0,868	+18,45	1,468	
Camomille . . . . .	+12	0,881	+48,80	1,462	
Cannelle de Chine . . . . .	+12	1,064	0	1,593	
Cannelle de Ceylan . . . . .	+12	1,033	"	1,563	
Carvi . . . . .	+12	0,916	+87,33	1,493	
Cédrat . . . . .	+12	0,835	+88,88	1,478	
Citron . . . . .	+12	0,851	+87,65	1,479	
Copahu . . . . .	+12	"	-17,33	"	
Fenouil . . . . .	+12	0,984	+ 8,13	1,555	
Genièvre . . . . .	+12	0,879	-14,79	1,495	
Girofle . . . . .	+12	1,542	0	1,061	
Lavande . . . . .	+12	0,886	-21,20	1,467	
Menthe poivrée anglaise . . .	"	0,904	-34,29	1,469	
" française . . . . .	"				-14,30
" Pouliot . . . . .	"				+25,07
Muscades . . . . .	"	0,874	+34,28	1,483	
Néroli . . . . .	"	"	+10,25	"	
Fleur d'oranger (de Paris) . . .	"	0,887	"	1,482	
" (du Midi) . . . . .	"	0,878	"	1,478	
Orange . . . . .	"	0,847	"	1,477	
Petits grains . . . . .	"	"	+20,47	"	
Romarin . . . . .	"	0,896	+14,67	1,475	
Santal citrin . . . . .	"	0,975	-24,30	1,514	
Sassafras . . . . .	+12	1,087	+ 2,45	1,541	
Sauge . . . . .	"	0,896	- 8,93	1,475	
Térébenthine . . . . .	"	0,867	-43,50	1,476	
Thym . . . . .	"	0,890	-11,23	1,483	

§ 796. La solubilité des essences dans l'eau, quoique en général très-faible, permet néanmoins à un grand nombre d'entre elles de communiquer à ce liquide et leur odeur et leurs propriétés thérapeutiques.

L'oxygène leur fait éprouver une altération plus ou moins profonde. Par une longue exposition à l'air, elles s'épaississent en effet, deviennent visqueuses et finissent souvent par se solidifier. Le produit solide ainsi formé présente la plus grande ressemblance avec les résines.

L'oxygène, au moment de sa séparation d'une de ses combinaisons, agit beaucoup plus énergiquement : c'est ainsi que l'acide azotique concentré peut enflammer un grand nombre d'essences, tant l'action est brusque et, par suite, la chaleur développée considérable.

Les propriétés chimiques des essences sont très-variables; ces produits représentant des mélanges de substances dont les fonctions sont très-diverses.

Le chlore et le brome les attaquent en général assez énergiquement en donnant naissance à des produits de substitution.

L'iode les attaque pareillement, surtout à chaud; dans ce cas, le plus ordinairement l'essence se charbonne en raison d'une action trop énergique; quelquefois même le mélange fait explosion.

L'acide sulfurique dissout un grand nombre d'essences en prenant une coloration d'un rouge brunâtre.

§ 797. Les essences sont très-fréquemment falsifiées; on emploie le plus communément à cet effet l'essence de térébenthine, en raison de son bas prix; on se sert aussi quelquefois d'alcool et d'huiles fixes.

La falsification au moyen de l'alcool et des huiles fixes est facile à reconnaître; il n'en est plus de même lorsqu'il s'agit de l'essence de térébenthine, à moins que cette dernière n'entre dans le mélange en proportions un peu notables. Nous ne pouvons ici que signaler ce genre de fraude sans qu'il nous soit permis d'indiquer les moyens employés pour la reconnaître.

§ 798. De même que les huiles grasses, la plupart des huiles volatiles sont formées de deux principes: l'un, liquide à la température ordinaire, qu'on désigne sous le nom d'*éléoptène*; l'autre, solide, généralement fusible à une température peu élevée, qu'on désigne sous le nom de *stéaroptène*. Le camphre, par exemple, est une véritable huile essentielle concrète.

Les unes, et celles-là sont en très-grand nombre, renferment

deux éléments seulement, le carbone et l'hydrogène; et, chose bien digne de remarque, il n'est aucun végétal qui ne renferme de ces huiles hydrocarbonées. Néanmoins la majeure partie des huiles volatiles contiennent, en outre, de l'oxygène. Toutes les huiles volatiles pesantes en renferment même ordinairement une proportion assez forte; ainsi l'huile de girofle en contient 22 pour 100 de son poids, et l'huile volatile fournie par la fleur du *Gaultheria procumbens* en renferme jusqu'à 31,5 pour 100.

Il est quelques huiles qui renferment, en outre, de l'azote et du soufre; mais ces dernières sont en fort petit nombre.

Dans toutes les huiles volatiles connues, à de rares exceptions (huiles de rue, de menthe, etc.), le carbone est à l'hydrogène dans un rapport plus grand que celui de 1 à 1, rapport qu'on rencontre dans le gaz oléfiant et ses congénères. On s'explique alors facilement pourquoi ces produits brûlent avec une flamme fuligineuse et de couleur rougeâtre; car une proportion notable de carbone, échappant à la combustion, se dépose à l'état de noir de fumée dans l'intérieur de la flamme, et la refroidit assez pour lui ôter son éclat.

Les huiles volatiles oxygénées sont toujours accompagnées d'huiles hydrocarbonées. Les essences de *cumin*, d'*ulmaire*, de *gaultheria*, de *piment*, de *girofle*, de *camomille*, de *valériane*, etc., nous en offrent des exemples.

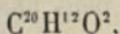
Ce carbure d'hydrogène possède le plus souvent la composition de l'huile de térébenthine; il joue probablement un rôle important dans la végétation, et peut-être est-ce là le point de départ de la formation des huiles qui renferment de l'oxygène. La séparation du carbure d'hydrogène de l'huile oxygénée est ordinairement assez facile à opérer, le point d'ébullition de cette dernière étant presque toujours de beaucoup supérieur à celui du premier.

Dans un travail que nous avons publié sur ces matières, M. Gerhardt et moi, nous avons constaté la présence de ce carbure d'hydrogène dans un grand nombre d'huiles oxygénées naturelles, en faisant usage d'hydrate de potasse chauffé à une température capable d'en opérer la fusion; dans cette circonstance, l'huile oxygénée, décomposant l'eau de l'hydrate alcalin,

fixe son oxygène pour produire un acide qui possède toujours une relation de composition fort simple avec elle, tandis que l'huile hydrocarbonée, n'éprouvant aucune altération de la part de cet agent, se sépare et passe à la distillation.

Dans certains cas il existe entre le carbure d'hydrogène et l'huile oxygénée des relations d'une extrême simplicité, qui tendent à faire supposer que la seconde dérive du premier par un simple phénomène de substitution.

Ainsi la partie oxygénée de l'essence de cumin a pour formule



tandis que le carbure d'hydrogène qui l'accompagne est représenté par la formule



Ce dernier prend-il d'abord naissance dans la graine pour fournir ensuite, par un phénomène de substitution, l'huile oxygénée, ou bien ces deux produits se forment-ils simultanément ? C'est ce qu'on ne saurait décider aujourd'hui. Dans le but de résoudre cette question, nous avons fait agir sur le cymène  $C^{20}H^{14}$ , M. Gerhardt et moi, divers agents d'oxydation, tels que l'acide azotique faible, l'acide chromique, le peroxyde de plomb, un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse. Dans ces diverses circonstances l'huile s'oxyde, forme des produits cristallisés, doués de propriétés acides, mais ne donne pas de *cuminol* (*principe oxygéné de l'essence de cumin*).

§ 799. Ces huiles si diverses peuvent, pour la plupart, se ramener à un petit nombre de types bien définis, ainsi que l'a proposé M. Dumas, et l'on peut, dans l'état actuel de nos connaissances sur ces produits, établir, en ce qui les concerne, une classification fort simple, entièrement basée sur l'observation des faits.

Je diviserai donc ces composés en quatre genres, ainsi qu'il suit :

1° GENRE HYDROCARBURE.	{	Essence de térébenthine.	$C^{20}H^{16}$ ,
		Essence de poivre . . . . .	$C^{20}H^{24}$ ,
		Essence de cubèbe . . . . .	$C^{20}H^{24}$ ,
		Cymène . . . . .	$C^{20}H^{14}$ ;
		.....	.....

2 <sup>o</sup> GENRE ALCOOL.....	{ Huile de pomme de terre. C <sup>6</sup> H <sup>12</sup> O <sub>2</sub> ;
	{ Essence de menthe..... C <sup>20</sup> H <sup>20</sup> O <sub>2</sub> ;
3 <sup>o</sup> GENRE ALDÉHYDE. ...	{ Ess. d'amandes amères.. C <sup>14</sup> H <sup>6</sup> O <sub>2</sub> ;
	{ Essence de cannelle..... C <sup>18</sup> H <sup>6</sup> O <sub>2</sub> ;
	{ Essence de cumin..... C <sup>20</sup> H <sup>12</sup> O <sub>2</sub> ;
	{ ..... .....
4 <sup>o</sup> GENRE ACIDE.....	{ Huile volatile de piment. C <sup>20</sup> H <sup>12</sup> O <sub>2</sub> ;
	{ Huile volatile de girofle.. C <sup>20</sup> H <sup>12</sup> O <sub>2</sub> ;

On pourrait alors placer dans une catégorie spéciale les essences diverses qui, par l'ensemble de leurs caractères, ne sauraient encore aujourd'hui trouver place dans les groupes précédents.

Quant aux essences sulfurées, elles forment un groupe à part; leur étude, faite avec beaucoup de soin, a démontré qu'elles étaient pour la plupart des sulfures ou sulfo-cyanures de radicaux alcooliques ou phénoliques.

§ 800. Toutes les essences qui possèdent une fonction bien définie ayant été étudiées avec soin dans les divers Chapitres qui traitent des hydrocarbures, des alcools, des aldéhydes, des acides, des phénols, etc., il serait superflu d'y revenir. En ce qui concerne celles dont les fonctions sont encore très-incertaines en raison de l'imperfection de leur étude, nous ne saurions en parler davantage. Quant aux hydrocarbures, tels que les essences de citron, d'orange, d'élémi, de copahu, de poivre, etc., bien que leurs propriétés soient tellement analogues à celles de l'essence de térébenthine que ce que nous en pourrions dire ne serait qu'une répétition, nous croyons néanmoins devoir y revenir très-sommairement.

Mais parmi les essences oxygénées dont nous ne saurions parler, toutes celles qui sont bien définies ayant été étudiées avec soin en leur place, il en est une des plus intéressantes par son abondance, par ses applications, par les substances variées qu'on peut en faire dériver, et qu'il est encore difficile de classer à l'heure qu'il est, malgré l'étude attentive qu'en ont faite un grand nombre d'habiles chimistes : je veux parler du camphre. Par certains côtés, ce composé nous apparaît comme un alcool; par

d'autres, il se rapproche des phénols ; certains chimistes inclineraient à le placer dans la famille des acétones.

Tout ce qu'on peut dire quant à présent, c'est que ce corps offre une relation des plus intimes avec le cymène ; et en effet nous verrons que, tandis que, sous l'influence des agents de déshydratation, tels que l'anhydride phosphorique, il se dédouble en cet hydrocarbure et en eau, il se change, par simple perte d'hydrogène, en *cymophénol*, et que, par l'action du persulfure de phosphore, il se transforme dans le composé sulfuré correspondant, le *thiocymol*.

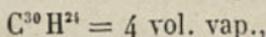
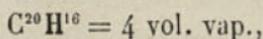
N'ayant pas de fonctions suffisamment définies, et encore, bien que par certains caractères il paraisse devoir appartenir à la famille des acétones, nous croyons plus convenable, en attendant que de nouvelles expériences aient déterminé sa fonction définitive, de l'étudier à part.

Avant d'aborder son étude, nous reviendrons en quelques mots sur les hydrocarbures.

## Hydrocarbures.

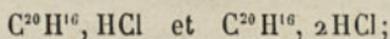
§ 801. En traitant des hydrocarbures, dans le second Chapitre de cet Ouvrage, je vous ai fait voir que ceux de la quatrième famille, qui se forment au sein des végétaux, se distinguaient des hydrocarbures engendrés sous l'influence des forces brutales dont nous disposons, telles que l'intervention de réactifs énergiques ou l'action d'une température élevée, par une altérabilité beaucoup plus considérable, comme s'ils conservaient encore ce cachet particulier que la vie imprime aux composés qu'elle a façonnés. C'est ainsi qu'on trouve chez la plupart de ces produits la propriété d'agir sur la lumière polarisée dont les hydrocarbures artificiels sont toujours dépourvus.

Ces composés si nombreux, et qui nous présentent des cas d'isomérisie des plus intéressants, viennent se grouper, pour la plupart, dans deux séries représentées par les formules

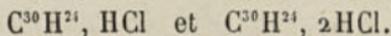


le point d'ébullition des premiers étant compris entre 160 et 175 degrés, celui des seconds entre 250 et 270 degrés.

Les premiers forment avec le gaz chlorhydrique les deux séries de composés



les seconds donnent naissance à des composés analogues représentés par les formules



Les hydrocarbures extraits des essences de térébenthine, de citron, d'élémi, de gomart, de laurier, de lavande, de marjolaine, de cajepout, etc., sont représentés par la formule



Les hydrocarbures extraits des essences de Bornéo, de myrthe,

de cubèbes, sont représentés par la formule

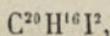


En perdant  $H^2$ , les hydrocarbures du premier groupe deviennent, ainsi qu'il résulte des recherches de MM. Barbier, Oppenheim et Kekulé,

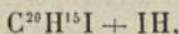


substance hydrocarbonée, qu'on rencontre dans l'essence de cummin, accompagnant l'aldéhyde cuminique, ainsi que dans d'autres huiles essentielles, et que nous avons étudiée sous le nom de *cymène* (§ 127).

D'après M. Kekulé, la transformation de l'essence de térébenthine en cymène s'effectuerait facilement sous l'influence de l'iode. Il pense qu'il se ferait un premier produit



qui se dédoublerait d'abord en

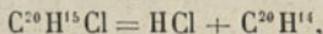


ce dernier donnant finalement

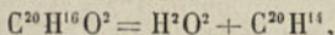


De même que des hydrures précédents, qu'on désigne sous le nom générique de *terpènes*, on peut passer à ce dernier par perte d'hydrogène, de même on peut remonter du cymène aux terpènes par fixation de cet élément.

L'examen comparatif du cymène naturel et des divers cymènes obtenus, soit par la décomposition des produits



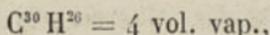
soit par l'action de l'acide phosphorique anhydre sur le camphre



semble établir à leur égard l'identité la plus parfaite. En effet, leur odeur, leur densité, leur indice de réfraction, leur pouvoir dispersif et leurs points d'ébullition semblent se confondre. Ils se caractérisent tous, en outre, par la propriété de se transfor-

mer, sous des influences oxydantes, en acides paratoluique et téréphtalique.

On peut également rattacher à ce groupe de composés l'hydrocarbure



qui prend naissance dans l'action réciproque de l'acide iodhydrique et de la santonine, ainsi que vous l'avons vu § 766, et qui paraît également se former lorsqu'on distille le camphre de patchouli sur de l'acide phosphorique anhydre.

Le genre hydrocarbure, dont nous venons de rappeler les principales propriétés et dont l'essence de térébenthine (§ 101) peut être considérée comme le type, est sans contredit l'un des plus importants de la grande famille des huiles essentielles, en ce que, d'une part, la nature nous le présente en grande abondance, et parce qu'en outre il est accompagné de produits qui présentent toujours, avec les composés qui le constituent, des relations fort simples, et qui doivent en dériver, soit par substitution, soit par fixation d'eau, ou bien encore par la perte d'un certain nombre d'équivalents de carbone et d'hydrogène. Bien qu'on n'ait pu, jusqu'à présent, que dans quelques cas très-rares, établir directement la dérivation de ces produits, il n'en demeure pas moins démontré qu'il existe une relation étroite entre les hydrocarbures et les huiles oxygénées qui les accompagnent; il suffit, pour s'en convaincre, de se rappeler ce que nous avons dit § 99 en ce qui concerne le bornéène et le bornéol, le premier dérivant du second par la perte de  $\text{H}^2\text{O}^2$ , et pouvant se régénérer à son tour par la fixation de cette même molécule d'eau.

Cela posé, nous allons nous occuper de l'étude du camphre, qui, par sa composition et ses métamorphoses, paraît se rattacher aux hydrocarbures dont nous venons de parler, ainsi que de quelques substances analogues qu'on n'a pu jusqu'à présent faire rentrer dans aucune des familles précédemment étudiées, leurs fonctions n'étant pas suffisamment définies.

## CAMPHRE. (Éq. = 152.)

§ 802. On retire de certains *Laurus*, et notamment du *Laurus camphora*, qui croît en abondance au Japon, une huile essentielle concrète, douée d'une odeur toute spéciale, à laquelle on donne le nom de *camphre*. Il suffit, pour l'en extraire, de débiter le bois en petits fragments qu'on introduit avec de l'eau dans une cucurbite surmontée d'un chapiteau garni de paille de riz. En soumettant ce liquide à la distillation, les vapeurs aqueuses entraînent avec elles le camphre, qui vient s'attacher aux cordes qu'on a disposées dans l'intérieur; on obtient de la sorte le camphre brut. Pour le purifier, on l'introduit dans de grandes fioles de verre à fond plat, analogues à celles dont on fait usage pour la sublimation du sel ammoniac. Sous l'influence d'une faible élévation de température, le camphre se réduit en vapeurs, qui viennent se condenser contre les parois froides de la fiole, sur lesquelles elles se moulent de manière à prendre la forme de pains hémisphériques, sous laquelle on le rencontre dans le commerce.

Bien que doué d'une faible tension, le camphre répand une odeur très-forte à la température ordinaire. Lorsqu'on le conserve en vase clos, la portion de la matière qui se trouve en contact avec les parois fortement éclairées se volatilise et vient se condenser sur les parties qui se trouvent dans l'ombre sous la forme de cristaux brillants, doués d'une très-grande netteté.

On connaît trois variétés de camphre, le *camphre droit*, qui dévie à droite le plan de polarisation de la lumière; le *camphre gauche*, qui le dévie à gauche de la même quantité, et le *camphre inactif*, qui n'exerce aucune action sur la lumière polarisée.

§ 803. Le camphre fond à 175 degrés et bout vers 205. Sa densité est de 0,986. La densité de sa vapeur est égale à 5,32. C'est un corps doué d'une assez grande élasticité, ce qui rend sa pulvérisation difficile. Pour le réduire en poudre, il est nécessaire de l'humecter d'un peu d'alcool.

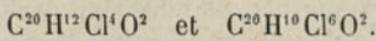
A peine soluble dans l'eau, le camphre se dissout en propor-

tion considérable dans l'alcool, l'esprit-de-bois, l'acide acétique, l'acétone, l'éther ordinaire et les éthers composés. Il s'enflamme par l'approche d'un corps en ignition et brûle avec une flamme blanche fuligineuse.

En dirigeant des vapeurs de camphre sur de la tournure de fer chauffée au rouge, on obtient divers produits, au nombre desquels figure le benzène.

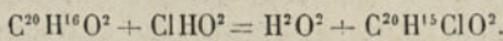
Le chlore et le brome l'attaquent difficilement.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore sec dans du camphre dissous dans le perchlorure de phosphore, on obtient des produits de substitution d'autant plus avancés que le contact du chlore a été plus prolongé. On est parvenu, en opérant de la sorte, à isoler deux composés définis



Camphre quadrichloré.    Camphre hexachloré.

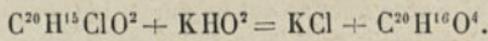
Mis en présence d'une solution concentrée d'acide hypochloreux, le camphre se transforme en un liquide huileux qui tombe au fond du vase et se prend bientôt, par l'agitation, en une substance cristalline présentant l'aspect du camphre. C'est du camphre monochloré dont la formation s'explique facilement au moyen de l'équation



Camphre.

Camphre monochloré.

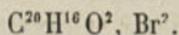
En chauffant ce produit pendant plusieurs heures, à 80 degrés, avec une solution alcoolique de potasse, on enlève l'équivalent de chlore qu'on remplace par de l'hydroxyle. On obtient ainsi l'*oxycamphre*



Camphre monochloré.

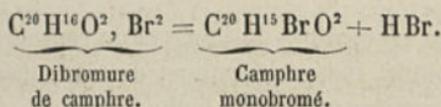
Oxycamphre.

Le camphre s'unit au brome à froid en formant un composé très-instable, représenté par la formule



Soumis à la distillation, ce produit se dédouble en acide bromhydrique et en camphre monobromé.

La réaction s'explique au moyen de l'équation

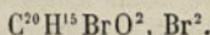


Ce dernier, qui est insoluble dans l'eau, se dissout facilement dans l'alcool, d'où il se dépose par l'évaporation sous la forme de prismes déliés incolores. Il se volatilise dans un courant de vapeur aqueuse, et, dans ce cas, il se sépare sous la forme de fines aiguilles blanches.

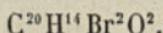
Il fond à 67 degrés et bout à 274, en se décomposant partiellement.

D'après M. Schwartz, il donne avec les acides chlorhydrique et bromhydrique des composés liquides.

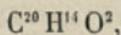
M. Perkin a reconnu, de son côté, que le camphre monobromé s'unit au brome pour former la combinaison



Ce produit se décompose par la chaleur, à la manière du dibromure de camphre, et fournit le composé



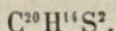
L'iode chauffé pendant plusieurs heures avec du camphre, dans un appareil à reflux, ces corps étant employés dans les rapports en poids de 1 du premier pour 5 du second, le transforme en *cymophénol*



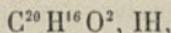
avec formation d'acide iodhydrique.

Pour séparer le cymophénol, on distille le produit de la réaction en rejetant tout ce qui passe au-dessous de 170 degrés. Le résidu, traité par la potasse, s'y dissout en partie. La solution alcaline filtrée, puis sursaturée par l'acide chlorhydrique, est reprise par l'éther, qui le dissout et l'abandonne, par l'évaporation, sous la forme d'une huile un peu épaisse, ne se concrétant pas à  $-25^{\circ}$ , et bouillant entre 231 et 232 degrés. Ce pro-

duit, qui est l'isomère du thymol, se transforme par l'action du persulfure de phosphore en *thiocymol*.



Dans l'action réciproque de l'iode et du camphre, il se forme, suivant M. Kekulé, indépendamment du cymophénol, une combinaison de camphre et d'acide iodhydrique

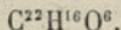


qui fume à l'air et se présente sous la forme d'une bouillie cristalline très-déliquescente.

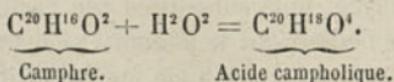
Le camphre absorbe le gaz chlorhydrique et se transforme en un liquide incolore, qui résulte de l'union d'équivalents égaux de ces deux corps. L'eau détruit facilement cette combinaison et met le camphre en liberté.

D'après M. Baubigny, le sodium agit sur le camphre dissous dans le toluène en produisant tout à la fois du *camphre sodé* et du *bornéol sodé*. Le magma qui s'est produit, étant soumis à l'action de l'acide carbonique, donne naissance, d'après MM. de Santo et Silva, à du *bornéol carbonate de soude* très-instable et à du *camphol carbonate* relativement stable. L'acide mis en liberté par l'action de l'acide chlorhydrique sur ce dernier se présente sous la forme de petits cristaux qui fondent à 118 degrés en se décomposant partiellement en acide carbonique et en camphre.

La composition de cet acide est représentée par la formule



Les dissolutions alcalines, même concentrées, n'exercent aucune action sur le camphre, soit à froid, soit à chaud. Fait-on passer sa vapeur sur de la chaux potassée, chauffée à 400 degrés, le camphre fixe 1 molécule d'eau et se transforme en un acide qui s'unit à la base alcaline; on donne à cet acide le nom d'*acide campholique*. Sa production s'explique au moyen de l'équation suivante :

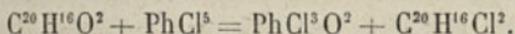


Nous connaissons maintenant un grand nombre d'exemples de

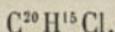
la formation d'acides résultant de l'assimilation des éléments de l'eau par des corps neutres.

Le perchlorure de phosphore agit vivement sur le camphre ; d'après Gerhardt, il se formerait dans cette réaction une matière cristalline dont l'odeur est identique à celle du chlorhydrate de térébène et qui resterait dissoute dans l'oxychlorure de phosphore produit en même temps, d'où on la précipiterait par une addition d'eau.

La réaction, fort simple, s'explique au moyen de l'équation



Le produit précédent serait peu stable et se dédoublerait partiellement par la distillation en acide chlorhydrique et en

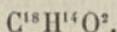


Ce dernier se décomposerait à son tour sous l'influence de la chaleur en acide chlorhydrique et en cymène.

§ 804. Lorsqu'on fait digérer du camphre avec deux ou trois fois son poids d'acide sulfurique, au maximum de concentration à la température de 100 degrés pendant plusieurs heures, et qu'au bout de ce temps on verse de l'eau sur le mélange, il vient nager à la surface de la liqueur acide une huile neutre étudiée d'abord par M. Chautard et postérieurement par M. Schwanert, à laquelle on donne le nom de *camphrène*.

Ce produit, après purification, se présente sous la forme d'un liquide légèrement ambré dont l'odeur est agréable et la saveur brûlante. Sa densité est de 0,961 à 20 degrés. Il ne se solidifie pas à  $-10^{\circ}$  et bout entre 230 et 235 degrés. Il n'exerce aucune action sur la lumière polarisée. Insoluble dans l'eau pure, il se dissout facilement dans l'alcool et l'éther.

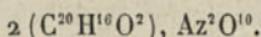
Isomère avec la phorone, ce composé, qui serait l'homologue inférieur du camphre, est représenté par la formule



Distillé sur de l'acide phosphorique anhydre, le camphre se scinde en eau et en cymène, suivant MM. Dumas et Peligot. Le chlorure de zinc transforme pareillement le camphre en cymène ;

il se forme en même temps divers hydrocarbures de la série benzénique.

§ 805. L'acide azotique dissout le camphre, avec lequel il forme une combinaison définie, dont la composition serait représentée, suivant M. Kachler, par la formule

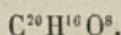


Par une ébullition prolongée du camphre avec dix fois son poids d'acide azotique concentré, ce corps finit par disparaître en engendrant un acide découvert par Kosegarten, et étudié postérieurement par MM. Bouillon, Lagrange, Brandes, Liebig et M. Malaguti. Cet acide, qui se dépose sous la forme de cristaux par le refroidissement de sa dissolution nitrique, peut être facilement purifié par plusieurs cristallisations.

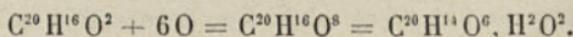
Ce composé, qu'on désigne sous le nom d'*acide camphorique*, dévierait à droite le plan de polarisation. Il se présente tantôt sous la forme de paillettes, tantôt sous celle d'aiguilles incolores et transparentes.

Il fond à 70 degrés. Sa saveur est à la fois acide et amère. Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout beaucoup mieux dans l'eau bouillante. L'alcool, l'éther, les huiles grasses et volatiles le dissolvent facilement.

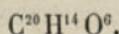
Sa composition est représentée par la formule



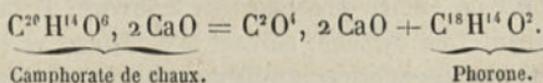
Sa génération s'explique au moyen de l'équation



Soumis à la distillation sèche, il se dédouble entièrement en eau et en anhydride camphorique



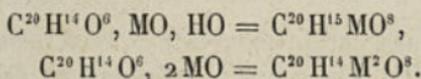
La distillation d'un camphorate alcalin neutre, parfaitement desséché, fournit de la phorone



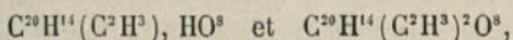
Lorsqu'on fait agir l'acide azotique sur le camphre extrait de la matricaire, qui dévie à gauche le plan de la lumière polarisée, on obtient un acide dont les propriétés physiques et chimiques sont identiques à celles du précédent, dont il diffère en ce qu'il dévie à gauche le plan de polarisation d'une quantité rigoureusement égale à celle dont l'autre le dévie à droite. On donne pour cette raison, à cette seconde variété d'acide camphorique, le nom d'*acide camphorique gauche*.

On connaît un troisième isomère désigné sous le nom d'*acide paracamphorique*, qu'on peut se procurer en mêlant des poids égaux d'acides droit et gauche. Ce composé, qui, relativement aux acides camphorique, joue le même rôle que l'acide paratartrique à l'égard des acides tartriques, n'exerce comme lui aucune action sur la lumière polarisée; comme lui il est inactif par compensation.

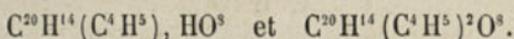
§ 806. L'acide camphorique, étant bibasique, forme deux classes de sels, des sels acides et des sels neutres,



Il donne également naissance à deux sortes d'éthers; c'est ainsi qu'on connaît un acide méthylcamphorique et un camphorate de méthyle

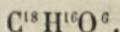


un acide éthylcamphorique et un camphorate d'éthyle



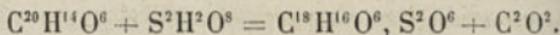
On connaît trois dérivés amidés de l'acide camphorique, l'*acide camphoramique*, la *camphoramide* et la *camphorimide*.

Il fournit encore, avec l'acide sulfurique, un dérivé qui ne renferme plus d'acide camphorique, ainsi qu'on l'observe dans la formation des acides sulfacétique, sulfobenzoïque, etc., mais bien un composé



On observe dans sa formation un dégagement d'oxyde de car-

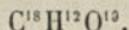
bone. La formation de ce composé peut, par suite, s'expliquer au moyen de l'équation



Cet acide, qui cristallise parfaitement bien, est bibasique comme l'acide camphorique et forme deux classes de sels qui cristallisent également bien.

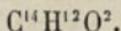
§ 807. Les eaux mères sirupeuses de la préparation de l'acide camphorique renferment, d'après M. Kachler, un nouvel acide qu'on peut en isoler en les abandonnant à elles-mêmes pendant plusieurs mois. Elles se transforment en une bouillie cristalline qu'on exprime et qu'on soumet à plusieurs cristallisations. On obtient finalement des prismes courts dont la saveur est à la fois rance et acide, qui se dissolvent facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Ce nouveau composé, désigné sous le nom d'*acide camphoronique*, a pour composition

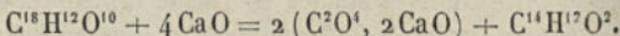


Il forme des sels parfaitement définis, renfermant 1, 2 et 3 équivalents de métal. On connaît également un éther camphoronique qui se présente sous la forme d'une huile dense, incolore, bouillant à 302 degrés.

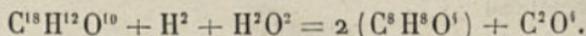
Le camphoronate de chaux, soumis à la distillation, laisse pour résidu du carbonate de chaux, en même temps qu'il passe à la distillation une huile bouillant entre 110 et 115 degrés, dont la composition est exprimée par la formule



Sa formation s'explique au moyen de l'équation

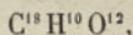


Fondu avec de la potasse, il donne de l'acide butyrique, dont la formation est accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique



Lorsqu'on chauffe l'acide camphoronique à 130 degrés avec du

brome, il se dégage de l'acide bromhydrique en même temps qu'il se forme un nouvel acide n'en différant que par 2 équivalents d'oxygène en plus, et que, pour cette raison, on désigne sous le nom d'*acide oxycamphorique*. Ce produit, dont la composition est représentée par la formule



forme des cristaux volumineux bien définis, très-brillants, qui appartiennent au système clinorhombique.

§ 808. Il exsude du *Dryabalanops camphora* un liquide visqueux renfermant une substance cristallisable, qui jouit de propriétés analogues à celles du camphre, dont nous avons décrit les propriétés, t. I<sup>er</sup>, § 273, sous le nom de *bornéol*. Ce composé, qui ne diffère du camphre dont nous venons de tracer l'histoire que par 2 équivalents d'hydrogène en plus, est considéré par M. Berthelot comme un alcool dont le camphre deviendrait alors l'aldéhyde.

§ 809. Plusieurs huiles volatiles de la famille des Labiées laissent déposer, soit spontanément, soit par refroidissement, un stéaroptène qui jouit de toutes les propriétés chimiques du camphre et qui n'en diffère que par l'action qu'il exerce sur la lumière polarisée.

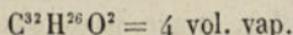
Beaucoup de plantes fournissent, lorsqu'on les distille avec de l'eau, des huiles volatiles concrètes qui présentent les analogies les plus manifestes avec le camphre. Nous allons passer en revue quelques-uns de ces stéaroptènes.

#### ESSENCE DE CÈDRE. (Éq. = 234.)

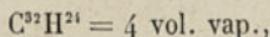
§ 810. L'essence de cèdre brute renferme une huile et une matière cristallisable, volatiles toutes deux, qu'on peut séparer par la distillation.

La matière solide, purifiée par l'expression et la cristallisation dans l'alcool, affecte la forme d'aiguilles d'un éclat brillant et soyeux. Son odeur aromatique rappelle celle du bois de cèdre; sa saveur est brûlante. Elle fond à 74 degrés, se dissout en très-faible proportion dans l'eau, et en quantité considérable dans l'alcool.

L'analyse et la densité de vapeur de cette substance conduisent à la formule



Le liquide est un carbure d'hydrogène désigné sous le nom de *cédrene*, dont la composition, exprimée par la formule

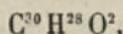


nous démontre qu'il ne diffère de la partie cristallisée que nous appelons *cédrol* que par 1 molécule d'eau.

CAMPBRE DE PATCHOULI. (Éq. = 224.)

§ 811. En étudiant l'essence de patchouli, M. Gal a remarqué qu'elle laissait déposer avec le temps un produit neutre parfaitement cristallisé qui paraît être isomère avec l'essence elle-même.

L'analyse de ce produit, qu'il a pu se procurer postérieurement en assez grandes quantités, conduit à la formule



ce qui en ferait un homologue du bornéol.

Ce composé, désigné par M. Gal sous le nom de *campbre de patchouli*, fond entre 54 et 55 degrés et bout régulièrement à 296 degrés. Sa densité, prise à la température de 4°,5, est de 1,051.

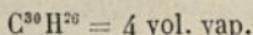
Insoluble dans l'eau, cette substance se dissout abondamment dans l'alcool et dans l'éther.

Le campbre se sépare de ces dissolutions, sous la forme de cristaux parfois très-volumineux et très-réguliers. Ces cristaux appartiennent au système hexagonal et sont généralement constitués par des prismes hexagonaux terminés par une pyramide à six faces.

Cette substance dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière, contrairement à ce qu'on observe pour le campbre de Bornéo (bornéol).

Ce nouveau campbre, traité par l'anhydride phosphorique ou

distillé sur du chlorure de zinc, se dédouble en eau et en un hydrocarbure auquel l'analyse assigne la formule



Il reste à déterminer maintenant si ce produit est identique ou simplement isomérique avec l'hydrocarbure, dont M. Cannizaro a signalé la formation dans l'action réciproque de l'acide iodhydrique et de la santonine (§ 766).

#### CAMPBRE DE THUYA. (Éq. = 166.)

§ 812. Cette essence, dont M. Riche poursuit l'étude, se présente sous la forme d'un liquide brun dont l'odeur forte est caractéristique. Soumise à la distillation, elle commence à bouillir à 230 degrés, puis la température s'élève rapidement à 260 et la moitié du liquide au moins passe entre cette température et 285 degrés; enfin lorsque les dernières portions distillent le thermomètre marque environ 330 degrés.

Par le refroidissement, on n'observe rien de particulier dans le liquide qui distille au-dessous de 260 degrés; mais les produits qui bouillent au-dessus de cette température ne tardent pas à déposer des cristaux; le liquide qui passe de 285 à 320 degrés se prend même complètement en masse.

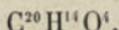
Pour débarrasser ces cristaux du liquide qui les baigne, on commence par placer la masse dans un entonnoir dans la douille duquel on a disposé du coton cardé, puis on aspire avec une trompe: il s'écoule de la sorte un liquide visqueux abondant.

On termine la purification des cristaux encore imprégnés d'huile en les reprenant par la benzine bouillante et abandonnant la liqueur au refroidissement. Celle-ci laisse alors déposer la presque totalité des cristaux qu'on débarrasse des dernières traces d'huile par quelques lavages à la benzine froide.

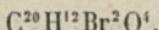
§ 813. Ces cristaux sont incolores, très-solubles dans l'alcool et l'éther à chaud et à froid. Ils se séparent mal de ces solutions, tandis qu'ils s'obtiennent très-beaux avec la benzine et le toluène.

Ils fondent vers 145 degrés et se solidifient vers 137.

L'analyse de ces cristaux fournit des nombres qui correspondent à la formule



Le brome les attaque à froid et donne de magnifiques cristaux jaune d'or auxquels l'analyse assigne la formule



Par l'action prolongée du brome à chaud, on obtient des matières huileuses et finalement un corps résineux.

L'acide nitrique réagit sur ce corps à froid pour donner d'abord quelques cristaux, puis une huile qui disparaît entièrement par une ébullition prolongée. Par l'évaporation de la solution on obtient, entre autres produits, de l'acide oxalique et de l'azotate d'ammoniaque.

L'iode l'attaque et fournit des produits bruns.

L'acide sulfurique dilué n'exerce aucune action sur ce corps, même après une ébullition prolongée. Il en est de même de l'acide chlorhydrique étendu. Une dissolution concentrée d'acide bromhydrique le transforme en un liquide poisseux de couleur brune, après une chauffe de plusieurs heures à 130 degrés dans des tubes scellés.

Les bases, même très-diluées, potasse, soude, baryte, chaux, sous-acétate de plomb, l'attaquent à froid et donnent naissance à des produits bruns qui entrent en solution dans les alcalis. Un acide versé dans ces liqueurs colorées en sépare des flocons incristallisables.

Ce corps, bien desséché, chauffé avec de l'acide phosphorique anhydre, donne naissance à une masse boursouflée de laquelle s'échappe un liquide dont l'étude occupe M. Riche en ce moment.

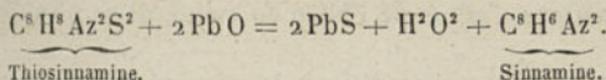
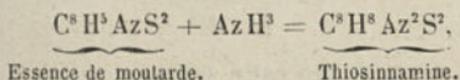
L'étude du camphre de thuya, encore fort incomplète, ne permet pas de lui attribuer, quant à présent, une fonction bien définie, que parviendront à déterminer très-probablement les recherches que M. Riche continue activement.

## Essences sulfurées.

§ 814. Lorsqu'on distille avec l'eau les bulbes de l'ail (*Allium sativum*), les graines de moutarde noire (*Sinapis nigra*), celles de cresson, le raifort, le *Cochlearia*, les fleurs de capucine, etc., on obtient des huiles volatiles, douées d'une odeur forte et désagréable, qui renferment du soufre. Ces huiles se séparent en deux groupes : les unes possédant une composition ternaire, à la manière de l'essence d'ail et de ses analogues, contiennent simplement du carbone, de l'hydrogène et du soufre ; les autres renferment, en outre, de l'azote : telles sont les essences de moutarde, de raifort, de cochléaria. Ces produits s'obtiennent, comme toutes les autres huiles essentielles, en distillant avec de l'eau les parties végétales qui les contiennent ; on les purifie par une digestion sur du chlorure du calcium et par la rectification.

Ainsi que nous l'avons fait voir en traitant de l'alcool allylique (§ 367), l'essence d'ail ne serait autre que le sulfure d'allyle, tandis que l'huile de moutarde en serait le sulfo-cyanure. Ce dernier produit présente la propriété curieuse de fournir, lorsqu'on le mélange avec une dissolution aqueuse d'ammoniaque, une substance concrète, douée de propriétés basiques, désignée sous le nom de *thiosinamine*, laquelle se transforme, sous l'influence de l'oxyde de mercure, en un alcali plus énergique, auquel on donne le nom de *sinamine*.

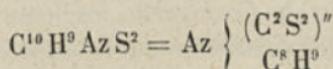
La transformation de l'essence de moutarde en thiosinamine et la conversion ultérieure de cette dernière en sinamine peut s'exprimer au moyen des équations suivantes :



Cette même huile de moutarde se transforme, par l'ébullition

avec de l'eau à laquelle on ajoute du protoxyde de plomb hydraté, en un composé doué de propriétés alcalines, qu'on a désigné tout d'abord sous le nom de *sinapoline*, et qui n'est autre que la diallylurée.

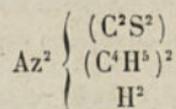
L'essence de cochléaria ne serait autre, d'après les recherches récentes de M. Hofmann, que le *sulfocyanure isobutylique*



§ 815. L'huile volatile de moutarde peut être considérée comme le type d'un groupe de sulfocyanures particuliers, isomères des anciens éthers sulfocyaniques, et qu'en raison des analogies de propriétés qu'ils présentent avec l'huile de moutarde nous désignerons sous les noms d'*huile de moutarde méthylique, éthylique, butylique, amylique, phénylique*, etc.

Ces composés peuvent s'obtenir de la manière la plus nette, ainsi qu'il résulte des intéressantes recherches de M. Hofmann : en chauffant, avec l'anhydride phosphorique, les *sulfocarbamides diméthylique, diéthylique, diphénylique*, etc., de l'ammonium se fixe à l'acide, et l'on perçoit aussitôt l'odeur irritante et si caractéristique que présente l'essence de moutarde.

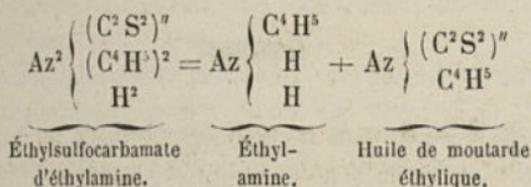
En faisant agir, par exemple, le sulfure de carbone sur une dissolution alcoolique d'éthylamine, on obtient de beaux cristaux tabulaires qui ne sont autres que l'*éthylsulfocarbamate d'éthylamine*. Maintenu pendant quelque temps à la température de 110 à 120 degrés, ce produit se scinde en acide sulfhydrique et en un nouveau produit, la diéthylsulfocarbamide ou urée diéthylique sulfurée



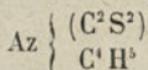
Chauffe-t-on modérément cette substance avec de l'anhydride phosphorique, l'odeur de l'huile de moutarde se manifeste aussitôt.

En effet, dans ces conditions, le composé se scinde en éthylamine et huile de moutarde éthylique, ainsi que l'exprime

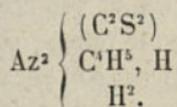
l'équation



Opère-t-on dans un vase distillatoire, on voit se condenser dans le récipient un liquide incolore et mobile, bouillant à 134 degrés, qui se comporte avec les réactifs à la manière de l'huile de moutarde. Ainsi traitée par l'ammoniaque, l'huile de moutarde éthylque



fournit, en s'unissant à l'ammoniaque, le composé



La méthylamine, la propylamine, l'amylamine, etc., soumises au même traitement que l'éthylamine, fournissent pareillement les huiles de *moutarde méthylique, propylique, amylique*, etc., lesquelles, au contact de l'ammoniaque, engendrent les divers homologues de la thiosinamine.

Nous reviendrons, du reste, sur cette réaction à l'époque où nous nous occuperons de l'étude des *urées sulfurées*.

**Résines.**

§ 816. On désigne sous ce nom des produits qu'on rencontre dans presque tous les végétaux, tantôt en proportions insignifiantes, tantôt en quantités assez notables pour qu'on puisse les exploiter avec avantage pour les besoins de l'industrie.

Deux méthodes peuvent être mises en œuvre pour extraire les résines des végétaux qui les contiennent en proportion un peu notable. La première consiste à les retirer de ces végétaux, soit au moyen d'ouvertures accidentelles, soit à l'aide d'incisions qu'on pratique dans l'arbre et qui doivent pénétrer à travers l'écorce jusque dans le bois. Il s'écoule de la sorte un mélange d'huile volatile et de résine en proportion variable. Généralement assez fluide au moment de son écoulement, ce produit s'épaissit ordinairement avec le temps, soit par suite de la volatilisation de l'huile essentielle, soit par suite de sa résinification. En tout cas, rien n'est plus simple que de séparer l'huile essentielle de la matière résineuse; il suffit pour cela de distiller la matière brute avec de l'eau dans un alambic, les vapeurs de ce liquide entraînant l'huile volatile, tandis que la résine reste pour résidu.

La deuxième méthode consiste à réduire la matière ligneuse en fragments très-minces et à l'épuiser par l'alcool bouillant. En soumettant ensuite ce mélange à la distillation, on retire l'alcool, tandis que la résine se sépare sous la forme d'une masse fondue qui se solidifie par le refroidissement.

§ 817. A l'état de pureté, les résines sont généralement dépourvues d'odeur et de saveur. Elles sont solides, fixes, quelquefois incolores, le plus ordinairement colorées en jaune ou en brun. Quelques-unes possèdent une couleur d'un bleu verdâtre. Insolubles dans l'eau, elles se dissolvent facilement dans l'alcool concentré et bouillant; elles se dissolvent également avec facilité dans l'éther, les huiles grasses et volatiles. Elles se séparent rarement de leurs dissolutions à l'état de cristaux, et, dans ce cas, leurs formes ne sont jamais bien déterminées.

Les résines se comportent tantôt comme des acides, et, dans ce cas, elles agissent comme des acides assez faibles ; tantôt elles sont complètement neutres.

Soumises à l'action de la chaleur, les résines commencent par fondre. Chauffées progressivement en vases clos, elles se décomposent en donnant naissance à des gaz carburés et à des produits liquides de composition variable ; elles laissent, en outre, un résidu de charbon plus ou moins considérable. Chauffées à l'air libre, elles brûlent avec une flamme plus ou moins rougeâtre en répandant d'épaisses fumées noires.

L'oxygène et l'air, lorsqu'ils sont secs, n'exercent aucune action à froid sur la plupart des résines ; il en est néanmoins quelques-unes qui peuvent absorber ce gaz en se modifiant d'une manière notable : tel est le cas de la résine copal qui, après une exposition prolongée à l'air, acquiert une solubilité qu'elle ne possédait pas auparavant. Le soufre et le phosphore s'unissent par la fusion avec un grand nombre de résines.

Le chlore et le brome paraissent agir sur la plupart des résines en donnant naissance à des produits dérivés par substitution ; du reste, cette action a été peu étudiée jusqu'à présent.

Insoluble dans l'eau, les résines se dissolvent dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et volatiles, le chloroforme, le sulfure de carbone, etc.

L'acide sulfurique concentré dissout à froid la plupart des résines sans les altérer. La dissolution possède une couleur rouge ou brune ; l'addition de l'eau détermine la séparation de la résine inaltérée. Opère-t-on à chaud, la résine se décompose, des acides sulfureux et carbonique se dégagent, et l'on obtient une substance astringente possédant des propriétés analogues à celles du tannin et à laquelle, pour cette raison, M. Hatchett donna le nom de *tannin artificiel*.

L'acide nitrique attaque un grand nombre de résines, surtout à l'aide de l'ébullition ; des vapeurs rutilantes se dégagent, et l'on obtient des produits azotés de nature résineuse qui se dissolvent dans les alcalis : dans quelques cas, il se produit de l'acide oxalique.

Les acides acétique et chlorhydrique concentrés dissolvent les

résines en faible proportion. Une addition d'eau rend ces solutions laiteuses en raison de la précipitation de la résine qui se trouve très-divisée.

La plupart des résines se dissolvent, soit à froid, soit à chaud, dans une lessive de potasse ou de soude; l'évaporation sépare des produits d'apparence gommeuse qui se redissolvent dans l'eau, surtout à l'aide de la chaleur.

Les résines brutes sont, en général, des mélanges de plusieurs principes immédiats doués de propriétés spéciales et d'huiles volatiles. On sépare facilement ces dernières à l'aide d'une distillation avec l'eau.

Les résines peuvent se diviser en cinq groupes.

*Le premier* comprendra les résines qui, distillées avec de l'eau, donnent une huile volatile et laissent pour résidu une ou plusieurs résines acides.

A ce groupe appartiennent les diverses térébenthines, le baume de la Mecque, la sandaraque, etc.

*Dans le second* nous placerons les résines qui, indépendamment d'une huile essentielle et d'une résine acide, renferment une résine neutre cristallisable.

Telles sont les résines animé et élémi; les résines de l'arbre à brai (*arbol a brea*), le mastic, etc.

*Dans le troisième* viennent se ranger les résines qui ne donnent pas d'huile volatile, telles que le copal dur et tendre, la résine laque, etc.

*Le quatrième* comprend les produits qui renferment, indépendamment du principe résineux, une substance de la nature des gommés; on les désigne, pour cette raison, sous le nom de *gommés-résines*.

Traitées par l'eau, elles cèdent à ce liquide le principe gommeux qu'elles renferment, tandis que la résine proprement dite reste pour résidu.

Les principales gommés-résines sont :

La *gomme gutte*, la *gomme ammoniaque*, la *scammonée*, le *galbanum*, l'*euphorbe*, la *myrrhe* et l'*assa foetida*.

Enfin on donne le nom de *baumes* aux produits résineux qui renferment en outre des acides benzoïque ou cinnamique.

Les principaux sont les baumes du *Pérou*, de *Tolu*, le *styrax* et le *benjoin*.

Comme il existe le plus communément des relations de composition assez simples entre les matières résineuses et les huiles volatiles qui les accompagnent, plusieurs chimistes ont été conduits à admettre que les résines dérivait de ces dernières par oxydation. D'autres pensent que l'huile essentielle perdrait une certaine portion d'hydrogène qui passerait à l'état d'eau et fixerait, en outre, une proportion d'oxygène plus considérable que celle qui équivaldrait à l'hydrogène enlevé. Jusqu'à présent cette question n'a pas reçu de solution bien satisfaisante.

On rencontre également dans le règne minéral des résines qu'on désigne sous le nom de *résines fossiles*. Celles-ci paraissent devoir leur origine à des végétaux antédiluviens.

Parmi ces dernières, l'une des plus intéressantes est le *succin*, qu'on trouve en abondance sur les bords de la Baltique. Il se présente sous la forme d'un solide dur, cassant, tantôt transparent et d'un jaune doré, tantôt opaque et blanchâtre. Ce produit, qu'on désigne encore sous le nom d'*ambre jaune*, est employé pour la fabrication d'objets d'ornement; on en fait également usage dans la préparation des vernis.

D'après MM. Schrøtter et Forchammer, le succin, débarrassé par l'éther de toutes les parties qui y sont solubles, présenterait une composition identique à celle du camphre des Laurinées.

On a pareillement signalé l'existence de résines fossiles très-pauvres en oxygène dans les tourbières du Danemark et de l'Angleterre.

---

## Vernis.

§ 818. Les résines sont employées à la fabrication des vernis; ceux-ci ne sont autre chose, en effet, que des dissolutions de principes résineux dans certains excipients qui, étendus en couches minces sur les corps solides, communiquent à leur surface un éclat vitreux donnant à cette dernière l'aspect qu'elle prend lorsqu'elle est mouillée ou recouverte d'un verre.

Les liquides employés pour la préparation des vernis sont l'alcool, les huiles volatiles et les huiles grasses. De là trois sortes de vernis, désignés sous les noms de *vernis à l'alcool*, de *vernis à l'essence* et de *vernis gras*. Les premiers sont très-siccatifs : ce sont, en général, les moins solides; les derniers sont glutineux, longs à sécher; mais, en revanche, ce sont les plus résistants, lorsqu'ils ont atteint le degré de dessiccation convenable.

La préparation des vernis consiste donc à dissoudre des résines proprement dites ou des gommes résines dans des véhicules dont on fait varier la nature suivant la consistance qu'on veut donner à ces compositions et l'usage auquel on les destine.

Les vernis doivent, pour être de bonne qualité, posséder les caractères suivants :

- 1° Après la dessiccation, ils doivent rester brillants;
- 2° Ils doivent adhérer de la manière la plus intime à la surface des corps sur lesquels on les applique et, par suite, ne pas s'écailler;
- 3° Ils doivent conserver ces qualités pendant de longues années sans se décolorer ni perdre leur éclat;
- 4° Leur dessiccation doit être aussi prompte que possible, sans que la dureté de la pellicule résineuse en soit diminuée.

La plupart des résines peuvent être employées directement à la préparation des vernis; il en est quelques-unes néanmoins qui doivent être soumises à des opérations préliminaires destinées à augmenter leur solubilité : tel est le cas de la résine laque et de la résine copal. Il importe donc au fabricant de vernis d'avoir

des données très-précises sur les propriétés des résines qu'il fait entrer dans la composition de ses produits. L'huile de lin, dont on fait usage pour la peinture et dans la confection des vernis gras, est préalablement lithargirée dans le but de la rendre plus siccativ. A cet effet, on la fait bouillir avec quelques centièmes de litharge, on l'écume et, quand elle a acquis une consistance convenable, on la retire du feu et on la laisse clarifier par le repos. C'est ce que l'on appelle *l'huile de lin cuite*.

Les vernis sont employés à recouvrir des toiles, des panneaux en bois et des métaux.

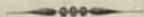
Nous croyons ne pas devoir entrer dans de plus grands détails en ce qui concerne les vernis, cette question étant exclusivement du domaine de la Chimie appliquée.

§ 819. Je ne quitterai pas toutefois ce sujet sans vous dire un mot des toiles cirées.

Ces produits sont de deux sortes. Les premiers trouvent leur application dans l'ameublement : on en fait des tapis de pied, des tapis servant à recouvrir des tables, des buffets et des meubles très-variés ; on s'efforce de les rendre agréables à l'œil par des dessins et des couleurs brillantes et variées, ainsi que par des vernis d'une transparence parfaite.

Dans la seconde classe viennent se placer des produits plus communs, destinés à préserver, par leur imperméabilité, des objets exposés à se détériorer par leur exposition à l'air. Les dessins en sont exclus et remplacés par une couleur uniforme ; on donne par économie la préférence à la couleur noire.

On emploie à cette préparation des toiles de coton et de chanvre. On range également dans cette catégorie les taffetas enduits, qui reçoivent quelques applications analogues à celles des toiles cirées.



## CHAPITRE XXI.

## CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LES RADICAUX ORGANIQUES.

Considérations générales sur les radicaux organiques ; comment on doit envisager la constitution de ces produits. — Kaliéthyle et natriéthyle. — Zinc-éthyle et zinc-méthyle. — Magnéséthyle. — Aluminéthyle. — Stannéthyle, stanméthyle et stanpropyle. — Plomb-méthyle et plomb-éthyle. — Mercuréthyle et mercuro-méthyle. — Phosphométhyle et phosphéthyle. — Arsenéthyle et arsenméthyle. — Stibéthyle et stibméthyle. — Bismuthéthyle. — Sulfures, séléniure et tellure d'éthyle.

---

§ 820. Je me propose de vous exposer sommairement dans ce Chapitre l'*histoire des radicaux organiques*, dont l'étude, qui remonte à peine à quarante ans, a produit des résultats si féconds et concouru si puissamment au développement de la Chimie organique.

On donne le nom de *radicaux* à des êtres particuliers dont la nature complexe peut être mise en évidence soit à l'aide de forces physiques soit par l'intervention des réactifs, mais qui, bien que formés de plusieurs éléments, présentent les caractères des corps simples et remplissent des fonctions exactement semblables. Ce sont, en un mot, des composés qui possèdent la propriété de former avec les corps simples des combinaisons entièrement analogues à celles que produisent ces derniers par leur union mutuelle.

Parmi les radicaux il en est que l'on connaît à l'état d'isolement, que l'on peut manier, que l'on peut engager dans des combinaisons et en faire ressortir sous les influences qui nous permettent de former et de défaire les combinaisons chimiques les plus variées : tels sont le cyanogène, le cacodyle, le stibéthyle, etc.; mais le plus grand nombre, il faut l'avouer, n'ont encore main-

tenant qu'une existence purement hypothétique. Au nombre de ces derniers figurent le méthyle, l'éthyle, le phényle, l'acétyle, le benzoïle, l'ammonium, etc.

En groupant les différents composés organiques en familles ou séries déterminées dont chacune renferme un noyau fixe ou *radical*, sorte de pivot autour duquel tournent tous les corps du groupe, on a considérablement simplifié leur étude au point de vue de l'enseignement en la rendant tout à la fois plus profitable et plus philosophique. C'est ainsi que je vous ai fait voir, au Chapitre III, qu'afin de relier entre eux tous les composés qui dérivent de l'action des acides sur l'alcool ordinaire, les chimistes ont admis l'existence d'un groupement fixe

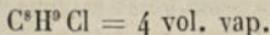


analogue au potassium, encore bien qu'on n'ait pu jusqu'à présent isoler de produit, présentant cette composition, qui soit susceptible de reproduire l'éther ordinaire par son union directe avec l'oxygène ou d'engendrer de l'éther chlorhydrique en se combinant avec le chlore. En faisant agir, en effet, le zinc sur l'éther iodhydrique en vase clos, à la température de 130 à 140 degrés, M. Franckland a bien séparé l'iode à l'état d'iodure métallique, il a bien pu recueillir un gaz composé, formé de

4 éq. de carbone + 5 éq. d'hydrogène.

Mais celui-ci, dont il est nécessaire de doubler la formule pour mettre son équivalent en harmonie avec ceux de tous les composés bien définis, quoique nous offrant en réalité la composition du produit désigné sous le nom d'*éthyle*, ne présente aucun des caractères que doit posséder un radical.

Le met-on, en effet, en présence du chlore, loin de reproduire l'éther chlorhydrique comme on devait s'y attendre, il fournit, ainsi qu'on l'observe à l'égard des divers composés hydrogénés, un simple dérivé par substitution; il donne ainsi naissance à l'éther chlorhydrique de la série butylique



L'oxygène, dans quelque condition qu'on le fasse intervenir,

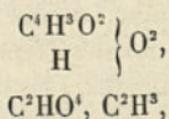
n'opère pas non plus sa conversion en éther ordinaire. Les acides ne le transforment pas davantage en éthers correspondants.

Le méthyle, le propyle, le butyle, etc., auxquels on fait jouer un rôle semblable à celui de l'éthyle dans les alcools méthylique, propylique, butylique, etc., et leurs différents dérivés nous offrent des résultats semblables. Il en est de même du phényle, du toluyle, etc., dans les phénols. J'en dirai tout autant du produit qu'on obtient en traitant la benzoïne par le chlore, composé que Laurent considérait comme le radical des combinaisons benzoïques, ainsi que de ses homologues le tolulyle, le cumyle, etc.

Si donc on étudie d'une manière attentive ces groupements si divers, qu'on a considérés comme des radicaux, on ne tarde pas à reconnaître qu'il n'en est qu'un bien petit nombre qui satisfassent aux conditions que doivent remplir de semblables produits, savoir : d'engendrer par leur union avec certains corps simples des composés nettement définis, desquels on puisse les dégager ensuite sans leur faire éprouver la plus légère modification. Si l'on voit certains groupements, qu'on suppose former le noyau d'une substance donnée, passer dans les nombreux composés qu'elle est susceptible d'engendrer ou dans les divers dérivés que le contact des réactifs peut y faire naître, cela ne suffit pas évidemment pour les ranger dans ce groupe de corps; tels sont l'éthyle, le phényle, le benzoïle, etc., dont nous avons parlé précédemment. Ces prétendus radicaux ne doivent-ils pas être plutôt considérés comme de simples symboles servant à relier les différents termes d'une série, et à nous indiquer quel réactif il faut faire agir sur un produit donné pour engendrer une réaction déterminée?

§ 821. Certes l'étude de tous ces corps est on ne peut plus instructive, et l'on ne peut nier que ce ne soit à leur examen approfondi que la Chimie organique soit redevable des pas immenses qu'elle a faits dans ces trente dernières années, tant les observateurs ont multiplié les expériences pour élucider ces importantes questions; néanmoins il me paraît plus convenable, dans l'état actuel de la science, de ne considérer comme radicaux que ces êtres singuliers qui, pris à l'état de liberté, fonctionnent à la manière des corps simples.

Tel groupement défini ne nous apparaît d'ailleurs le plus souvent comme un radical que suivant le point de vue particulier auquel nous nous plaçons, ou suivant les métamorphoses qu'a déterminées le réactif que nous faisons intervenir. C'est ainsi que, si nous considérons la formation de l'acide acétique par l'oxydation de l'alcool, ou mieux de l'aldéhyde, nous sommes conduits à regarder ce produit comme l'oxyde d'un radical ternaire que nous désignons sous le nom d'*acétyle*, tandis que si nous nous basons sur la décomposition que ce même acide éprouve de la part des bases alcalines à des températures élevées, ou sur le dédoublement qu'en opère l'électrolyse, nous serons amenés tout naturellement à le faire dériver de l'action réciproque de l'acide carbonique et du groupement  $C^2H^4$ , qui n'est autre que le gaz des marais. On pourra dès lors exprimer la constitution de l'acide acétique à l'aide des formules



qui toutes deux satisfont à des réactions nettement définies.

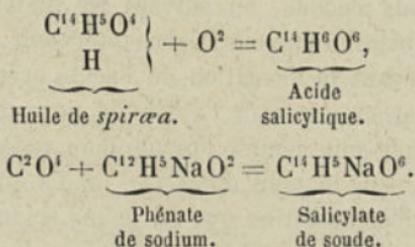
Je vous ai fait voir, en effet (§ 455), qu'on peut engendrer indifféremment l'acide acétique, soit par l'oxydation directe de l'aldéhyde ou la décomposition du chlorure d'acétyle par l'eau, soit par le contact de l'acide carbonique avec le *kaliméthyle* ou le *natriméthyle*.

Il en serait évidemment de même de tous les acides du groupe acétique.

Or, quelle que soit la constitution véritable de ces différents acides, ce que nous ignorons complètement dans l'état actuel de la science, il n'en demeure pas moins acquis, en raison des analogies étroites qui relient ces corps les uns aux autres, que si l'on venait à découvrir la constitution réelle de l'un d'eux on connaîtrait facilement celle des autres, et qu'il y a par conséquent un très-grand avantage à les ranger dans une même série, l'étude de tous se déduisant de celle d'un seul.

J'en dirai tout autant à l'égard de l'acide salicylique et de ses homologues, cet acide pouvant en effet s'obtenir tout aussi bien

par l'oxydation de l'huile de *spiræa* que par l'action de l'acide carbonique sur le phénate de sodium. En effet, on a



Au lieu donc de regarder l'aldéhyde et l'huile de *spiræa* comme des hydrures de radicaux ternaires, *acétyle* et *salcyle* que nous n'avons pu saisir encore, malgré les tentatives faites dans ce but, et, par suite, les acides acétique et salicylique comme des oxydes de ces radicaux, n'est-il pas bien plus simple de les considérer, avec M. Dumas, comme des systèmes dans lesquels on peut, à l'aide de doubles décompositions, effectuer une série de substitutions régulières, sans en rompre l'équilibre, sans en modifier le groupement mécanique. On se trouve ramené de la sorte, comme dans beaucoup d'autres cas, aux compositions équivalentes de M. Chevreul, qui, ne préjugant rien, permettent à l'observateur de tenter telle réaction qui lui paraît réalisable au point de vue particulier qu'il considère.

Nous réserverons donc exclusivement le nom de *radicaux* à des êtres composés, qui, pris à l'état de liberté, tels que le cyanogène, le cacodyle, le phosphéthyle, le stibéthyle et ses analogues, etc., possèdent les caractères de véritables êtres simples jouant tantôt le rôle d'élément électro-négatif ou comburant, tantôt celui d'élément électro-positif ou combustible.

Ce sont les seuls, du reste, que je me propose d'examiner dans ce Chapitre; non que je pense qu'on ne puisse isoler un jour quelques-uns de ces êtres hypothétiques que nous faisons si souvent intervenir dans nos réactions, mais parce qu'il me paraît plus convenable de ne considérer que ceux qu'il a été possible d'obtenir à l'état de liberté.

§ 822. Cela posé, je vais m'efforcer de vous démontrer quelle idée simple on peut se faire du rôle de ces curieux produits,

quelque singulier qu'il puisse paraître au premier abord, et qui me semble découler tout naturellement de la loi des combinaisons chimiques.

Met-on en présence deux éléments, doués d'une affinité mutuelle plus ou moins considérable, ils seront évidemment attirés l'un vers l'autre, et donneront naissance aux composés les plus divers, en manifestant certains phénomènes physiques, tels que développement d'électricité, de chaleur, et quelquefois de lumière, dont l'intensité dépendra de leur degré d'affinité. Quoi qu'il en soit, ces corps sont incapables de s'unir dans toutes les proportions imaginables, et l'expérience de chaque jour nous démontre de la façon la plus évidente que dans ce contact, quelque variées que soient les circonstances qu'on fasse intervenir, ils ne pourront jamais former qu'un nombre très-limité de combinaisons. Les affinités qui sollicitent ces corps sont-elles très-énergiques, ils formeront tout au plus deux ou trois composés, le plus souvent un seul, et ceux-ci présenteront toujours une grande résistance à la décomposition. La manière dont l'hydrogène et les métaux alcalins se comportent avec le chlore; les produits qui résultent du contact du charbon, du bore, du silicium, etc., avec l'oxygène à des températures élevées, le démontrent suffisamment. Les corps mis en présence ont-ils au contraire peu de tendance à s'unir, ils formeront des composés nombreux, mais toujours très-instables, prêts à se détruire sous les plus faibles influences. Il nous suffira de rappeler, pour nous faire comprendre, l'histoire des combinaisons oxygénées du chlore.

En tout cas, quel que soit le nombre de composés que deux corps simples soient susceptibles de former par leur union mutuelle, il en est toujours un qui présentera plus de stabilité que les autres, et vers lequel ils convergeront tous.

Mais cette stabilité plus ou moins grande de tel groupement n'est évidemment relative qu'aux conditions toutes spéciales dans lesquelles s'accomplira sa formation. Dès lors, toutes les fois qu'on placera dans des conditions bien déterminées les différents composés que deux corps ont engendrés par leur union mutuelle, ceux-ci seront constamment ramenés à cette forme particulière qui seule est possible dans ces conditions. Chacun sait, par exem-

ple, que, de toutes les combinaisons que le phosphore est susceptible de former avec l'oxygène, la plus stable est l'acide phosphorique. Sous des influences spéciales, on peut bien unir le phosphore à d'autres proportions de ce gaz, mais ces divers composés convergeront tous vers ce groupement sous l'influence de températures élevées. Opère-t-on en présence de l'oxygène libre, il y aura fixation d'une certaine quantité de ce gaz. Opère-t-on en vase clos, il y aura séparation d'une certaine proportion de phosphore. Dans tous les cas, toutes les fois que le phosphore ne se sera pas assimilé la proportion d'oxygène nécessaire à sa transformation en acide phosphorique, on pourra toujours le ramener à cette forme; on pourra pareillement mettre à la place d'une portion de cet oxygène d'autres corps simples, tels que du chlore, du brome, du soufre, etc., de manière à produire les composés désignés sous les noms de *chloroxyde*, de *bromoxyde* et de *sulfoxyde de phosphore* qui, de même que l'acide phosphorique, appartiennent au groupement



En un mot, lorsqu'on met en présence deux corps simples, susceptibles de s'unir directement dans des conditions bien déterminées, et de donner naissance à plusieurs combinaisons définies, on observe qu'il existe toujours un état de saturation qui présente un équilibre qu'il est impossible de dépasser. Tant donc que cet état d'équilibre n'est pas atteint, on peut ajouter au premier corps une nouvelle proportion du second, jusqu'à ce que la saturation soit satisfaite.

Le produit correspondant au maximum de saturation ne sera pas toujours, ainsi qu'on l'observe pour les combinaisons oxygénées du phosphore, celui qui présentera le maximum de stabilité. C'est ainsi que pour l'arsenic, substance qui présente tant de ressemblance avec le phosphore, qu'on a dû les ranger tous deux dans une même famille, c'est le groupement



qui présente la plus grande résistance à la décomposition. Dès lors ce dernier pourra bien, sous des influences spéciales, s'assimiler 2 molécules d'un corps simple ou d'un groupement com-

plexe pour arriver au terme de la saturation

AsX<sup>5</sup>;

mais, sous des influences perturbatrices, ce second groupement fera retour au premier, en vertu du principe de stabilité.

§ 823. Il est certain corps qui, en s'unissant à tel autre, engendrent des produits très-stables qui, n'étant pas arrivés au terme de la saturation, ont une tendance de combinaison tout aussi grande et quelquefois même plus énergique que les corps simples eux-mêmes : tels sont le carbone, le soufre et l'azote; l'oxyde de carbone, l'acide sulfureux et le bioxyde d'azote étant susceptibles non-seulement d'absorber de nouvelles quantités d'oxygène avec plus de facilité que les corps simples qu'ils renferment, mais encore de s'unir au chlore, à l'iode, pour former des composés correspondant à ceux qui sont au maximum d'oxygénation. Ces groupements très-stables, qu'on peut engager dans des combinaisons définies pour les en dégager ensuite, sans leur faire éprouver la plus légère altération, ceux-là seuls qui présentent ainsi les propriétés fondamentales des corps simples, méritent véritablement le nom de *radicaux*. C'est ainsi qu'on peut considérer les acides carbonique, sulfurique et azotique comme des oxydes de *carbonyle*, de *sulfocyle*, de *azotyle*.

On conçoit sans peine la sensation que dut produire la découverte du cyanogène qui, toutes les fois qu'il n'est pas altéré dans sa constitution élémentaire, nous retrace d'une manière si fidèle les propriétés les plus saillantes du chlore et de ses congénères. Or nous pouvons aujourd'hui nous rendre compte de la manière la plus simple et la plus nette des fonctions du cyanogène en partant des combinaisons de l'azote.

Tout composé peut être considéré comme un système moléculaire en équilibre dans lequel les atomes sont attirés les uns vers les autres en vertu d'affinités plus ou moins puissantes. Remplace-t-on un ou plusieurs atomes d'un des éléments de la combinaison par un nombre égal d'atomes d'une autre substance, on obtient de nouveaux composés qui présentent tous le même groupement mécanique que le produit primitif, mais dont l'état d'équilibre variera dans des limites très-étendues, suivant que

les attractions réciproques des corps qui constituent la nouvelle substance seront plus ou moins énergiques que celles des corps primitifs.

L'ammoniaque étant susceptible d'échanger tout ou partie de son hydrogène contre du chlore, du brome, de l'iode, du carbone, du cyanogène, de l'éthyle, des métaux, etc., devait former nécessairement, au moyen de ces substitutions, des composés appartenant au même système, mais présentant les états d'équilibre les plus divers; c'est ce que l'expérience démontre de la façon la plus évidente.

C'est ainsi que, ce composé résistant à la température du rouge sombre, on comprend parfaitement que le chlorure d'azote, dont le groupement mécanique est le même, soit susceptible de se détruire instantanément, non-seulement par l'effet de températures inférieures à 100 degrés, mais bien encore sous l'influence du plus faible ébranlement, les affinités qui sollicitent le chlore et l'azote étant incomparablement plus faibles que celles qui lient ce corps à l'hydrogène.

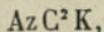
Si maintenant nous faisons sortir un atome du groupement primitif sans en opérer le remplacement, et si la nouvelle combinaison qui résulte de cette élimination présente une certaine stabilité, celle-ci pourra fixer de nouveau l'atome de la substance éliminée, pour reproduire le corps primitif ou bien un atome de tout autre corps simple pour engendrer des composés du même type; la combinaison formée dans ces circonstances fonctionnera dès lors comme un véritable radical. Faisons-nous passer un courant de gaz ammoniac sec sur des charbons disposés dans un tube de porcelaine dont on élève la température jusqu'au rouge, 2 molécules d'hydrogène seront éliminées, 2 molécules de carbone en prendront la place, et nous obtiendrons de l'acide cyanhydrique, composé dont le groupement correspond à celui de l'ammoniaque, mais dont les propriétés sont notablement différentes, ce qui se conçoit sans peine, les fonctions chimiques du carbone étant très-différentes de celles de l'hydrogène.

Par sa réaction sur les oxydes de mercure ou d'argent, l'acide cyanhydrique ainsi produit donnera naissance à la formation de cyanures qui n'en différeront qu'en ce que la molécule d'hydro-

gène s'y trouvera remplacée par une molécule de métal, argent ou mercure ; mais les caractères fondamentaux seront encore évidemment les mêmes. Si maintenant nous soumettons ces cyanures à l'action de températures croissantes, il arrivera bientôt une époque où l'équilibre ne sera plus possible ; nous les verrons alors se scinder en métal qui restera comme résidu dans l'appareil distillatoire, tandis que nous recueillerons un gaz dont la composition est exprimée par la formule



Ce gaz n'est autre que le cyanogène, qui, pour rentrer dans le type ammoniaque, n'a qu'à *fixer* 1 atome de divers corps simples, jouant tantôt à leur égard le rôle d'élément électropositif, comme dans l'acide cyanique et le chlorure de cyanogène, et tantôt le rôle d'élément électronégatif, comme dans l'acide cyanhydrique et les cyanures. Ce cyanogène, qui ne pouvait tout à l'heure exister en combinaison avec le mercure ou l'argent à la température du rouge sombre, en raison de sa faible affinité pour ces corps, est-il chauffé dans une cloche courbe avec du potassium, il manifeste une vive incandescence en donnant naissance au composé



appartenant comme les précédents au type

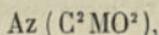


mais susceptible cette fois de résister à des températures très-élevées, en vertu des affinités plus puissantes qui le relie au métal.

Si le cyanogène simule ainsi de la manière la plus complète les caractères d'un véritable corps simple, cela tient évidemment d'une part à sa stabilité relativement considérable, et de l'autre à sa tendance à produire des combinaisons qui sont elles-mêmes très-stables, en s'assimilant 1 molécule de divers corps simples pour rentrer dans le type primitif d'où on la fait dériver.

Ces cyanures eux-mêmes, correspondant au type de l'ammoniaque qui, pour les composés de l'azote, présente le maximum de stabilité, pourront à leur tour s'assimiler 2 molécules d'oxy-

gène pour donner naissance aux cyanates



lesquels, pour les combinaisons de l'azote, correspondent au maximum de saturation



Le rôle du cyanogène, comme radical, comme corps fonctionnant à la manière d'un élément, se trouve donc expliqué de la manière la plus simple; il en est de même des différents corps connus sous le nom de *radicaux*.

§ 824. Si nous considérons un corps simple A susceptible d'engendrer par son contact avec un autre corps simple B plusieurs composés, dont le terme à saturation est représenté par la formule



( $x$  étant un nombre entier toujours très-petit), l'expérience nous démontre qu'on peut former avec ce corps simple et les divers radicaux alcooliques des composés à différents états de saturation, entièrement analogues par la composition à ceux qu'il forme avec l'oxygène, le chlore, etc. Tant que le nombre des molécules du radical alcoolique qui entre dans la combinaison est inférieur à  $x$ , le nouveau composé pourra s'unir à l'oxygène, au chlore, à l'iode, etc.; s'il est de plus susceptible de se séparer intact de ces combinaisons, sous l'influence d'agents doués d'affinités prépondérantes pour ces corps simples, il se comportera comme un véritable radical, celui-ci pouvant absorber un nombre d'atomes d'oxygène ou de chlore d'autant plus grand, que le nombre d'équivalents du radical alcoolique qu'il contient sera plus faible.

Les radicaux composés qui renferment des métaux moyennement oxydables, tels que l'étain, le plomb, le mercure, produisent des oxydes, chlorures, iodures, etc., entièrement comparables à ceux des métaux simples qu'ils renferment. Bien que dépourvus de l'apparence métallique, ce sont, de tous les radicaux, ceux qui, par leurs caractères chimiques, se rapprochent le plus des véritables métaux. Nous les désignons pour cette raison sous le nom de *radicaux organométalliques*.

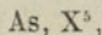
Quant à ceux qui contiennent des corps beaucoup plus électronégatifs, tels que le soufre, le phosphore et l'arsenic, ils ont une tendance particulière à former des combinaisons acides à la manière des corps simples qu'ils renferment : tels sont le cadyle et l'arsenmonométhyle ; néanmoins ces curieux produits peuvent engendrer à volonté des acides ou des bases suivant la proportion d'oxygène à laquelle ils s'unissent.

L'expérience nous apprend en outre qu'à mesure que le nombre des équivalents du radical alcoolique qui s'accouple à A va en augmentant sans atteindre la saturation, le composé qui en résulte est doué d'affinités de plus en plus énergiques pour l'oxygène, le chlore, etc. ; les composés oxygénés, d'acides ou de neutres qu'ils étaient primitivement, marchent alors vers l'alcalinité de la manière la plus prononcée.

L'arsenic nous offre à cet égard un exemple des plus frappants et des plus instructifs. Ce corps tend, en effet, à former les deux groupements principaux

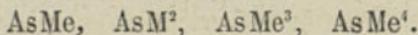


et

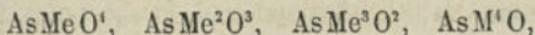


le dernier présentant le terme à saturation, le premier correspondant au maximum de stabilité.

Nous pourrions donc former avec l'arsenic et le méthyle, en maximum, cinq composés définis, le dernier étant incapable d'engendrer de nouvelles combinaisons, puisqu'il a atteint la limite de saturation. Or les expériences de M. Bunsen, de M. Landolt, de M. Baeyer, les miennes propres, démontrent qu'on peut réaliser avec l'arsenic et le méthyle les quatre composés



Si nous mettons ces divers composés en présence d'un excès d'oxygène, de façon à obtenir des combinaisons à saturation, nous aurons



qui forment avec l'eau les composés suivants :

$\text{AsMeO}^1\text{H}^2\text{O}^2$ ,	acide bibasique,
$\text{AsMe}^2\text{O}^3\text{HO}$ ,	acide monobasique,
$\text{AsMe}^3\text{O}^2$ ,	corps indifférent,
$\text{AsMe}^4\text{O}$ , HO,	base puissante, comparable à la potasse et à la soude.

La combinaison oxygénée qui forme le terme supérieur présentant les caractères d'un acide très-énergique, on voit que le dernier possède une alcalinité telle, qu'il peut rivaliser avec les bases les plus puissantes.

§ 823. Nous venons de voir que parmi les corps simples il en est un certain nombre qui sont susceptibles de former avec le méthyle, l'éthyle, etc., des combinaisons correspondant aux oxydes, chlorures, etc., dans lesquelles l'oxygène ou le chlore seraient remplacés par des quantités équivalentes des groupements précédents. Les recherches si remarquables entreprises par M. Franckland dans le but d'isoler les radicaux alcooliques nous ont fait connaître deux curieux composés, le méthylure et l'éthylure de zinc, appartenant au groupement



qui sont devenus la source de réactions des plus fécondes et des plus intéressantes et ont ouvert une voie toute nouvelle à des recherches qui ont fourni des résultats importants.

Les travaux plus récents de M. Vanklyn nous ont appris pareillement que les métaux alcalins pouvaient former des combinaisons analogues; seulement ces dernières présentent une instabilité telle, que, jusqu'à présent, on n'a pu les dégager du composé qu'elles forment avec le méthylure ou l'éthylure de zinc.

Abandonnés au contact de l'oxygène, ces produits absorbent ce gaz avec une extrême avidité. Ce dernier, loin de s'unir au groupement ternaire, amène, ainsi qu'on pouvait le prévoir, la destruction complète de la molécule en brûlant les éléments qui la composent : de là l'inflammation de la substance. Mis en présence de l'eau, ces produits en prennent la décomposition immé-

diates, en produisant des oxydes métalliques et des hydrures de méthyle ou d'éthyle, résultat également facile à comprendre si l'on songe que ces divers produits représentent des composés à saturation renfermant des éléments doués d'affinités énergiques pour les principes constituants de ce liquide et par conséquent fort aptes à en amener la destruction tout en se décomposant eux-mêmes. L'éthylure de zinc, pas plus que les éthylures alcalins, ne sauraient donc fonctionner comme des radicaux, puisqu'ils renferment la proportion la plus considérable d'éthyle à laquelle ces métaux soient susceptibles de s'unir.

Lorsqu'on remplace le zinc par les métaux des diverses sections, on obtient dans quelques cas des réactions entièrement analogues.

Dans certaines circonstances, il se forme des éthylures libres : tel est le cas du magnésium ; dans d'autres, et notamment avec l'étain, on obtient des iodures parfaitement définis, sur lesquels nous reviendrons tout à l'heure.

Un examen approfondi de ces produits intéressants, l'étude de leurs métamorphoses, les circonstances de leur production m'ont conduit à considérer tous ceux qui fonctionnent à la manière des corps simples comme n'ayant pas atteint la limite de la saturation. C'est ce que je me propose de vous démontrer maintenant, en abandonnant le domaine de l'hypothèse pour rentrer dans celui des faits.

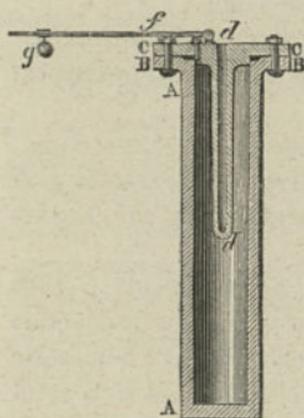
Nous commencerons l'étude de ces composés par celle des éthylures et méthylures de zinc, en raison de leur fréquente intervention dans la préparation d'un grand nombre de produits analogues. C'est ainsi qu'on peut les utiliser avantageusement, ainsi que nous le constaterons plus loin, pour la préparation des triéthylures de phosphore et d'arsenic, en faisant intervenir les terchlorures de phosphore et d'arsenic.

## Éthylures et méthylures de zinc.

## ZINC-ÉTHYLE.

§ 826. En traitant de l'éther iodhydrique, je vous ai dit que le zinc, § 247, en agissant sur ce produit, engendrait à la fois des gaz, un liquide volatil et de l'iodure de zinc. Ce liquide,

Fig. 43.



doué de propriétés on ne peut plus remarquables, dont on doit la découverte à M. Franckland, peut s'obtenir facilement en grande proportion en introduisant le zinc métallique et l'iodure d'éthyle dans des tubes de verre à parois épaisses et d'un petit diamètre, qu'on dispose dans un vase cylindrique en fer forgé très-épais, ainsi que le représente la *fig.* 43.

L'appareil étant chauffé pendant quinze à dix-huit heures à une température de 120 à 130 degrés, l'action est complète, il ne reste plus alors que des traces d'iodure d'éthyle inattaqué.

son ouverture est garnie d'un rebord BB dont la surface supérieure est parfaitement dressée; le bord interne de cette surface légèrement creusé présente une dépression annulaire. C'est sur ce rebord que s'ajuste le couvercle CC percé de deux ouvertures. A l'une d'elles s'adapte un tube en fonte *dd*, fermé à la partie inférieure et destiné à y recevoir du mercure pour y plonger un thermomètre; l'autre, garnie de laiton, sert à recevoir la soupape *i*. Le rebord du cylindre et son couvercle sont percés en quatre endroits et s'adaptent l'un à l'autre à l'aide de quatre boulons à vis. La pression de ces vis s'exerce sur un cercle en plomb qui s'engage dans la dépression circulaire du rebord, ce qui détermine une fermeture parfaitement hermétique. Pour se servir de ce digesteur, on le remplit d'eau dans

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

laquelle on plonge les tubes contenant le mélange de zinc et d'iode d'éthyle. Lorsque la température s'élève, les tubes sont soumis non-seulement à la pression que développe la tension des liquides qu'ils renferment, mais encore à celle de la vapeur extérieure qui s'exerce en sens contraire, ce qui les place dans les conditions de résistance les plus favorables.

Lorsque l'expérience est terminée, l'appareil est retiré du feu, puis, après refroidissement complet, on brise la pointe effilée des tubes pour permettre aux gaz qui se sont développés dans leur intérieur de se dégager. On distille alors le résultat de cette action dans une cornue au milieu d'un courant d'acide carbonique; le liquide commence à bouillir à 60 degrés, mais le thermomètre s'élève graduellement jusqu'à 118 degrés. Parvenu à ce terme, il se fixe complètement; le zinc-éthyle passe alors tout entier.

MM. Rieth et Beilstein ont apporté plus tard à cette méthode une modification fort simple qui permet d'augmenter d'une manière très-notable le rendement de ce produit. Elle consiste à décomposer l'iode d'éthyle, non plus par le zinc, mais par un alliage de zinc et de sodium, formé de 4 parties du premier pour 1 du second.

On introduit 1 partie de cet alliage concassé avec  $1 \frac{1}{2}$  partie d'iode d'éthyle dans un ballon qu'on met en communication d'une part avec un réfrigérant ascendant et de l'autre avec un générateur d'acide carbonique sec.

Quand le ballon est rempli de ce gaz, on supprime son arrivée, puis on chauffe doucement au bain-marie durant plusieurs heures.

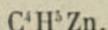
La réaction étant alors terminée, il suffit de chauffer afin de distiller le produit qu'on reçoit dans un récipient rempli d'acide carbonique.

Cette méthode, déjà fort simple, a reçu postérieurement une simplification qui consiste à remplacer l'alliage par des copeaux de zinc, auxquels on ajoute une petite quantité de ce dernier, et l'on conduit l'opération comme précédemment. On supprime même le courant d'acide carbonique pendant la distillation du zinc-éthyle, la petite quantité d'oxygène contenue dans le ballon

étant absorbée par les premières parties de ce produit; le reste distille alors dans un courant d'azote, l'air ne pouvant se renouveler.

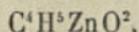
On pourrait encore l'obtenir en faisant agir des copeaux de zinc en tubes scellés sur du mercure-éthyle.

§ 827. C'est un liquide incolore, très-mobile, très-réfringent, bouillant à 118 degrés, dont la densité de vapeur est de 4,259; ce qui correspond à 2 volumes pour la formule



Au contact de l'oxygène ou de l'air, il s'enflamme instantanément et brûle avec une belle flamme bleue bordée de vert, en répandant une épaisse fumée blanche.

L'action très-lente de l'oxygène sur le zinc-éthyle détermine la formation d'un produit cristallisé bien défini, dont la composition est exprimée par la formule



et qu'il faudrait bien se garder de considérer comme un oxyde de zinc-éthyle. Ce composé n'est autre en effet que l'éthylate de zinc, dont l'eau détermine immédiatement le dédoublement en régénérant de l'alcool et en formant de l'oxyde de zinc, qui se précipite.

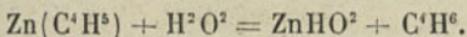
Le brome et l'iode agissent énergiquement sur le zinc-éthyle en produisant du bromure et de l'iodure de zinc, en même temps que du bromure et de l'iodure d'éthyle.

Le soufre disparaît peu à peu lorsqu'on le chauffe avec le zinc-éthyle; on obtient du sulfure de zinc et du sulfure d'éthyle, mais le produit principal de cette réaction est le mercaptide de zinc.

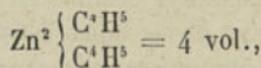
On voit que dans aucun cas le corps simple mis en présence du zinc-éthyle ne s'y unit: il y a toujours dislocation de la molécule et formation de deux nouveaux composés. Le zinc-éthyle ne saurait en effet jouer le rôle d'un radical, puisqu'il représente une combinaison dans laquelle la saturation se trouve satisfaite.

L'action de l'eau sur le zinc-éthyle est des plus nettes: elle le décompose instantanément, à la manière du potassium, avec for-

mation d'oxyde de zinc et d'hydrure d'éthyle. En effet, on a



La composition du zinc-éthyle doit être représentée par la formule



si l'on veut mettre son équivalent en harmonie avec celui de tous les corps bien définis.

§ 828. Le zinc-éthyle est un réactif précieux qui permet d'introduire de l'éthyle dans les combinaisons au moyen d'un simple phénomène de double décomposition. Qu'on fasse en effet agir un chlorure sur ce produit, l'affinité du chlore pour le zinc déterminera l'union de ces deux corps, tandis que le radical du chlorure formera par sa combinaison avec l'éthyle un composé correspondant.

C'est en faisant usage de cette méthode que nous nous sommes procuré, M. Hofmann et moi, d'une manière si nette et dans un état de pureté si parfait, la triéthylphosphine et la triéthylarsine, ainsi qu'on le verra plus loin.

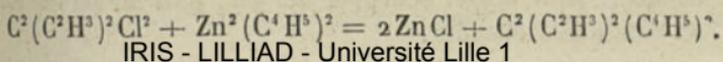
Cette substance a permis à M. Friedel d'obtenir le *silicium-éthyle* par l'action du chlorure de silicium.

Le chlorure de plomb fournit pareillement le plomb-éthyle.

Le zinc-éthyle permet encore d'introduire de l'éthyle dans les molécules organiques.

Il suffit pour cela de le faire réagir sur des composés chlorés ou bromés, le métal s'emparant du chlore ou du brome, qui sont remplacés par une quantité d'éthyle équivalente.

C'est ainsi qu'en faisant agir sur le zinc-éthyle le *méthyl-chloracétol*, produit qui prend naissance dans l'action réciproque du perchlorure de phosphore et de l'acétone, MM. Friedel et Ladenburg ont obtenu un hydrocarbure dérivant du gaz des marais par la substitution de 2 équivalents de méthyle à 2 équivalents d'hydrogène de ce gaz, et de 2 équivalents d'éthyle aux 2 autres équivalents. En effet, on a

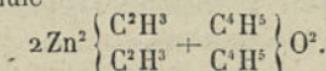


## ZINC-MÉTHYLE.

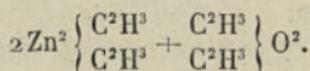
§ 829. En remplaçant l'iodure d'éthyle par l'iodure de méthyle, on obtient des résultats semblables aux précédents. Du méthyle prend naissance, et les tubes dans lesquels s'accomplit la réaction renferment une poudre blanche qui se dédouble par la chaleur en iodure de zinc et zinc-méthyle.

Dans le but d'obtenir ce produit en quantités plus considérables, M. Franckland a fait usage du digesteur dont nous avons parlé précédemment.

Au lieu d'employer l'iodure de méthyle seul, il a fait usage d'une dissolution éthérée de ce corps. L'opération se termine promptement à la température de 130 degrés, et l'on obtient finalement un liquide bouillant à 51 degrés qui s'enflamme rapidement à l'air. Dans cette circonstance, ce n'est pas du zinc-méthyle qui prend naissance, mais bien une combinaison définie de zinc-méthyle et d'éther, dont on peut représenter la composition par la formule



En remplaçant l'éther vinique par l'éther méthylique, on obtient un produit tout semblable, bouillant à 43 degrés, et dont la composition est représentée par une formule parallèle



Le zinc-méthyle ne peut donc s'obtenir à l'état de pureté qu'en faisant agir le zinc sur l'iodure de méthyle pur et sec.

M. Boutlerow conseille, pour cette préparation, de ne pas dépasser la température de 100 degrés, et de faire usage de zinc parfaitement décapé; le métal doit en outre dépasser le niveau du liquide et le mélange occuper environ la moitié de la capacité du tube. Après une chauffe de huit à dix heures au bain-marie, on brise la pointe des tubes, alors que le refroidissement est complet, pour laisser échapper les gaz, puis on les referme et l'on continue à chauffer.

En répétant cette manœuvre à plusieurs reprises, on peut s'assurer qu'au bout de quatre à cinq jours la décomposition de l'iodure de méthyle est complète. On pourrait activer cette dernière en remplaçant le zinc par l'alliage de ce métal avec le sodium, ainsi qu'on le pratique pour la préparation du zinc-éthyle.

On l'obtiendrait également en faisant agir le zinc sur le mercure-méthyle.

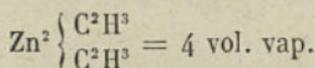
§ 830. C'est un liquide incolore, très-mobile, très-réfringent; son odeur est irritante et sa vapeur provoque fortement la toux. Il bout à 46 degrés et s'enflamme vivement au contact de l'air.

L'eau le décompose à la manière du zinc-éthyle en donnant naissance à de l'oxyde de zinc et à du gaz des marais.

Le gaz ammoniac sec le décompose en donnant naissance à de l'amidure de zinc et à du gaz des marais.

Il produit avec les corps composés des doubles décompositions analogues à celle que fournit le zinc-éthyle.

La composition du zinc-méthyle est représentée par la formule



§ 831. En faisant agir les iodures de propyle et de butyle sur l'alliage de zinc et de sodium dont nous avons parlé précédemment, ou le zinc métallique en feuilles minces découpées sur les *mercures propyle* ou *butyle*, je me suis procuré le *zinc-propyle* et le *zinc-butyle*.

Le premier est un liquide incolore et mobile, doué d'une odeur forte, qui s'enflamme à l'air et décompose violemment l'eau. Il bout entre 158 et 162 degrés, et présente la plupart des propriétés de son homologue inférieur.

Le second, qui ressemble beaucoup au précédent, s'enflamme également à l'air, mais moins facilement. Il décompose l'eau très-énergiquement. Il bout entre 183 et 186 degrés.

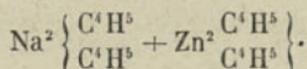
#### NATRIÉTHYLE ET KALIÉTHYLE.

§ 832. Le sodium n'exerce pas d'action sensible sur l'éther iodhydrique sec à des températures inférieures à 100 degrés.

Ajoute-t-on de l'éther au mélange, une réaction se manifeste, mais il ne se forme pas trace de natriéthyle.

Lorsqu'on verse un excès de zinc-éthyle sur du sodium placé dans un tube rempli d'un gaz inerte qu'on ferme ensuite à la lampe, on voit le sodium disparaître graduellement en même temps qu'une proportion équivalente de zinc se précipite. Au bout de quelques jours, la réaction étant terminée, le tube ne renferme plus que du zinc et un liquide incolore renfermant un excès de zinc-éthyle d'où se séparent peu à peu de belles tables rhomboïdales. La distillation du liquide dans un courant d'hydrogène permet d'enlever l'excès de zinc-éthyle, et l'on obtient finalement une masse cristalline fusible à 27 degrés.

Ce produit n'est point le *natriéthyle*, qu'on n'a pu se procurer encore jusqu'à présent à l'état de liberté, mais bien une combinaison définie de natriéthyle et de zinc-éthyle, dont la composition est représentée par la formule



Ces cristaux absorbent rapidement l'acide carbonique en s'échauffant et donnant naissance à du propionate de soude.

§ 833. Le potassium se comporte avec le zinc-éthyle de la même manière que le sodium : il n'y a de différence qu'en ce que l'action est plus énergique. On obtient des cristaux solubles dans l'excès de zinc-éthyle, dont la composition est analogue à celle des précédents.

Ces composés s'enflamment au contact de l'air et brûlent avec une véritable explosion en laissant un résidu fortement alcalin. L'eau les décompose avec une extrême violence en donnant naissance à des gaz, en même temps qu'on observe la formation d'hydrate d'oxyde de zinc et d'hydrates alcalins.

La composition de ce produit est analogue à celle du précédent.

#### ÉTHYLURE ET MÉTHYLURE DE MAGNÉSIUM.

§ 834. Le magnésium, comme le zinc, auquel il ressemble sous tant de rapports, ne paraissant susceptible d'engendrer qu'un

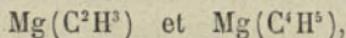
seul groupement de la forme



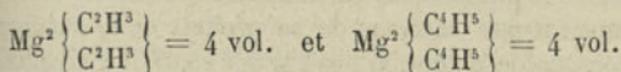
ne devait évidemment former par son union avec le méthyle et l'éthyle qu'une seule combinaison. L'expérience a pleinement confirmé ces prévisions.

Met-on de la limaille de magnésium en présence des iodures d'éthyle ou de méthyle, une réaction assez vive se manifeste, le mélange s'échauffe notablement, et si, après l'avoir maîtrisé complètement à l'aide d'affusions d'eau froide, on l'enferme dans des tubes, qu'on scelle à la lampe, en le maintenant pendant plusieurs heures entre 120 et 130 degrés, on obtient finalement une masse blanche qui se résout par la distillation en plusieurs produits. En effectuant cette opération dans une atmosphère d'hydrogène, on recueille dans le récipient un mélange d'iodure d'éthyle ou de méthyle et d'un liquide très-volatil doué d'une odeur alliagée, qui s'enflamme à l'air et décompose avec violence l'eau sur laquelle on le projette; le résidu de la cornue consiste en iodure de magnésium. Une nouvelle rectification opérée sur le produit brut permet de séparer le liquide inflammable, ainsi que des iodures de méthyle ou d'éthyle inaltérés.

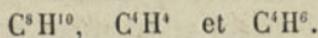
L'analyse de ces produits, leur manière d'agir à l'égard de l'oxygène libre et de l'eau, les analogies si manifestes qu'ils présentent avec le zinc-méthyle et le zinc-éthyle conduisent à les représenter par les formules



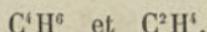
ou mieux peut-être, en nous appuyant sur les analogies que nous venons de signaler, par



Dans l'action réciproque du magnésium et des iodures d'éthyle et de méthyle, on observe la production d'une quantité considérable de gaz qui, dans le cas de la combinaison éthylique, consistent en



Avec l'iodure de méthyle on obtient les produits



L'action du magnésium sur les iodures d'éthyle et de méthyle est donc entièrement comparable à celle que le zinc exerce sur ces composés.

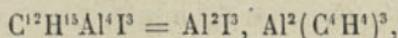
#### ÉTHYLURE, MÉTHYLURE ET PROPYLURE D'ALUMINIUM.

§ 833. L'aluminium n'exerce à froid aucune action sur l'iodure d'éthyle; à 100 degrés, l'attaque est très-manifeste; en maintenant le mélange pendant vingt-quatre heures à 130 degrés dans des tubes scellés à la lampe, la réaction est complète. Si l'iodure éthylique a été employé en léger excès, le métal disparaît complètement et l'on trouve dans les tubes un liquide brunâtre, épais, qui répand à l'air d'abondantes fumées. En distillant le contenu des tubes dans un appareil rempli d'hydrogène, on recueille dans le récipient un liquide d'une couleur légèrement ambrée, dont l'odeur pénétrante et désagréable rappelle celle de la térébenthine altérée.

Ce liquide fume fortement à l'air et s'enflamme lorsqu'on le projette dans une atmosphère d'oxygène ou de chlore en dégageant des vapeurs violettes. Il décompose l'eau d'une manière subite avec une véritable explosion en produisant de l'alumine et de l'acide iodhydrique; il se dégage en même temps un gaz inflammable qui brûle avec une flamme d'un bleu pâle.

Ce composé, qui bout vers 350 degrés, renferme tout à la fois de l'aluminium et de l'iode, ainsi que du carbone et de l'hydrogène dans les proportions qui constituent l'éthyle.

De nombreuses analyses de ce produit et la décomposition qu'il éprouve de la part de l'eau m'ont conduit à adopter la formule



ce qui en ferait une combinaison d'un équivalent d'iodure d'aluminium avec l'éthylure correspondant.

Le zinc-éthyle l'attaque vivement en produisant un liquide

plus volatil, très-inflammable, ne contenant que des traces d'iode et qui n'est autre que l'*aluminéthyle*.

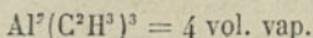
§ 836. L'*aluminium éthyle* s'obtient facilement et très-pur, à l'aide d'une méthode employée par MM. Buckton et Odling, qui consiste à faire agir un excès d'aluminium en lames minces, découpées en lanières, sur le mercure éthyle. On chauffe à 100 degrés ce mélange dans des tubes scellés, jusqu'à ce que tout le mercure ait été déplacé; le liquide retiré des tubes est enfin distillé dans un courant d'hydrogène.

L'*aluminium éthyle* est un liquide mobile, incolore, très-inflammable et brûlant à l'air avec une flamme bleuâtre bordée de vert. Il ne se solidifie pas à  $-18^{\circ}$  et bout à  $194^{\circ}$ .

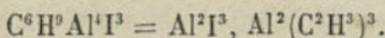
L'eau le décompose violemment avec formation d'alumine et d'hydrure d'éthyle. L'iode l'attaque en formant de l'iodeure d'éthyle et des composés iodés cristallisables.

L'oxygène sec, en réagissant très-lentement sur lui, donne aussi naissance à des produits particuliers.

La composition de l'*aluminium éthyle* est représentée par la formule



§ 837. L'iodeure de méthyle se comporte à l'égard de l'aluminium de la même manière que l'iodeure d'éthyle. On obtient, comme précédemment, un liquide volatil à une haute température, brûlant à l'air et décomposant l'eau subitement en donnant naissance à de l'hydrure de méthyle (gaz des marais). La composition de ce produit, qui renferme tout à la fois de l'aluminium, de l'iode et les éléments du méthyle, peut être représentée par la formule



On peut se procurer de l'*aluminium méthyle* parfaitement pur à l'aide de la méthode de MM. Buckton et Odling, que nous avons indiquée plus haut.

C'est un liquide incolore et mobile. Il se solidifie à une température un peu inférieure à zéro, en petits cristaux tabulaires. Il bout à  $130^{\circ}$  degrés.

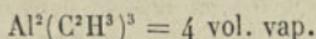
Exposé à l'air, il s'enflamme spontanément en produisant une

fumée blanche produite par d'abondants flocons d'alumine mêlés à du noir de fumée. Il absorbe très-lentement l'oxygène sec en produisant un composé semblable à celui que fournit le boréthyle.

L'iode le transforme en méthyliodure d'aluminium avec production d'iodure de méthyle.

L'eau le décompose avec violence en produisant de l'hydrate d'alumine et du gaz des marais.

Sa composition est exprimée par la formule

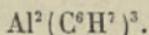


§ 838. En faisant agir l'aluminium en lames minces sur le mercure propyle dans des tubes scellés, je me suis pareillement procuré l'*aluminium propyle*.

C'est un liquide incolore, mobile, bouillant entre 248 et 252 degrés, brûlant à l'air avec une flamme d'un bleu verdâtre accompagnée d'une épaisse fumée formée de flocons d'alumine et de noir de fumée.

L'oxygène, l'iode et l'eau se comportent à l'égard de ce composé comme avec ses homologues inférieurs.

Sa composition est représentée par la formule



§ 839. Le glucinium attaque profondément l'iodure d'éthyle lorsqu'on le chauffe avec ce liquide dans des tubes scellés à la lampe. On obtient alors, comme avec le magnésium, un produit solide que la distillation sépare en iodure de glucinium et en un liquide volatil odorant, jouissant de la propriété de décomposer l'eau brusquement à la façon des substances précédentes, en dégageant un gaz inflammable. La manière dont ce liquide se comporte avec l'eau semble assez indiquer qu'il est d'une nature analogue à celle des composés fournis par le magnésium et l'aluminium. Je me suis assuré que le glucinium se comportait à l'égard des iodures de méthyle et de propyle de la même manière qu'avec l'iodure d'éthyle. On obtient ainsi des produits résultant de l'accouplement du métal avec les radicaux alcooliques.

## STANNURES D'ÉTHYLE, DE MÉTHYLE ET DE PROPYLE.

§ 840. L'étain métallique, sous la forme de feuilles minces, est attaqué rapidement par l'éther iodhydrique, lorsqu'on maintient ces corps, enfermés dans des tubes scellés à la lampe, pendant plusieurs heures à une température de 130 à 140 degrés. La réaction s'accomplit même au bain d'eau bouillante, mais dans ce cas elle exige un temps beaucoup plus considérable. Elle s'effectue pareillement à la température ordinaire, ainsi que l'a reconnu M. Franckland, à la condition de faire intervenir la radiation solaire.

Si l'on a soin d'employer 2 parties à  $2\frac{1}{2}$  parties en poids d'iodure d'éthyle pour 1 partie d'étain, le métal disparaît complètement, et si de plus les matières sont pures et bien sèches, les tubes renferment une masse solide, blanche, formée de longues aiguilles entre-croisées qui sont souillées par une petite quantité d'une huile jaune ou brunâtre qui les colore. Lorsqu'on brise la pointe des tubes, il ne se dégage le plus ordinairement aucune trace de gaz. On purifie facilement les cristaux en les faisant égoutter, les comprimant entre des doubles de papier buvard, les dissolvant dans l'alcool et abandonnant la liqueur à l'évaporation spontanée. On obtient finalement, après une ou deux cristallisations, de beaux prismes incolores doués de beaucoup d'éclat et complètement dépourvus d'odeur. Quant à l'huile qui souille les cristaux et dont l'odeur piquante, insupportable, rappelle celle du raifort et de la moutarde, c'est un mélange d'iodure d'éthyle qui n'a pas pris part à la réaction et d'un iodure d'un autre radical renfermant, comme le précédent, du carbone, de l'hydrogène et de l'étain. Dans quelques circonstances, on rencontre en outre dans les tubes une petite quantité d'une poudre rouge cristalline qui n'est autre que de l'iodure d'étain.

§ 841. Les cristaux prismatiques, amenés à l'état de pureté par la méthode que nous avons précédemment indiquée, fondent à 42 degrés en un liquide incolore et très-limpide, qui bout régulièrement entre 245 et 246 degrés, et distille sans éprouver d'altération.

L'alcool les dissout en forte proportion, surtout à chaud.

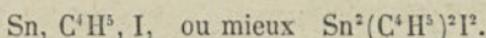
L'éther les dissout facilement, même à froid.

Peu solubles dans l'eau froide, ils se dissolvent en proportion notable dans ce liquide à la température de l'ébullition.

L'esprit-de-bois rectifié les dissout à la manière de l'alcool.

Une dissolution alcoolique de ces cristaux est immédiatement décomposée par les sulfate, azotate, acétate, butyrate d'argent, etc., avec formation d'iodure d'argent insoluble et de sels correspondants qui cristallisent avec facilité par l'évaporation de la dissolution alcoolique.

L'analyse de ces cristaux conduit à la formule

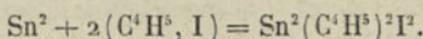


La manière dont ce produit se comporte avec les réactifs conduit à le considérer comme l'iodure d'un composé ternaire correspondant au groupement

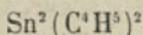


qui représente la limite de saturation des combinaisons de l'étain.

Leur formation bien simple s'explique facilement au moyen de l'équation



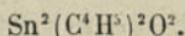
En considérant le groupement



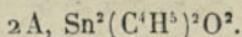
comme un radical, le composé précédent deviendrait un iodure entièrement comparable aux iodures métalliques, ce radical pouvant d'ailleurs être séparé de la combinaison par l'intervention de métaux plus électropositifs que l'étain.

Les alcalis caustiques, potasse, soude, ammoniaque, font naître dans la dissolution du composé précédent un précipité blanc, floconneux, amorphe, insoluble dans un excès de ces réactifs. Ce produit, qui ne diffère de l'iodure que nous venons de décrire qu'en ce que l'iode s'y trouve remplacé par une quantité équivalente d'oxygène, serait alors l'oxyde de ce radical, que nous désignerons sous le nom de *stannéthyle*, et dont, par suite, nous

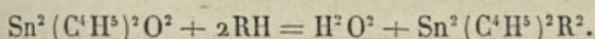
représenterons la composition par la formule



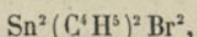
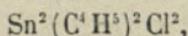
Ce composé s'unit directement aux acides, sature les plus énergiques et forme des sels qui, toutes les fois qu'ils sont solubles, cristallisent avec la plus grande facilité. Leur composition est exprimée par la formule générale



Les hydracides se comportent avec lui comme avec les oxydes métalliques, l'hydrogène s'emparant de son oxygène pour former de l'eau, tandis que le radical de l'hydracide se porte sur le groupement stannéthyle pour former une combinaison définie



On obtient de cette manière le chlorure et le bromure de stannéthyle

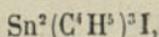


composés qui cristallisent en magnifiques prismes incolores isomorphes avec l'iode.

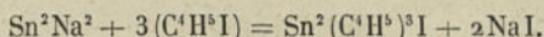
Ces composés prennent également naissance dans l'action des chlorures et bromures de phosphore sur l'oxyde de stannéthyle.

§ 842. L'huile à odeur de moutarde, qui ne se forme qu'en quantités à peine appréciables, lorsqu'on fait usage d'étain pur, peut s'obtenir en proportions considérables, si l'on vient à lui substituer des alliages renfermant de 8 à 12 pour 100 de sodium, en ayant soin de faire intervenir en outre un excès d'éther iodhydrique. L'alliage ne renferme-t-il que de 4 à 5 pour 100 du métal alcalin, on voit se former simultanément l'iodure solide et cristallisable, ainsi que le composé liquide fortement odorant. Avec des alliages à 10 et 12 pour 100, ce dernier se forme presque exclusivement.

La formation de ce produit, auquel l'analyse assigne la formule



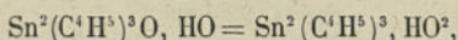
peut s'expliquer au moyen de l'équation



Ce composé liquide serait alors, comme le précédent, l'iode d'un nouveau radical que nous désignerons sous le nom de *sesquistannéthyle* ou mieux de *tristannéthyle*.

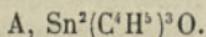
Une dissolution étendue de potasse ou de soude ne fait naître aucun précipité dans la dissolution de ce produit ; l'introduit-on dans un vase distillatoire avec une lessive concentrée de potasse, ou mieux avec des fragments de potasse hydratée qu'on humecte légèrement, et chauffe-t-on le mélange, on voit se condenser dans le récipient, avec la vapeur aqueuse, une matière huileuse pesante qui, par le refroidissement, se concrète en une masse incolore formée de prismes entre-croisés.

Cette substance, qui cristallise facilement et dont l'odeur piquante rappelle, quoique à un moindre degré, celle de l'iode huileux, n'est autre chose que l'hydrate d'un oxyde correspondant à cet iodure, dont la composition peut être exprimée par la formule

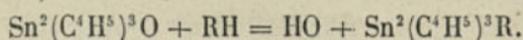


lequel se scinde, par l'action de la chaleur, en eau et oxyde anhydre.

Cet oxyde, qui verdit le sirop de violettes et ramène au bleu le papier de tournesol à la manière des alcalis, sature les acides les plus forts et forme des sels, pour la plupart solubles, qui cristallisent facilement et fournissent des échantillons d'une grande beauté. Ces sels, qui sont généralement volatils et présentent, lorsqu'on les chauffe, une odeur analogue à celle de la base libre, sont représentés par la formule générale

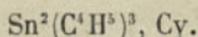


Les hydracides se comportent à l'égard de l'oxyde de la même manière qu'avec les bases oxygénées, en donnant naissance à de l'eau et à des composés qui ne diffèrent de cet oxyde que par la substitution du radical de l'hydracide à l'oxygène



Le chlorure et le bromure sont liquides comme l'iodure, et présentent une odeur plus insupportable encore. Ils se concrètent, par un léger abaissement de température, en une multitude de prismes entre-croisés qui présentent beaucoup d'éclat.

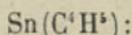
En distillant l'iodure de sesquistannéthyle sur du cyanure d'argent, on obtient de beaux prismes flexibles qui s'écrasent sous le pilon à la manière du camphre, et qui ne sont autres que le cyanure de sesquistannéthyle



§ 843. Si l'on fait agir de l'iodure d'éthyle sur des alliages d'étain et de sodium très-chargés de métal alcalin, et si l'on a soin surtout d'employer l'alliage en excès, une réaction des plus vives se manifeste, et dans ce cas, au lieu d'avoir des combinaisons du métal avec l'éthyle et l'iode, on n'obtient que des éthylures.

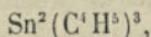
Dans l'action réciproque de ces corps, on obtient trois composés distincts, savoir :

1° Un liquide épais décomposable par la chaleur



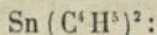
c'est le *stannéthyle* ;

2° Un liquide volatil très-mobile, bouillant entre 240 et 250 degrés

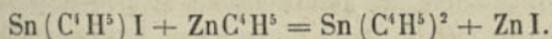


que je désignerai sous le nom de *sesquistannéthyle* ;

3° Enfin un liquide très-mobile, très-volatil, bouillant entre 175 et 180 degrés, qui ne se forme qu'en très-petite quantité,



c'est le *distannéthyle*, que MM. Buckton et Franckland ont obtenu, chacun de leur côté, dans l'action réciproque du zinc-éthyle et de l'iodure de stannéthyle

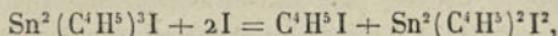


§ 844. Tandis que le stannéthyle et le sesquistannéthyle, susceptibles de s'unir directement à l'oxygène, au chlore, à l'iode, pour fournir des composés qui rentrent dans le groupement

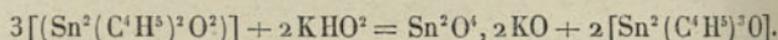


et d'être éliminés de leurs combinaisons sous l'influence d'affinités prépondérantes, simulent les propriétés des corps simples et se comportent comme de véritables radicaux, le distannéthyle, qui représente la limite de saturation, est incapable de former des combinaisons, et ne peut qu'échanger une portion de ses éléments pour s'en assimiler d'autres en proportion équivalente, tout en conservant l'intégrité de son groupement.

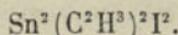
On peut facilement repasser de la série du sesquistannéthyle à celle du stannéthyle, et réciproquement, à l'aide de réactions qui présentent la plus grande facilité dans leur exécution. C'est ainsi que, par l'action de l'iode sur l'iodure de sesquistannéthyle, on reproduit de l'iodure de stannéthyle avec formation d'éther iodhydrique



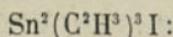
tandis qu'en distillant l'oxyde de stannéthyle avec de la potasse caustique on obtient de l'oxyde de sesquistannéthyle, avec séparation d'une partie d'étain, sous forme d'acide stannique



§ 845. Si l'on remplace l'éther iodhydrique par l'iodure de méthyle, on obtient une série de produits analogues à ceux dont nous venons d'esquisser l'histoire. Emploie-t-on de l'étain pur, on voit se former en proportions considérables un iodure solide, cristallisant en magnifiques prismes jaunes de soufre, fondant à 30 degrés en un liquide limpide qui bout régulièrement à la température de 228 degrés, et dont la composition est représentée par la formule



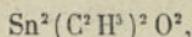
Outre cet iodure cristallisable, il se forme, mais en proportion beaucoup plus faible, un iodure liquide un peu plus volatil que son homologue éthylé, doué d'une odeur insupportable et dont la composition, analogue à celle de l'iodure de sesquistannéthyle, est représentée par la formule



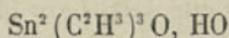
c'est l'iodure de sesquistannéthyle.

Remplace-t-on l'étain par un alliage de ce métal avec le sodium, en ayant soin d'employer l'iodure de méthyle en excès, on observe précisément l'inverse, comme dans le cas de l'iodure éthylique, c'est-à-dire que, tandis qu'on obtient l'iodure liquide en proportions considérables, on ne voit plus apparaître que de petites quantités de l'iodure solide.

La dissolution de l'iodure solide est-elle traitée par des liqueurs alcalines, il se sépare un précipité blanc, floconneux, insoluble dans un excès de réactif, et dont la composition, représentée par la formule



nous apprend que c'est l'oxyde de sesquistanméthyle, tandis que l'iodure huileux, distillé sur des fragments de potasse caustique, laisse dégager des vapeurs irritantes qui se condensent dans le récipient sous la forme d'une huile pesante qui ne tarde pas à se concréter en beaux prismes. Ce produit, dont la composition est représentée par la formule



n'est autre que l'oxyde de sesquistanméthyle hydraté, qui présente l'isomorphisme le plus parfait avec la combinaison éthylée correspondante.

Les oxydes de stanméthyle et de sesquistanméthyle saturent les acides les plus énergiques, et forment des composés qui cristallisent pour la plupart, jouissent des propriétés analogues aux combinaisons éthylées, et sont entièrement isomorphes avec elles.

Les hydracides se comportent de même et forment des produits tout semblables.

§ 846. Les expériences dont je viens de rapporter un résumé succinct établissent bien nettement que, dans l'action réciproque de l'iodure d'éthyle et de l'étain, il se forme des composés très-variés qui tous appartiennent au groupement



Il était important de déterminer la constitution mécanique de ces produits et de fixer leur véritable formule.

Parmi les composés de l'étain qui appartiennent au groupement précédent, nous citerons le bichlorure, dont la composition était représentée par la formule

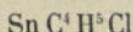


Or la détermination de la densité de vapeur de ce produit, exécutée par M. Dumas, démontrant que cette formule représente 2 volumes, il conviendrait de la doubler pour la mettre en harmonie avec celle des composés les mieux définis. Il en serait de même de son analogue

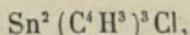


qui, suivant les expériences de M. Franckland, correspondrait pareillement à 2 volumes de vapeur.

Les chlorures de stannéthyle et de sesquistannéthyle étant susceptibles d'être distillés sans éprouver d'altération, à la manière du bichlorure d'étain, il devenait dès lors intéressant de déterminer la densité de ces produits sous forme gazeuse. Or l'expérience m'a appris que, tandis que la formule

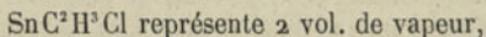


correspond à 2 volumes, celle qui représente le chlorure de sesquistannéthyle,

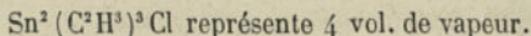


correspond à 4 volumes, *constitution* qui serait bien différente, quoique se rapportant au même groupement.

La détermination de la densité des chlorures de stannéthyle et de sesquistannéthyle sous forme gazeuse conduit à des conclusions identiques à celles que nous ont fournies les chlorures de stannéthyle et de sesquistannéthyle. C'est ainsi que



tandis que



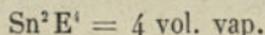
§ 847. Or, si l'on considère que la molécule de tous les corps volatils, dont l'équivalent peut être établi rigoureusement à l'aide des méthodes chimiques, correspond toujours à 4 volumes

de vapeur, il conviendra de doubler toutes les formules des composés du stannéthyle et du sesquistannéthyle. On devra, par suite, formuler ces différents composés de la manière suivante :

$\text{Sn}^2\text{E}^4$	= 4 vol. vap.,	<i>tétrastannéthyle,</i>
$\text{Sn}^2\text{E}^3\text{Cl}$	= »	<i>chlorure de tristannéthyle,</i>
$\text{Sn}^2\text{E}^3\text{Cl}^2$	= »	<i>chlorure de distannéthyle,</i>
$\text{Sn}^3\text{E Cl}^3$	= »	<i>composé encore inconnu,</i>
$\text{Sn}^2 \text{Cl}^4$	= »	<i>tétrachlorure d'étain,</i>

ces divers composés appartenant tous au même type.

Or la filiation que nous indiquons ici n'est pas un pur jeu d'imagination, et la façon dont l'iode se comporte à l'égard du composé

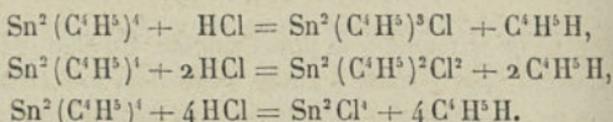


le démontre de la manière la plus évidente. En effet, ce produit est-il en excès relativement à l'iode, évite-t-on une trop grande élévation de température, 1 équivalent d'éthyle est éliminé sous forme d'iodure, tandis qu'on voit apparaître en même temps cette huile dont l'odeur rappelle celle de la moutarde, et que nous avons désignée sous le nom d'*iodure de sesquistannéthyle*; double-t-on la proportion d'iode et favorise-t-on la réaction à l'aide de la chaleur au lieu de chercher à la modérer par des affusions d'eau froide, il y a séparation d'une seconde molécule d'éthyle à l'état d'iodure, et formation de la belle matière cristallisée à laquelle nous avons donné le nom d'*iodure de stannéthyle*. Faisons agir enfin un excès d'iode, tout l'éthyle se sépare à l'état d'iodure, et l'on obtient finalement de l'iodure rouge d'étain. Tel est le résultat qu'on obtient en chauffant en vases clos un excès d'iode, soit avec le tétrastannéthyle, soit avec les iodures de tristannéthyle et de distannéthyle. Du tétrastannéthyle on repasse de la sorte à l'iodure d'étain correspondant par de simples phénomènes de substitution.

L'action des acides sur le tétrastannéthyle amène à des conclusions toutes semblables. En effet, introduit-on dans un tube un mélange d'acide chlorhydrique et de tétrastannéthyle, on n'observe aucune réaction, et même, après un contact de quel-

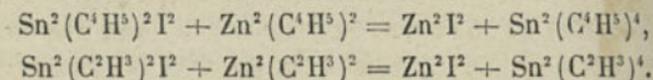
ques heures à la température ordinaire, on peut retirer du mélange les deux substances parfaitement intactes. Ces corps sont-ils placés dans un tube qu'on ferme à la lampe, puis chauffés, le tétrastannéthyle éprouve une modification d'autant plus profonde que le contact a été plus prolongé. Dans les premiers moments, on obtient une huile irritante qui n'est autre que le chlorure de sesquistannéthyle; celle-ci fait place ensuite à des cristaux incolores que l'analyse m'a fait reconnaître pour du chlorure de distannéthyle, et par un contact beaucoup plus long on n'obtiendrait finalement que du chlorure d'étain.

Dans ces différentes phases, il se développe un gaz qui n'est autre que de l'hydrure d'éthyle; ces réactions fort simples, et qui concordent du reste parfaitement avec les précédentes, peuvent s'exprimer au moyen des équations suivantes :

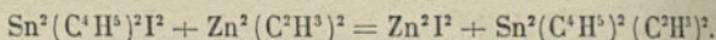


Enfin la manière dont les iodures de sesquistannéthyle et de stannéthyle se comportent avec le zinc-éthyle me semble devoir complètement confirmer cette hypothèse.

On sait, par les travaux si nets de MM. Franckland et Buckton, qu'en faisant agir l'iodure de stannéthyle sur le zinc-éthyle on obtient de l'iodure de zinc et du tétrastannéthyle, et c'est précisément cette réaction qui les a conduits à la découverte de ce composé. De même, en faisant agir sur le zinc-méthyle l'iodure de stannéthyle, on engendre le distannéthyle. En effet on a

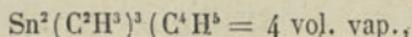


On aurait pareillement, suivant ces chimistes,



Or je me suis assuré qu'en mettant en présence le zinc-éthyle et l'iodure de tristanméthyle il se manifestait une vive réaction, accompagnée de la formation d'un produit éthéré parfaitement

analogue au distannéthyle, dont la composition est exprimée par la formule

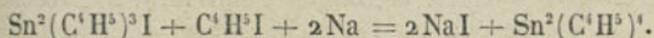


ce qui explique nécessairement le groupement

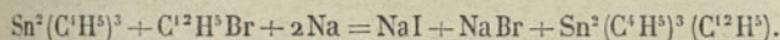


comme point de départ de ces différents produits, qu'on peut considérer comme en dérivant par des substitutions partielles ou par une substitution complète.

Le tétrastannéthyle, qu'on se procure en faisant agir le zinc-éthyle sur l'iodure de tristannéthyle, peut s'obtenir plus commodément en faisant agir à froid le sodium sur une dissolution étherée de ce corps, à laquelle on ajoute de l'iodure d'éthyle, ces deux corps étant employés à équivalents égaux. En effet on a

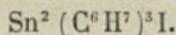


En remplaçant l'iodure d'éthyle par les iodures des divers radicaux alcooliques, on obtient une série de composés mixtes. Avec le bromure de phényle, on a

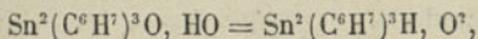


On obtiendrait par un procédé semblable une série de composés analogues renfermant tout à la fois, associé à l'étain, un radical d'alcool et un radical de phénol.

§ 848. L'iodure de propyle se comporte à l'égard de l'étain, soit pur, soit allié au sodium, de la même manière que les iodures de méthyle et d'éthyle. Dans l'un et l'autre cas, on obtient un liquide mobile à odeur de moutarde, dont la composition est représentée par la formule

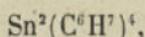


Il ne se forme que des traces d'un composé cristallisé correspondant à l'iodure de distannéthyle. Distillé sur des fragments de potasse humectée, ce produit se scinde en iodure de potassium et en oxyde de *tristanpropyle* hydraté



doué de propriétés basiques énergiques.

Traité par le zinc-propyle, il donne naissance au tétrastann-propyle



qui présente les analogies les plus complètes avec le tétrastann-éthyle.

Les iodures de butyle et d'amyle donnent naissance à des réactions, exactement semblables dans leur contact avec l'alliage d'étain et de sodium.

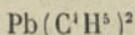
§ 849. L'étain, dans son contact avec les iodures d'éthyle, de méthyle, de propyle, etc., engendre, comme on voit, une série de produits qui tous se rapportent au groupement précédent. Tant que le nombre de molécules de méthyle ou d'éthyle qui s'accouplent à l'étain ne s'élève pas à 4, c'est-à-dire tant que la saturation n'est pas satisfaite, les composés ainsi formés peuvent s'assimiler 1 ou 2 molécules d'oxygène, de chlore, etc., fonctionnant à la manière de *véritables* radicaux. Cette limite est-elle atteinte, le produit obtenu présente la neutralité la plus absolue. Ces résultats établissent, je crois, assez nettement qu'un composé jouera toujours le rôle d'un radical toutes les fois qu'étant au-dessous de la limite de saturation il sera doué d'une stabilité telle, que l'équilibre de son groupement ne puisse être rompu ni par l'affinité des corps simples avec lesquels on le met en contact pour les éléments qui entrent dans sa constitution, ni sous l'influence des forces qu'on fait intervenir pour le séparer des combinaisons dans lesquelles il est engagé.

Les iodures de distannéthyle et de tristannéthyle de distannméthyle et de tristanméthyle, de tristanpropyle, etc., s'unissent à l'ammoniaque, à la manière du biiodure d'étain, en donnant naissance à des composés très-nettement cristallisés; ceux qui résultent de l'union des iodures de tristannéthyle et tristanméthyle affectent la forme de prismes qui acquièrent un assez grand volume quand on remplace le gaz alcalin sec par une dissolution alcoolique. L'aniline, la toluidine, la cumidine, etc., donnent des résultats semblables; on obtient, comme avec l'ammoniaque, de très-beaux produits.

## ÉTHYLURES ET MÉTHYLURES DE PLOMB.

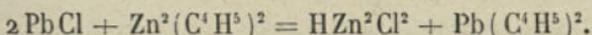
§ 850. Le plomb, de même que l'étain, forme avec l'éthyle et le méthyle des composés nettement définis.

Le *plombodiéthyle*



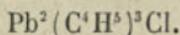
peut s'obtenir soit en faisant agir de l'iodure d'éthyle sur des alliages de plomb et de sodium, riches en métal alcalin, ainsi que l'a reconnu M. Læwig, soit par l'action réciproque du chlorure de plomb et du zinc-éthyle, méthode beaucoup plus simple qu'ont employée MM. Franckland et Buckton. On n'obtient pas dans ce cas d'éthylure de plomb correspondant au protoxyde; il y a séparation de la moitié du métal et production d'un composé qui correspond à l'oxyde puce.

La réaction s'explique facilement au moyen de l'équation

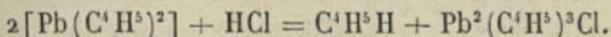


Le plombodiéthyle représentant la limite de saturation des composés que forme le plomb, on ne sera nullement étonné d'apprendre que ce produit, à la manière du tétrastannéthyle, est incapable de s'unir à l'oxygène, au chlore, à l'iode, etc.

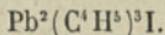
Chauffe-t-on ce liquide avec une dissolution concentrée de gaz chlorhydrique, un gaz inflammable se dégage, et par le refroidissement on voit se déposer de belles aiguilles satinées, dont la composition est représentée par la formule



La réaction qui donne naissance à ce produit peut s'exprimer par l'équation



L'iode donne avec le plombodiéthyle un produit analogue représenté par la formule



Il se sépare en même temps de l'iodure d'éthyle.

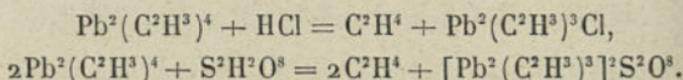
Enfin, lorsqu'on fait agir un excès d'iode, on obtient de l'iodeure d'éthyle et de l'iodeure de plomb.

§ 831. Je me suis assuré de mon côté qu'en remplaçant le zinc-éthyle par le zinc-méthyle on obtient le *plombodiméthyle*, qui se forme pareillement en faisant agir l'iodeure de méthyle sur un alliage formé de 5 parties de plomb pour 1 de sodium; mais la première méthode est de beaucoup préférable.

On obtient de la sorte un liquide incolore et très-mobile, dont l'odeur forte et toute spéciale a quelque chose qui rappelle le camphre et le moisi. Il entre en ébullition à 110 degrés et distille sans éprouver d'altération.

Insoluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Sa densité est de 2,034 à zéro.

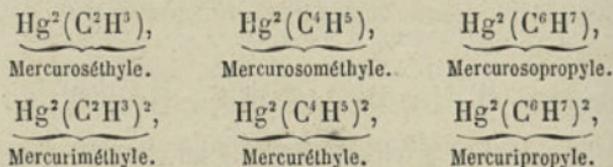
Incapable de s'unir soit à l'oxygène, soit au chlore ou à l'iode, ce composé se dédouble à la manière de son homologue éthylé. Des résultats semblables s'observent lorsqu'on fait agir les acides chlorhydrique ou sulfurique



On obtient l'hydrate de triplombométhyle en distillant l'iodeure sur des fragments de potasse caustique.

#### ÉTHYLURES, MÉTHYLURES ET PROPYLURES DE MERCURE.

§ 832. Le mercure forme avec le méthyle, l'éthyle et le propyle des composés correspondant aux deux chlorures, et dont, par conséquent, la composition est représentée par les formules



Le premier terme de chacune de ces séries joue seul le rôle de radical; quant au mercuriméthyle, au mercuréthyle et au mercuripropyle, ils perdent, sous l'influence du chlore, du brome

et de l'iode, la moitié de leur méthyle, de leur éthyle ou de leur propyle, qui se dégagent sous forme de chlorure, de bromure ou d'iodure très-volatils, et l'on obtient pour résidus des composés du mercuriosométhyle, du mercurioséthyle ou du mercuriosopropyle qui appartiennent au type

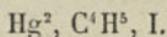


limite de saturation pour les combinaisons mercurielles.

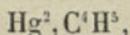
§ 853. Lorsqu'on abandonne à la température ordinaire, dans un vase clos, un mélange d'iodure d'éthyle et de mercure métallique sous l'influence de la lumière diffuse, on voit se former des cristaux dont la proportion augmente progressivement, si bien qu'au bout d'un certain temps tout le liquide se prend en masse.

Ces cristaux se dissolvent dans l'alcool et l'éther bouillants, et s'en séparent, par le refroidissement, en lamelles irisées minces très-éclatantes. Leur odeur est désagréable et tenace. Ils se subliment vers 100 degrés, mais exigent pour fondre une température un peu plus élevée.

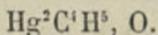
L'analyse de ces cristaux, découverte par M. Strecker, démontre qu'ils renferment tout à la fois du mercure, de l'éthyle et de l'iode; leur composition est représentée par la formule



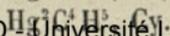
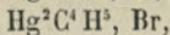
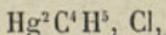
Ce corps est donc l'iodure d'un radical



correspondant à l'oxydure de mercure. En traitant une dissolution alcoolique de cet iodure par du sulfate, de l'azotate, de l'oxalate, de l'acétate d'argent, on obtient une série de composés résultant de l'union des acides sulfurique, azotique, etc., avec une base particulière, dont la composition, analogue à celle de l'iodure, est représentée par la formule



Le chlore, le brome et le cyanogène peuvent se substituer parfaitement à l'iode de l'iodure, et l'on obtient alors les composés

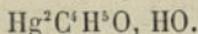


Le *chlorure de mercuroséthyle* se présente sous la forme de paillettes qui possèdent un éclat argentin. L'eau ne le dissout point. Peu soluble dans l'alcool froid, il se dissout en abondance dans ce liquide à la température de l'ébullition, et s'en sépare en cristaux très-brillants, par un refroidissement gradué.

Chauffé au bain-marie, il fond en une huile limpide, et se volatilise sans laisser de résidu. Exposé au contact de l'air, à la température ordinaire, il émet déjà des vapeurs, et finit par disparaître complètement.

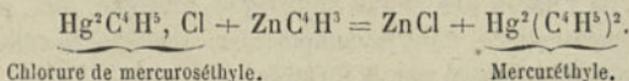
Le *bromure de mercuroséthyle* présente la plus grande ressemblance avec le composé précédent.

Une dissolution aqueuse d'ammoniaque dissout le chlorure, le bromure et l'iodure de mercuroséthyle, sans en opérer la décomposition. Agite-t-on une dissolution alcoolique bouillante du chlorure avec de l'oxyde d'argent récemment précipité, filtre-t-on le mélange et l'abandonne-t-on à l'évaporation dans le vide, on obtient une huile incolore, soluble dans l'eau et l'alcool, et douée de propriétés alcalines qui peuvent rivaliser avec celles de la potasse. Ce produit n'est autre chose que l'oxyde de mercuroséthyle hydraté

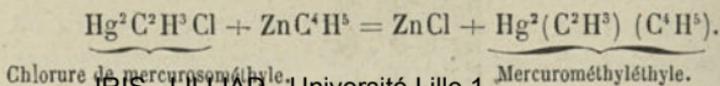


§ 854. On peut, à l'aide des combinaisons du mercuroséthyle, obtenir le mercuréthyle avec facilité; il suffit de faire agir sur le zinc-éthyle le chlorure ou l'iodure de mercuroséthyle: le zinc se sépare à l'état de chlorure ou d'iodure, et l'on obtient le mercuréthyle libre.

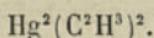
Cette réaction s'explique au moyen de l'équation



En remplaçant le chlorure de mercuroséthyle par le composé correspondant de la série du méthyle, on obtient une combinaison mixte renfermant à la fois de l'éthyle et du méthyle



Enfin, par l'action réciproque du *chlorure de mercurioso-méthyle* et du zinc-méthyle, on obtient le *mercurométhyle*



§ 855. On prépare plus commodément le mercuréthyle, d'après MM. Franckland et Duppa, en faisant agir un amalgame de sodium renfermant 2 pour 100 de métal alcalin sur de l'iodure d'éthyle additionné d'un dixième de son poids d'acétate d'éthyle, dont la présence, à ce qu'il paraît, facilite la réaction. On ajoute l'amalgame par petites portions à la fois, en ayant soin de refroidir le vase après chaque addition et continuant celle-ci jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de développement de chaleur. On distille alors au bain-marie pour entraîner l'éther acétique ainsi que l'iodure d'éthyle qui n'a pas réagi. Le résidu, traité par l'eau, laisse séparer une huile qu'on enlève avec une pipette et qu'on soumet ensuite à la distillation, en rejetant tout ce qui passe au-dessous de 150 degrés. L'huile restante lavée avec une eau alcaline, puis à l'eau pure, est séchée ; on la soumet enfin à la rectification.

Ainsi purifié, le mercuréthyle est un liquide incolore, presque dépourvu d'odeur à froid, dont la densité est de 2,444. Il bout entre 158 et 160 degrés. Sensiblement insoluble dans l'eau, notablement soluble dans l'alcool, il se dissout dans l'éther en toutes proportions.

Le brome et l'iode employés en petites quantités lui enlèvent 1 équivalent d'éthyle sous forme de bromure ou d'iodure, en donnant naissance soit à du bromure, soit à de l'iodure de mercuroséthyle.

Les acides concentrés agissent d'une manière analogue et produisent des sels de mercuroséthyle.

Le sodium, l'aluminium, le zinc, le cadmium, etc., chauffés à 100 degrés avec le mercuréthyle, en déplacent le mercure auquel ils se substituent.

§ 856. Le *mercurométhyle* s'obtient facilement au moyen de la méthode que nous venons de décrire pour la préparation de son homologue éthylé.

C'est un liquide incolore, mobile, très-réfringent, dont l'odeur

persistante est désagréable. Les vapeurs de ce produit sont très-vénéneuses. Il bout vers 95 degrés.

Insoluble dans l'eau, le mercurométhyle se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Sa densité est égale à 3,069.

Les métaux, tels que le sodium, le zinc, l'alumine, etc., le décomposent, en expulsent le mercure et donnent naissance à du *sodium méthyle*, à du *zinc méthyle*, à de l'*aluminium méthyle*.

Il échange facilement 1 équivalent de méthyle contre 1 équivalent d'oxygène, de chlore, d'iode, etc., pour engendrer un oxyde, un chlorure, un iodure de mercurométhyle.

L'*oxyde* s'obtient en faisant agir l'oxyde d'argent humide sur l'iodure; c'est une base puissante qui peut rivaliser avec la potasse et la soude.

L'*acétate de mercurosométhyle* se sépare de sa dissolution dans l'acide acétique sous la forme de tables rhomboïdales qui fondent entre 142 et 143 degrés. Son odeur est repoussante.

§ 857. Le *mercurosopropyle*, qui se prépare de la même manière que ses homologues inférieurs, est un liquide mobile presque dépourvu d'odeur à froid.

Sa densité est de 2,124 à 16 degrés. Il bout entre 189 et 191 degrés.

Quant à sa manière d'être avec les métaux, le chlore, l'iode, elle est identique à celle que nous avons signalée pour ses homologues inférieurs.

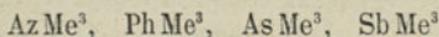
Le mercure forme avec le butyle et l'amyle des combinaisons correspondantes, douées de propriétés analogues et représentées par des formules parallèles, dont il serait entièrement superflu de vous entretenir.

## Radicaux à base de phosphore d'arsenic et d'antimoine.

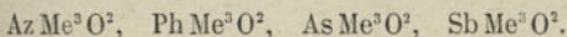
L'azote, le phosphore, l'arsenic et l'antimoine, corps appartenant à la même famille, forment avec les radicaux alcooliques des composés intéressants qui, n'ayant pas atteint la limite de la saturation et présentant en outre une certaine stabilité, peuvent s'assimiler un certain nombre d'atomes d'oxygène, de soufre, de chlore, d'iode, etc., pour atteindre cette limite.

Ces composés se comportent par suite à la manière d'êtres simples, susceptibles d'être séparés ultérieurement des combinaisons qu'ils ont engendrées par l'intervention de substances douées d'une affinité supérieure pour l'oxygène, le soufre ou le chlore.

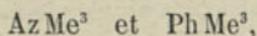
C'est ainsi que les composés



peuvent s'assimiler  $\text{O}^2$  pour donner



Or, parmi ces composés, il en est, tels que

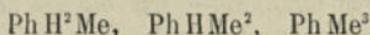


qui jouent, indépendamment du rôle de radical, celui de véritables bases, entièrement analogues à l'ammoniaque dont elles possèdent les propriétés fondamentales, et que nous étudierons par suite dans un prochain Chapitre consacré à l'étude des bases ammoniacales.

Cela posé, nous allons nous occuper de l'étude des combinaisons du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine, considérées uniquement au point de vue de leur rôle de radicaux.

## Phosphures de méthyle, d'éthyle, de propyle, etc.

§ 838. Dans un prochain Chapitre, où je vous entretiendrai des dérivés méthylés, éthylés, propylés, etc., de l'ammoniaque, je vous ferai voir que l'hydrogène phosphoré gazeux, composé de structure analogue, peut également échanger tout ou partie de son hydrogène contre des radicaux alcooliques, pour donner naissance aux dérivés



qui, tous trois appartenant au groupement



sont, par suite, susceptibles de s'assimiler  $\text{O}^2$ ,  $\text{S}^2$ ,  $\text{Cl}^2$ ,  $\text{I}^2$ , etc., pour rentrer dans le groupement



qui représente la limite de saturation pour les combinaisons du phosphore.

Nous étudierons, dans le Chapitre qui traite des ammoniaques composées, les produits précédents qui jouent le double rôle de bases et de radicaux au point de vue de leurs analogies avec les bases ammoniacales; je me bornerai, quant à présent, à vous faire connaître les composés que peuvent engendrer ces produits considérés comme radicaux, en attirant exclusivement votre attention sur les combinaisons oxygénées qui s'y rapportent.

Nous pouvons résumer dans le tableau suivant la composition des dérivés oxygénés des phosphines.

<i>Série méthylque.</i>	<i>Série éthylique.</i>	<i>Série propylique.</i>
$\text{Ph Me O}^1, \text{H}^2\text{O}^2,$	$\text{Ph Ét O}^1, \text{H}^2\text{O}^2,$	$\text{Ph Pr O}^1, \text{H}^2\text{O}^2,$
$\text{Ph Me}^2\text{O}^3, \text{HO},$	$\text{Ph Ét}^2\text{O}^3, \text{HO},$	$\text{Ph Pr}^2\text{O}^3, \text{HO},$
$\text{Ph Me}^3\text{O}^2;$	$\text{Ph Ét}^3\text{O}^2;$	$\text{Ph Pr}^3\text{O}^2,$

et nous indiquerons très-sommairement leur mode de production, ainsi que leurs propriétés.

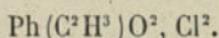
## SÉRIE MÉTHYLIQUE.

§ 859. L'acide monométhylphosphinique s'obtient en faisant passer un courant de monométhylphosphine à travers de l'acide nitrique fumant. La liqueur acide évaporée au bain-marie est reprise par l'eau, puis bouillie avec de l'oxyde de plomb. Le sel plombique, insoluble, est traité par l'acide acétique qui dissout le méthylphosphinate et laisse le phosphate que le dépôt pourrait contenir. La solution acétique, traitée par l'acide sulfhydrique, filtrée, puis évaporée au bain-marie, laisse pour résidu l'acide monométhylphosphinique sous la forme d'une masse blanche lamelleuse, très-hygrométrique, qui présente une grande ressemblance avec le blanc de baleine.

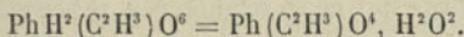
Cet acide, que l'alcool et l'eau dissolvent facilement, présente une très-grande stabilité; l'eau régale ne l'attaque pas en effet par une ébullition prolongée. Il fond à 105 degrés et distille à une plus haute température sans éprouver d'altération appréciable, ce qui le distingue de son isomère, l'acide méthylphosphoreux.

Il forme avec les bases des sels qui cristallisent en général avec facilité.

Le perchlorure de phosphore le transforme en un chlorure



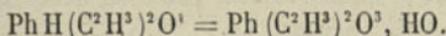
Sa composition est représentée par la formule



§ 860. L'acide diméthylphosphinique se prépare de la même manière que le précédent, en remplaçant la monométhylphosphine par la diméthylphosphine. A l'état de pureté, ce produit se présente sous la forme d'une masse blanche, fusible à 70 degrés, qui présente la plus grande ressemblance avec la paraffine.

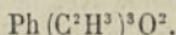
C'est un acide monobasique qui distille sans éprouver d'altération.

Sa composition est représentée par la formule



§ 861. L'*oxyde de triméthylphosphine* s'obtient par l'oxydation directe de la triméthylphosphine. Il se produit également dans la distillation de l'hydrate de tétraméthylphosphonium. Il présente une grande ressemblance avec l'oxyde de triéthylphosphine dont nous parlerons plus bas.

Sa composition est représentée par la formule



#### SÉRIE ÉTHYLIQUE.

§ 862. L'*acide monéthylphosphinique* se prépare comme son homologue méthylique, en faisant agir l'acide nitrique fumant sur la monéthylphosphine.

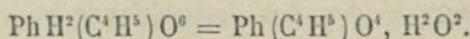
Par son aspect et ses propriétés, il présente la plus grande ressemblance avec ce dernier.

Il fond à 44 degrés et distille sans éprouver d'altération sensible.

L'eau le dissout facilement ainsi que l'alcool.

De même que son homologue méthylique, il forme avec les bases des sels qui cristallisent facilement.

Sa composition est représentée par la formule

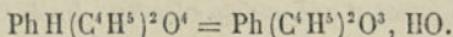


§ 863. L'*acide diéthylphosphinique* prend naissance dans les mêmes conditions que le précédent.

C'est un liquide qui ne se solidifie pas, même par un froid de — 25 degrés.

C'est un acide monobasique qui forme avec l'oxyde d'argent un sel cristallisable en fines aiguilles feutrées

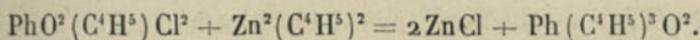
Sa composition est représentée par la formule



§ 864. L'*oxyde de triéthylphosphine*, qui correspond à l'oxychlorure de phosphore, s'obtient par l'oxydation à l'air de la triéthylphosphine. On le sépare de cette dernière par la distillation; ce produit, qui est le moins volatil, passe en dernier et se solidifie sur les parois de la cornue.

On l'obtient également par la distillation de l'hydrate de tétréthylphosphonium.

Enfin M. Wickelhaus s'est procuré ce corps en faisant agir le zinc-éthyle sur le chlorure éthylphosphoreux. En effet, on a



Chlorure éthylphosphoreux. Zinc-éthyle.

Oxyde de triéthylphosphine.

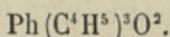
Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'eau. Il fond à 44 degrés et bout entre 242 et 243 degrés.

L'acide nitrique fumant ne lui fait subir aucune altération, même à l'ébullition. Le sodium ne l'attaque pas.

Le chlore et le brome n'agissent pas sur lui, même à 100 degrés; vers 200 degrés seulement, il se manifeste une altération partielle.

Ce composé forme avec l'iodure de zinc, le chlorure de platine et le sulfate de cuivre, des composés cristallisables.

Sa composition est représentée par la formule

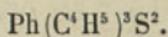


§ 865. Le soufre forme avec la triéthylphosphine un composé correspondant au précédent, que nous désignerons sous le nom de *sulfure de triéthylphosphine*. Ce dernier s'obtient, soit par l'union directe de ces deux corps dissous dans l'éther, opérée sous l'influence de la chaleur, soit par la distillation de la triéthylphosphine sur le sulfure de mercure.

Il se sépare de sa dissolution aqueuse bouillante par un refroidissement lent, sous la forme de longues aiguilles hexagonales.

Il fond à 94 degrés. Chauffé au-dessus de 100 degrés, il se volatilise. Il distille pareillement avec les vapeurs d'eau.

Sa composition est exprimée par la formule



§ 866. Les phosphines propylique, amylique, etc., se comportent, en présence de l'air et de l'acide nitrique fumant, de la même manière que leurs homologues inférieurs, et donnent naissance à des composés qui présentent avec eux les plus parfaites analogies.

## Arséniures d'éthyle et de méthyle.

§ 867. L'arsenic forme avec l'éthyle et le méthyle plusieurs combinaisons définies, qui présentent le plus grand intérêt.

Le plus anciennement connu de ces composés qu'on rencontre dans la liqueur de Cadet, et dont on doit une connaissance complète au travail classique de M. Bunsen, fut pendant longtemps désigné sous le nom de *cacodyle*, faute de pouvoir déterminer à cette époque sa véritable constitution. Lorsque les travaux si remarquables de MM. Zinin, Wurtz et Hofmann nous eurent appris que l'azote pouvait former avec les radicaux alcooliques des composés basiques entièrement comparables à l'ammoniaque, on supposa fort raisonnablement qu'on pourrait obtenir avec l'arsenic et le phosphore des composés entièrement comparables. Faisant donc agir l'iodure de méthyle sur un arséniure alcalin, j'ai démontré, conjointement avec M. Riche, qu'on donnait naissance à trois composés distincts, au nombre desquels figure le cacodyle de M. Bunsen, qu'on doit considérer dès lors comme un arséniure de méthyle ; c'est ainsi qu'on a

$\text{As}(\text{C}^2\text{H}^3)^2$ , arsendiméthyle (cacodyle),

$\text{As}(\text{C}^2\text{H}^3)^3$ , arsentriméthyle correspondant à l'hydrogène arsénié,

$\text{As}(\text{C}^2\text{H}^3)^4\text{I}$ , iodure d'un radical analogue à l'iodure de tétraméthylammonium.

Je me propose ici de vous décrire très-sommairement ces différents composés, dont les deux premiers jouent le rôle de radicaux, ceux-ci pouvant fixer 3 ou 2 équivalents de divers corps simples pour rentrer dans le groupement



limite de saturation des combinaisons de l'arsenic.

Comme c'est au moyen de l'arsendiméthyle ou cacodyle qu'on peut se procurer avec le plus de facilité ces divers composés, je

commencerai l'étude de ces corps intéressants par la description de son mode de préparation et de ses principales propriétés.

§ 868. Le cacodyle se prépare au moyen de la liqueur de Cadet, substance dont on peut se procurer facilement des quantités assez considérables, mais à la préparation de laquelle il faut apporter les plus grandes précautions, en raison de son odeur repoussante et de ses propriétés toxiques. A cet effet on introduit dans une cornue de verre lutée, qu'on chauffe au bain de sable, un mélange à parties égales d'acide arsénieux et d'acétate de potasse soigneusement desséché. On élève graduellement la température du mélange jusqu'à ce que le fond de la cornue commence à rougir. Le récipient, qu'on a soin de refroidir par des affusions d'eau glacée, renferme deux couches, une huile brune pesante, arsénicale, que surnage une liqueur aqueuse dans laquelle on rencontre de l'acétone, de l'acide acétique et du cacodyle; il se dégage en outre beaucoup de gaz doués d'une odeur fétide.

Un mélange de 100 parties d'acide arsénieux et de 100 parties d'acétate de potasse desséché fournit, si l'on a soin de bien refroidir le récipient, de 25 à 30 parties de cacodyle brut.

Comme ce corps est très-inflammable et présente un maniement dangereux, il faut le décanter dans un vase rempli d'acide carbonique et le laver avec de l'eau bouillie. On le fait ensuite digérer sur de la potasse caustique en fragments, puis on le distille sur cette substance. On obtient de cette façon du cacodyle mêlé d'une petite quantité d'oxyde. Ce mélange, dissous dans l'alcool, étant additionné d'une solution alcoolique de sublimé corrosif, donne un précipité cristallin de chloromercurate de cacodyle, qu'une distillation avec de l'acide chlorhydrique change en chlorure. Ce dernier, distillé sur du zinc métallique, abandonne son chlore au métal, tandis que le cacodyle mis en liberté se dégage sous forme de vapeurs qu'on peut condenser dans un récipient refroidi.

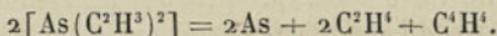
§ 869. Ainsi préparé, le cacodyle présente les propriétés suivantes. C'est un liquide incolore, réfringent, légèrement visqueux, et doué d'une odeur forte et nauséabonde. Il bout vers 170 degrés. La densité de sa vapeur a été trouvée par expérience égale

à 7,1. Il se solidifie à  $-6^{\circ}$  et cristallise en prismes à base carrée.

Il est peu soluble dans l'eau. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement.

Une température de 400 degrés le décompose entièrement, de l'arsenic se dépose, et l'on obtient un mélange gazeux formé d'hydrure de méthyle et de gaz oléfiant.

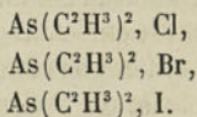
C'est ce qu'exprime l'équation



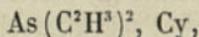
Lorsqu'on en projette quelques gouttes dans l'air, il s'enflamme en donnant naissance à des vapeurs d'acide arsénieux. Fait-on au contraire arriver l'air bulle à bulle dans le cacodyle, ou fait-on réagir sur ce corps, à l'abri de l'air, un oxyde susceptible d'abandonner facilement son oxygène, ce produit se change d'abord en oxyde de cacodyle et finit par se transformer en une masse solide et cristallisable, douée de propriétés acides, à laquelle on donne le nom d'*acide cacodylique*.

Le cacodyle se comporte de la même manière avec le soufre : on obtient d'abord du protosulfure de cacodyle, et finalement un sulfacide auquel on donne le nom d'*acide sulfocacodylique*.

Le cacodyle s'unit directement au chlore, au brome, à l'iode, et forme des composés représentés par les formules



On obtient également un cyanure



qui se présente sous la forme de magnifiques cristaux, doués de propriétés très-vénéneuses.

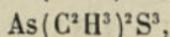
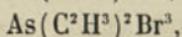
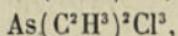
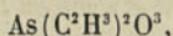
Tous ces composés correspondent au groupement



auquel appartiennent l'acide arsénieux, le chlorure d'arsenic et l'hydrogène arsénié.

Ce même cacodyle peut également former avec un excès d'oxy-

gène, de chlore, de brome et de soufre, les composés

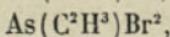
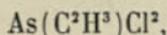


qui correspondent au groupement

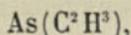


auquel appartient l'acide arsénique.

Ce dernier, beaucoup moins stable que le précédent, tend à y revenir sous d'assez faibles influences. Qu'on distille, par exemple, le trichlorure ou le tribromure de cacodyle, et l'on voit 1 équivalent de méthyle disparaître sous la forme de chlorure ou de bromure très-volatils, tandis qu'il distille des liquides

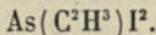


qui ne sont autres que les bichlorure et bibromure d'un nouveau radical



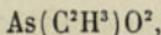
*l'arsenmonométhyle*, qu'on n'a pu jusqu'à présent isoler à l'état de pureté.

On obtient un résultat semblable en distillant un mélange de 1 équivalent de cacodyle et de 3 équivalents d'iode : de l'iodure de méthyle se dégage, et l'on recueille un produit qui cristallise en beaux prismes jaune de soufre, qui n'est autre que le composé



De la série de l'arsendiméthyle on passe donc à celle de l'arsenmonométhyle avec la plus grande facilité.

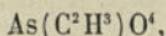
§ 870. En faisant agir de l'oxyde d'argent sur les composés précédents, on obtient, outre du chlorure, du bromure ou de l'iodure d'argent insolubles, soit



composé qui se rapporte au type



correspondant à l'acide arsénieux, et comme lui corps limite qui peut jouer à la fois le rôle d'acide ou de base, soit



qui se rapporte au groupement



et qui correspond par suite à l'acide arsénique. Ce dernier, qui peut s'unir soit à 2 équivalents d'eau, soit à 2 équivalents de base, et qui présente les caractères d'un acide bibasique, forme des sels cristallisables et très-nettement définis. Le groupement

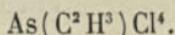


pour les combinaisons arsénicales, est, comme on sait, beaucoup moins stable que le groupement

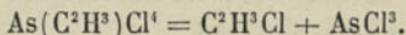


L'acide arsénique se dédouble, en effet, sous l'influence de la chaleur, en acide arsénieux, et l'on n'a pu, même en présence d'un excès de chlore, former un chlorure correspondant à l'acide arsénique. Les combinaisons du premier groupement tendront donc à repasser dans le second, sous des influences dissociantes plus ou moins énergiques.

De même que l'arsenmonométhyle peut s'unir à 4 équivalents d'oxygène pour former la combinaison à saturation qu'on désigne sous le nom d'*acide arsenmonométhylrique*, de même il peut former avec le chlore le tétrachlorure d'arsenmonométhyle

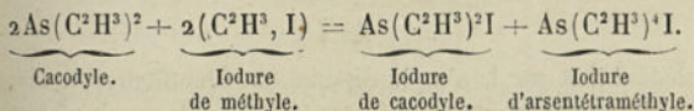


Ce composé, qui se présente sous la forme de beaux cristaux, se dédouble lorsqu'on l'échauffe à peine au-dessus de la température ambiante; on obtient alors du chlorure de méthyle et du chlorure d'arsenic; c'est ce qu'exprime l'équation



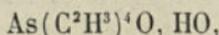
Des composés de l'arsenmonométhyle on revient donc finalement aux composés arsénicaux les plus simples de la Chimie minérale.

§ 871. Met-on maintenant le cacodyle en présence de l'iodure de méthyle, on obtient à la fois de l'iodure de cacodyle et l'iodure d'un nouveau radical, l'*arsentétraméthyle* ou *arsenméthylum*; c'est ce qu'exprime l'équation

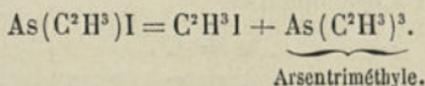


Ce produit, lorsqu'il se dépose lentement de sa dissolution alcoolique, se présente sous la forme de magnifiques cubes incolores, qui présentent la plus grande ressemblance avec l'iodure de potassium.

Fait-on agir sur ce produit de l'oxyde d'argent humide, on obtient le composé correspondant



qui possède la causticité de la potasse et de la soude, et nous en offre les caractères les plus saillants. Comme ces dernières, il ramène au bleu la teinture de tournesol rougie, désorganisant la peau, saturant les acides les plus énergiques, saponifiant les corps gras, se comportant en un mot comme elles à l'égard des sels métalliques. Remplace-t-on l'oxyde d'argent par l'un quelconque de ses sels, on obtient un sel correspondant de l'oxyde d'arsentétraméthyle. L'oxyde et l'iodure précédents, qui appartiennent au groupement à saturation, sont-ils soumis à l'action de la chaleur, ils se dédoublent pour rentrer dans le groupement précédent. En effet,



C'est même là le meilleur moyen dont on puisse faire usage pour obtenir l'arsentriméthyle à l'état de pureté.

§ 872. L'arsentriméthyle, liquide incolore et très-limpide, dont l'odeur rappelle celle de l'hydrogène arsénié, mais qui présente en même temps quelque chose d'éthéré, peut fixer directement 2 équivalents d'oxygène, de soufre, de chlore, de brome ou

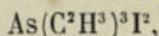
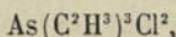
d'iode, pour rentrer dans le groupement



Ces composés fort peu stables, et qui présentent une grande tendance à rentrer dans le groupement



se dédoublent par la simple distillation. Chauffe-t-on le chlorure et l'iodure, par exemple, qui sont représentés par les formules



1 équivalent de méthyle se sépare à l'état de chlorure ou d'iodure, et l'on obtient alors du chlorure ou de l'iodure de cacodyle.

On voit donc qu'à l'aide d'un mécanisme fort simple on peut obtenir avec l'arsenic, le méthyle et les corps électro-négatifs, cinq groupements dont le terme à saturation est de la forme

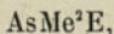
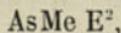


Soumet-on ces composés à des influences dissociantes, du méthyle se sépare à l'état d'oxyde, de chlorure, d'iodure, etc., et l'on retombe sur le groupement



qui présente une plus grande stabilité.

§ 873. Fait-on agir le diiodure d'arsenmonométhyle sur le zinc-méthyle, on obtient de l'iodure de zinc et de l'arsentriméthyle. Il en est de même lorsqu'on met de l'iodure de cacodyle en présence du même composé. Remplace-t-on le zinc-méthyle par le zinc-éthyle, on a les composés



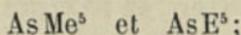
qui, comme les précédents, appartiennent au groupement



forme constante à laquelle sont sans cesse ramenées toutes les combinaisons arsénicales.

Ce groupement pouvant fixer 2 molécules de chlore, de brome

ou d'iode, ou bien 1 molécule de chlorure, de bromure ou d'iodure d'éthyle, qui en sont l'équivalent, il devenait probable qu'il pourrait également s'assimiler 2 équivalents de méthyle ou d'éthyle, pour former les combinaisons limites

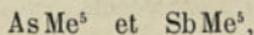


mais il se développe ici des conditions d'instabilité qui ne permettent pas de réaliser la production de ces substances, ou qui permettent tout au plus de les entrevoir, celles-ci ne possédant qu'une existence très-éphémère.

Dans le but de résoudre cette question expérimentalement, j'ai fait agir l'iodure d'arsenméthylum sur le zinc-méthyle; ces deux corps réagissent l'un sur l'autre, et si l'on soumet le mélange à la distillation, on obtient un résidu d'iodure de zinc, tandis que le liquide condensé se compose presque exclusivement d'arsentriméthyle. Néanmoins, si l'on soumet ce liquide à de nouvelles rectifications, en ayant soin de fractionner, on peut s'assurer que le produit qui passe en dernier lieu renferme une proportion de carbone et d'hydrogène plus considérable que l'arsentriméthyle. De plus, fait-on bouillir ce liquide avec de l'acide bromhydrique, on observe un dégagement de gaz des marais, et l'on obtient en outre le dibromure d'arsentriméthyle.

L'iodure de tétraméthylstibium se comporte, à l'égard du zinc méthyle, d'une manière exactement semblable.

Si les composés liquides et volatils qu'on obtient en proportion si minime par l'action du zinc-méthyle sur les iodures d'arsenméthylum et de stibméthylum ne présentent pas rigoureusement la composition



l'analyse fournit du moins des nombres qui se rapprochent beaucoup de ceux qu'exigent ces formules. Si donc la proportion de ces substances qui devraient se former exclusivement est aussi faible, et si l'on n'obtient presque entièrement que de l'arsentriméthyle ou du stibtriméthyle, cela tient évidemment à l'instabilité de ces produits, qui tendent à se dédoubler pour rentrer dans le groupement



§ 874. L'arsenic et l'antimoine présentent en général une bien faible tendance à produire des composés de la forme



C'est ainsi que, d'une part, on ne connaît pas de perchlore, de perbromure et de periodure d'arsenic, et que l'acide arsénique tend à se dédoubler, sous l'influence de la chaleur, en oxygène et acide arsénieux, et que, de l'autre, le perchlore et le perbromure d'antimoine se résolvent, sous l'influence de la distillation seule, en trichlore ou tribromure avec élimination de chlore ou de brome. On comprend dès lors toutes les difficultés que doit présenter la réalisation des combinaisons quintiméthylées ou quintiéthylées de l'arsenic, ainsi que celles des hydrures correspondants.

Néanmoins, si faibles que soient les affinités qui relient ces corps, les observations que je viens de rapporter semblent démontrer leur existence.

§ 875. L'arsenic forme avec l'éthyle des combinaisons correspondantes dont on doit la découverte à M. Landolt, et pour lesquelles nous n'aurions qu'à répéter ce que nous avons dit précédemment. La description de chacun de ces composés, quelque intérêt qu'elle présente, ne saurait trouver place dans un ouvrage qui comporte si peu de développements et dont le but est principalement d'offrir aux lecteurs des généralités qui résument l'état de la science à l'époque où il est écrit.

Je me suis procuré récemment l'*arsentripropyle* et l'*iodure d'arsenpropylum*, qui présentent les analogies les plus complètes avec les composés précédents

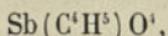


## Antimoniures d'éthyle et de méthyle.

§ 876. Lorsqu'on fait réagir de l'éther iodhydrique sur l'alliage d'antimoine et de potassium obtenu par la calcination d'un mélange intime de 4 parties d'antimoine et de 5 parties de tartre, on obtient un liquide très-fluide, très-réfringent et doué d'une odeur d'oignon très-désagréable.

Ce produit, auquel on donne le nom de *sibtriéthyle*, jouit des propriétés suivantes. C'est un liquide incolore, qui ne change pas encore d'état à  $-30^{\circ}$ ; il bout à  $158$  degrés. Sa densité est de  $1,324$  à  $16$  degrés; la densité de sa vapeur est égale à  $7,44$ . Insoluble dans l'eau, il se dissout en forte proportion dans l'alcool et dans l'éther.

Exposé au contact de l'air, il répand une fumée blanche très-épaisse et ne tarde pas à prendre feu en brûlant avec une flamme blanche très-lumineuse. Si l'on fait arriver l'air, bulle à bulle, au milieu du liquide, celui-ci s'unit lentement à l'oxygène et finit par s'oxyder complètement. Il se produit tout à la fois dans cette réaction une masse visqueuse soluble dans l'éther, qui n'est autre que l'*oxyde de sibtriéthyle*, et une matière insoluble dans ce véhicule, acide, et dont la composition est exprimée par la formule



ce qui en ferait le correspondant de l'acide arsenmonoéthylrique et de l'acide éthylphosphinique.

Le soufre, le sélénium et l'iode s'unissent directement au sibtriéthyle, en donnant naissance à des produits cristallisés.

L'acide nitrique attaque le sibtriéthyle surtout à l'aide de la chaleur; il se dégage de l'azote et des vapeurs nitreuses, et l'on obtient un liquide qui fournit par l'évaporation de beaux cristaux rhomboïdaux de nitrate de sibtriéthyle.

Lorsqu'on ajoute de l'iodure d'éthyle au sibtriéthyle, il se produit, au bout de peu de temps, une combinaison cristallisée en belles aiguilles blanches, qui n'est autre chose que l'iodure d'un radical correspondant à l'ammonium, auquel on donne le

nom de *stibéthylum*. En traitant cet iodure de stibéthylum par l'oxyde d'argent, on obtient un dépôt d'iodure d'argent et de l'oxyde de stibéthylum hydraté, correspondant à l'hydrate de potasse. Ce même oxyde, étant traité par les différents acides, se comporte à la manière de la potasse caustique et donne naissance à des sels très-nettement cristallisés. Je me contenterai de vous faire connaître sous forme de tableau les combinaisons les plus importantes formées par le stibtriéthyle et le stibéthylum.

Stibéthyle (équivalent de H <sup>2</sup> ).....	C <sup>12</sup> H <sup>15</sup> Sb,
Oxyde de stibéthyle.....	C <sup>12</sup> H <sup>15</sup> Sb, O <sup>2</sup> ,
Sulfure de stibéthyle.....	C <sup>12</sup> H <sup>15</sup> Sb, S <sup>2</sup> ,
Chlorure de stibéthyle.....	C <sup>12</sup> H <sup>15</sup> Sb, Cl <sup>2</sup> ,
Bromure de stibéthyle.....	C <sup>12</sup> H <sup>15</sup> Sb, Br <sup>2</sup> ,
Iodure de stibéthyle.....	C <sup>12</sup> H <sup>15</sup> Sb, I <sup>2</sup> ,
Sulfate de stibéthyle.....	C <sup>12</sup> H <sup>15</sup> Sb, S <sup>2</sup> O <sup>6</sup> ,
Nitrate de stibéthyle.....	C <sup>12</sup> H <sup>15</sup> Sb, Az <sup>2</sup> O <sup>10</sup> ,
Oxyde de stibéthylum hydraté....	C <sup>16</sup> H <sup>20</sup> Sb, O, HO,
Chlorure de stibéthylum.....	C <sup>16</sup> H <sup>20</sup> Sb, Cl,
Iodure de stibéthylum.....	C <sup>16</sup> H <sup>20</sup> Sb, I,
Azotate de stibéthylum.....	C <sup>16</sup> H <sup>20</sup> Sb, AzO <sup>6</sup> ,
Sulfate de stibéthylum.....	C <sup>16</sup> H <sup>20</sup> Sb, SO <sup>4</sup> .

§ 877. Le *stibtriméthyle* se prépare de la même manière que son homologue, le stibtriéthyle. On doit à M. Landolt une étude assez détaillée des propriétés de ce composé.

C'est un liquide incolore, très-pesant, doué d'une odeur forte; insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, très-soluble dans l'éther.

Lorsqu'on l'expose à l'air, il répand d'abondantes vapeurs blanches, prend feu et brûle avec une flamme blanche en déposant de l'antimoine métallique.

Il forme avec le soufre, le chlore, le brome, l'iode, des combinaisons cristallisables analogues à celles que donne le stibtriéthyle.

Lorsqu'on chauffe vers 150 degrés, dans des tubes scellés à la lampe, de l'iodure de méthyle et de l'antimoine, on obtient

une combinaison d'iodure d'antimoine et d'iodure de *stibméthylum* qui, distillée sur des fragments de potasse caustique, dégage beaucoup de *stibtriméthyle*.

Le *stibtriméthyle* s'échauffe lorsqu'on le mêle avec de l'iodure de méthyle, il s'y combine immédiatement et donne une belle cristallisation d'iodure de *stibméthylum*.

Celui-ci fournit par double décomposition, au contact de l'oxyde d'argent ou de l'un de ses sels, un oxyde, un sulfate, un azotate, un acétate, etc.

Les combinaisons du *stibméthylum* ont une grande ressemblance avec les composés du potassium et du sodium. Elles sont généralement très-solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et presque insolubles dans l'éther.

Les sels de *stibméthylum* sont en général très-stables, et l'on peut les chauffer jusqu'à 140 degrés sans en opérer la décomposition; mais, en les chauffant un peu plus, ils s'altèrent et dégagent une fumée blanche qui s'enflamme à l'air.

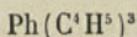
Les combinaisons qui ont été plus particulièrement étudiées par M. Landolt sont le *stibméthyle*, l'iodure, le chlorure, le bromure de *stibméthylum*, les sulfates et azotates d'oxyde de *stibméthylum*; elles sont représentées par les formules

<i>Stibtriméthyle</i> .....	$\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^3)^3,$
Sulfure de <i>stibtriméthyle</i> .....	$\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^3)^3\text{S}^2,$
Chlorure de <i>stibtriméthyle</i> .....	$\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^3)^3\text{Cl}^2,$
Iodure de <i>stibtriméthyle</i> .....	$\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^3)^3\text{I}^2,$
Chlorure de <i>stibméthylum</i> .....	$\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^3)^4\text{Cl},$
Bromure de <i>stibméthylum</i> .....	$\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^3)^4\text{Br},$
Iodure de <i>stibméthylum</i> .....	$\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^3)^4\text{I},$
Oxyde de <i>stibméthylum</i> hydraté.	$\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^3)^4\text{O}, \text{HO},$
Sulfate.....	$\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^3)^4\text{S}^2\text{H}^2\text{O}^8,$
Azotate.....	$\text{Sb}(\text{C}^2\text{H}^3)^4\text{AzO}^6.$

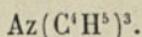
§ 878. Les combinaisons de *stibtriméthyle* présentent, comme on voit, les analogies les plus manifestes avec celles que nous offre l'arsentriéthyle. L'étude de ces composés est entièrement calquée sur celle de ces derniers. Ces corps, quoique présentant une composition parallèle à celle de la triéthylphosphine et pos-

sédant des propriétés très-voisines, en diffèrent néanmoins d'une manière notable par le caractère suivant.

La triéthylphosphine



jouit de propriétés alcalines comparables à celles de la combinaison azotée correspondante, la triéthylamine,



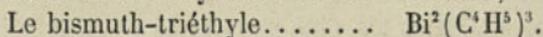
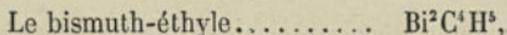
C'est donc une véritable base analogue aux bases ammoniacales, et c'est pour cette raison que nous l'étudierons à côté de celle des bases éthylazotées. Or par ce caractère la triéthylphosphine s'éloigne complètement des composés éthylés correspondants de l'arsenic et de l'antimoine qui en sont dépourvus. Mais, d'une autre part, la triéthylphosphine peut fixer  $\text{O}^2$ ,  $\text{S}^2$ ,  $\text{I}^2$ , etc., à la manière des combinaisons arséniées et antimoniées correspondantes, pour rentrer dans le groupement



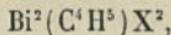
jouant ainsi le rôle d'un véritable radical, et c'est pour cette raison que nous l'avons étudiée dans ce Chapitre à ce point de vue. La triéthylphosphine peut donc être considérée comme le trait d'union entre les combinaisons de l'azote et celles de l'arsenic, le passage s'opérant progressivement et non par ressaut brusque, ainsi qu'on l'observe ordinairement.

#### BISMUTH-ÉTHYLE.

§ 879. Le bismuth, qui sous beaucoup de rapports se rapproche de l'arsenic, paraît, suivant M. Dunhaupt, susceptible de former avec l'éthyle deux combinaisons définies qui, n'ayant pas atteint le terme de la saturation, peuvent fonctionner comme de véritables radicaux. Ces deux composés sont :



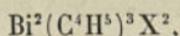
Le premier, en fixant  $\text{X}^2$ , donne naissance à des produits de la forme



qui correspondent au groupement



Le second, en fixant pareillement  $\text{X}^2$ , donne des produits représentés par la formule générale



qui correspondent à la limite de saturation



Le bismuth-éthyle et le bismuth-méthyle présentent une instabilité très-considérable, qu'on retrouve dans toutes leurs combinaisons. Aussi me contenterai-je de vous en signaler l'existence, sans aborder l'étude de leurs propriétés et de leurs réactions principales.

## Radicaux à base de soufre, de sélénium et de tellure.

§ 880. Les sulfures des radicaux alcooliques représentés par la formule générale

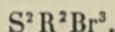


devaient évidemment jouer le rôle de radicaux, la saturation du soufre exigeant, pour se produire dans ces composés, l'assimilation de  $X^4$ ; mais les composés de la forme

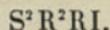


étant ceux qui présentent le maximum de stabilité, ces sulfures devaient pouvoir absorber soit  $X^2$ , soit  $XY$ , pour rentrer dans ce groupement; c'est ce qui ressort de la manière la plus évidente des recherches de M. Von Oefele et de celles que j'ai publiées postérieurement.

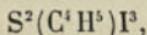
Met-on, en effet, le brome en présence de ces sulfures dans des conditions particulières, 2 molécules de brome s'y ajoutent en fournissant des composés représentés par la formule



De même ces corps, en se soudant aux iodures des radicaux alcooliques, donnent naissance à des produits de la forme



C'est ainsi qu'en chauffant en vases clos le sulfure d'éthyle avec l'iodure d'éthyle, M. Von Oefele a vu se produire l'*iodure de triéthylsulfine*



ainsi que je vous l'ai fait voir § 259.

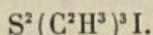
On n'a pu jusqu'à présent isoler la triéthylsulfine; mais, en faisant agir l'iodure précédent sur divers sels d'argent, on obtient les sels correspondants de l'oxyde de triéthylsulfine. En remplaçant le sel d'argent par son oxyde humecté d'eau, les choses se passent comme précédemment, et cette fois on voit se produire l'hydrate d'un oxyde très-soluble dans l'eau, doué de pro-

priétés alcalines très-prononcées. Traité par l'acide chlorhydrique, il donne naissance au chlorure correspondant, lequel forme, avec le bichlorure de platine, une magnifique combinaison qui se présente sous la forme de prismes de couleur orangée.

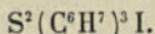
En remplaçant l'iodure d'éthyle par les iodures des divers radicaux alcooliques homologues, on obtient des iodures de radicaux analogues à la triéthylsulfine, pareillement décomposables par l'oxyde d'argent humide, et donnant naissance à des produits alcalins qui saturent très-bien les acides avec lesquels ils forment des sels parfaitement définis.

Dans la série du méthyle, la formation de ces composés s'effectue très-facilement, et l'on obtient de magnifiques produits cristallisés. L'iodure se sépare de sa dissolution aqueuse par évaporation, sous la forme de grands prismes qui présentent l'aspect du salpêtre, et de sa dissolution alcoolique sous la forme de tables rhomboïdales blanches.

On donne à ces divers composés le nom générique de *sulfines*; le produit précédent est donc l'iodure de *triméthylsulfine*



Par le contact de l'iodure de propyle et de son sulfure, on obtient l'*iodure de tripropylsulfine*



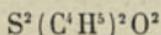
Ces iodures ont une grande tendance à former des combinaisons cristallisées avec les iodures des métaux très-électro-négatifs.

En faisant agir en vases clos, pendant vingt-quatre heures, du mercure métallique ou de l'argent obtenu par précipitation sur des dissolutions aqueuses d'iodure de triéthylsulfine à la température du bain-marie, on voit une matière huileuse se rassembler à la surface du liquide, tandis que, par le refroidissement, il se dépose, surtout dans le cas de l'argent, de beaux prismes rougeâtres doués de beaucoup d'éclat.

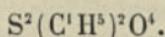
Comme, en faisant agir sur le sulfure d'éthyle les iodures des divers radicaux alcooliques ou l'iodure d'éthyle sur les divers éthers sulhydriques, on peut donner naissance à des produits

semblables, on voit que le nombre des composés de ce genre peut être très-considérable.

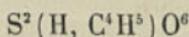
§ 881. En oxydant le sulfure d'éthyle soit par l'acide nitrique faible, soit par l'acide fumant (et ce que nous disons de ce produit peut s'appliquer à tous ses homologues), on peut donner naissance à différentes combinaisons oxygénées. C'est ainsi que, par simple addition de ce gaz, on peut obtenir les deux composés



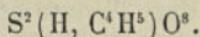
et



En même temps que le sulfure s'oxyde, il peut y avoir élimination d'un des deux équivalents d'éthyle et remplacement par  $HO^2$ ; on obtient ainsi deux acides parfaitement définis, représentés par les formules



et



Nous ne pénétrerons pas plus avant dans l'étude de ces corps, ce que nous venons d'en dire justifiant suffisamment le rôle que nous leur avons assigné comme radicaux.

§ 882. Les séléniures et tellurures des radicaux alcooliques jouissent de la propriété de s'unir directement à l'oxygène, au chlore, au brome, à l'iode, etc., ainsi que je vous l'ai fait voir § 261 et § 262.

Ces composés, en se soudant aux iodures des radicaux alcooliques à la manière du sulfure d'éthyle, donnent naissance à des iodures de radicaux analogues aux sulfines, ainsi que je l'ai constaté par expérience directe, et que j'ai par cette raison désigné sous les noms de *sélénines* et de *tellurines*.

La réaction entre les séléniures et les tellurures d'éthyle et l'iodure de ce radical se fait même plus facilement qu'avec le sulfure d'éthyle. Les iodures de sélénines et de tellurines qui résultent de cette action cristallisent facilement. Traités par l'oxyde d'argent humide, ils donnent naissance à des oxydes très-basiques qui saturent parfaitement les acides en donnant

naissance à des sels cristallisés, qu'on obtiendrait pareillement en faisant agir les divers sels d'argent sur les iodures précédents. Traités par l'acide chlorhydrique, ces oxydes engendrent des chlorures correspondants qui forment, avec le bichlorure de platine, des combinaisons très-nettement cristallisées.

§ 883. L'histoire particulière des divers composés que je viens de passer sommairement en revue, et qu'il n'y aurait aucun profit à pousser plus loin, ne confirme-t-elle pas de la manière la plus éclatante l'hypothèse que j'émettais au début de ce Chapitre, savoir : que si les corps qui fonctionnent comme radicaux nous présentent, quoique souvent très-complexes, toutes les allures des corps simples, jouant tantôt le rôle d'élément électro-négatif et tantôt celui d'élément électro-positif; cela tient d'une part à ce qu'ils possèdent assez de stabilité pour qu'on puisse les engager dans des combinaisons et les en faire ressortir sous l'influence de certaines forces, sans que l'équilibre de leur molécule se trouve détruit, et que d'une autre part les substances simples qui les constituent, n'ayant pas atteint la limite de la saturation, tendent à la satisfaire lorsqu'on les place dans des conditions convenables.



## CHAPITRE XXII.

## AMIDES.

Amides; division de ces composés en monamides, diamides, triamides. — Monamides primaires; modes de formation. — Monamides secondaires; classification. — Monamides tertiaires. — Diamides; modes de formation. — Diamides primaires, secondaires, tertiaires. — Triamides. — Étude particulière de quelques monamides. — Formiamide, éthylformiamide, phénylformiamide. — Acétamide, diacétamide, triacétamide. — Benzamide. — Diamides. — Oxamide.

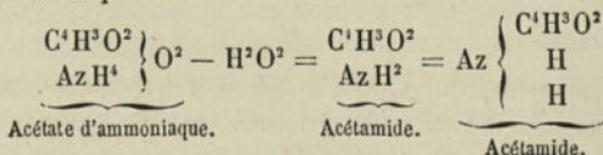
§ 884. On désigne sous le nom d'*amides* des composés résultant de la substitution d'un radical d'acide à l'hydrogène de l'ammoniaque ou nés de l'action réciproque de l'ammoniaque et des divers acides avec séparation des éléments de l'eau. Inversement, ces composés, en s'assimilant les éléments de cette substance, reproduisent des sels ammoniacaux. On les divise en *monamides, diamides, triamides, etc.*

Nous allons passer sommairement en revue leurs divers modes de production, ainsi que leurs principales propriétés.

## MONAMIDES PRIMAIRES.

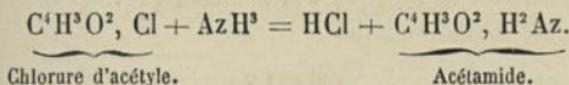
§ 883. Les sels ammoniacaux des acides monobasiques, en perdant  $H^2O^2$ , se changent en des composés qui ne sont autres que des amides primaires, lesquelles peuvent reconstituer le sel ammoniacal qui les a fournies par la fixation de  $H^2O^2$ .

C'est ainsi qu'on a

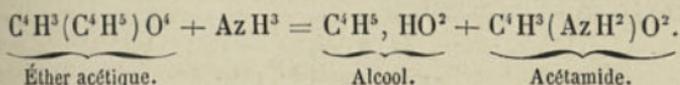


Ces mêmes amides peuvent également s'obtenir :

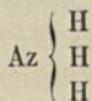
1° Par l'action du gaz ammoniac sec sur les chlorures des radicaux de ces acides. Exemple :



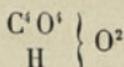
2° Par l'action de l'ammoniaque en dissolution aqueuse ou alcoolique sur l'éther de l'acide



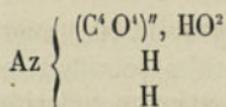
On pourrait également obtenir des monamides primaires en remplaçant 1 molécule d'hydrogène de l'ammoniaque par le résidu monoatomique d'un acide diatomique. C'est ainsi qu'en substituant dans



le résidu

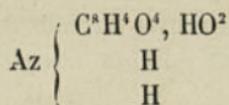


de l'acide oxalique, on a



amide acide qui n'est autre que l'*acide oxamique*.

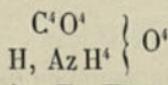
En substituant pareillement dans la molécule d'ammoniaque le résidu de l'acide succinique, on obtiendrait l'*acide succinamique*



Ces monamides, qui jouent le rôle d'acides monoatomiques, donnent naissance à des sels qui sont souvent très-nettement cristallisés et à des éthers qui sont connus sous le nom d'*amé-*

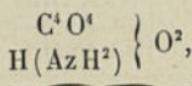
thanes; c'est ainsi que l'éther oxamique est désigné sous le nom d'*oxaméthane*.

Ces amides peuvent également s'obtenir en soustrayant  $H^2O^2$  au sel ammoniacal acide d'un acide bibasique. C'est ainsi que l'oxalate acide d'ammoniaque



Oxalate acide d'ammoniaque.

se change en acide oxamique



Acide oxamique.

en perdant 1 molécule d'eau.

On peut également obtenir des monamides acides en soumettant à l'action de l'ammoniaque les dérivés monochlorés ou monobromés des acides monoatomiques; c'est ainsi que l'acide monobromacétique permet d'obtenir l'acide acétamique ou glycolle et l'acide bromobenzoïque, l'acide amidobenzoïque ou glycolle benzoïque.

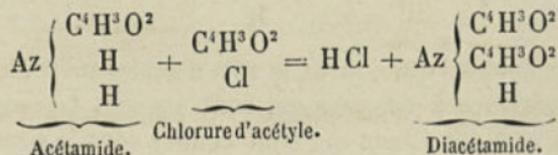
#### MONAMIDES SECONDAIRES.

§ 886. Ces produits peuvent renfermer :

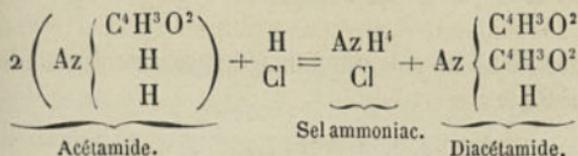
- 1° Deux radicaux d'acides monoatomiques;
- 2° Deux résidus monoatomiques d'acides polyatomiques;
- 3° Un radical monoatomique et un résidu monoatomique d'acide polyatomique;
- 4° Un radical diatomique substitué à  $H^2$ .

*Premier cas.* — On obtient ces composés :

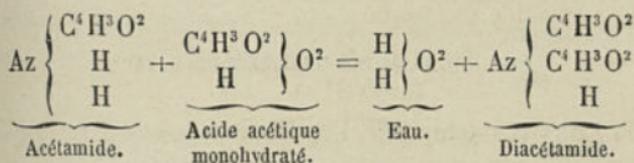
1° Par l'action des chlorures d'acides sur les monamides primaires. Exemple :



2° Par l'action du gaz chlorhydrique sec sur les amides primaires, sous l'influence de la chaleur. Exemple :

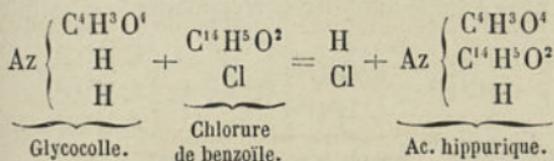


3° Par l'action de l'acide monohydraté sur les amides primaires avec l'intervention de la chaleur. Exemple :



*Deuxième cas.* — Les corps de ce groupe sont à peine connus.

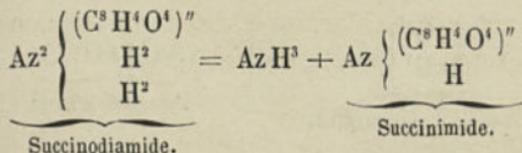
*Troisième cas.* — Ces composés s'obtiennent en traitant par un chlorure d'acide monoatomique une monamide acide primaire. Exemple :



Ces amides échangent facilement 1 équivalent d'hydrogène contre 1 équivalent de métal.

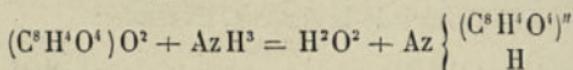
*Quatrième cas.* — Ces composés, qu'on désigne encore sous le nom d'*imides*, parce qu'on les suppose renfermer le radical AzH, peuvent s'obtenir :

1° Par la décomposition des diamides au moyen de la chaleur. Exemple :

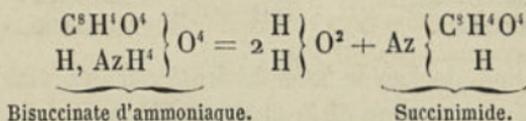


2° En faisant agir l'ammoniaque sur l'anhydride d'un acide

diatomique et bibasique.



3° En chauffant les sels ammoniacaux acides des acides bibasiques. Exemple :

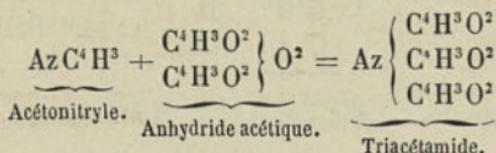


### MONAMIDES TERTIAIRES.

§ 887. Dans ces composés, l'hydrogène peut être remplacé :

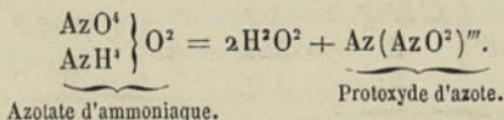
- 1° Par trois radicaux d'acides monoatomiques ;
- 2° Par trois résidus monoatomiques d'acides polyatomiques ;
- 3° Par des radicaux de l'un et de l'autre groupe ;
- 4° Par un radical triatomique.

*Premier cas.* — Ces composés peuvent s'obtenir en chauffant un nitryle avec l'acide anhydre correspondant. Exemple :



On ne connaît guère de monamides tertiaires appartenant au deuxième et au troisième groupe.

On n'a pu se procurer jusqu'à présent de monamides tertiaires renfermant un radical triatomique qui appartiennent au groupe aromatique. Parmi les composés de ce genre qui se rapportent au règne minéral, nous citerons le protoxyde d'azote



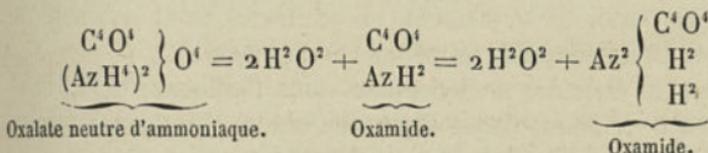
## DIAMIDES.

§ 888. Ces composés, de même que les monamides, peuvent se diviser en diamides primaires, secondaires et tertiaires.

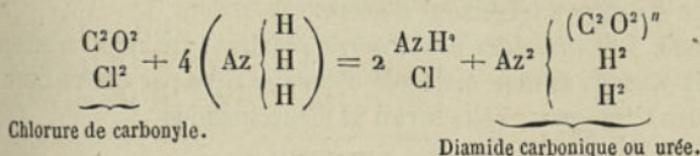
Les diamides primaires correspondent aux sels ammoniacaux neutres des acides bibasiques.

On peut les obtenir :

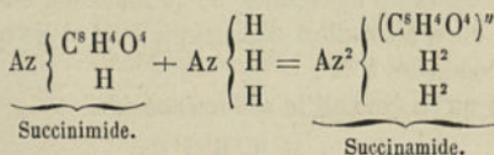
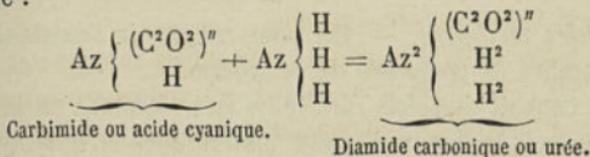
1° En soumettant à l'action de la chaleur les sels ammoniacaux neutres de ces acides ; 2 atomes d'eau s'éliminent et la diamide reste comme résidu. Exemple :



2° Par la réaction de l'ammoniaque sèche sur le chlorure de l'acide. Exemple :

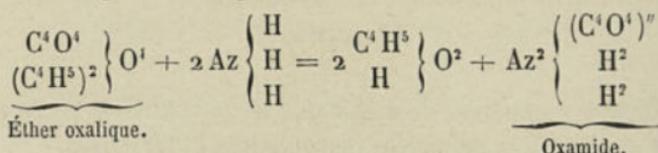


3° Par la combinaison directe de l'ammoniaque avec les imides. Exemple :



4° Par l'action de l'ammoniaque sur les éthers neutres des

acides bibasiques. Exemple :



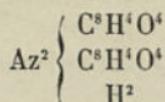
De même que les monamides primaires, ces composés reproduisent, en s'assimilant 2 molécules d'eau, les sels ammoniacaux qui les ont engendrées par l'action de la chaleur.

Traitées par la moitié seulement de la quantité de base qui en amènerait la décomposition complète, elles se dédoublent en ammoniaque et en un sel alcalin d'une monamide acide. C'est ainsi que l'oxamide se dédouble en ammoniaque et oxamate de potasse. La succinamide se comporte de même.

Plusieurs diamides se dédoublent sous l'influence de la chaleur seule en ammoniaque et en une imide. C'est ainsi que la succinamide se convertit en ammoniaque et succinimide.

L'acide azoteux les transforme à la manière des monamides primaires en un acide qui, cette fois, est bibasique, avec formation d'eau et dégagement d'azote.

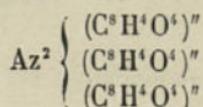
§ 889. Les *diamides secondaires* résultent du remplacement de 2H<sup>2</sup> dans la double molécule d'ammoniaque par des radicaux d'acides bibasiques. Telle serait la disuccinamide



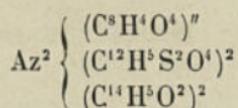
*Diamides tertiaires.* — On peut concevoir l'existence d'un grand nombre de composés de ce groupe.

On ne connaît toutefois que celles qui résultent de la substitution de trois radicaux d'acides diatomiques et bibasiques aux 3 doubles molécules d'hydrogène de la molécule d'ammoniaque bicondensée ou d'un radical diatomique à H<sup>2</sup> et de quatre radicaux monoatomiques à H<sup>1</sup>.

C'est ainsi qu'on connaît la *trisuccinamide*



et la *benzamyldisulfophénylsuccinodiamide*



### TRIAMIDES.

§ 890. Ces composés, qui diffèrent des sels triammoniques des acides tribasiques par la séparation de  $3\text{H}^2\text{O}^2$ , peuvent s'obtenir à la manière des amides précédentes, soit par l'action de l'ammoniaque sur le trichlorure d'un radical d'acide triatomique, soit par l'action de cette même ammoniaque sur l'éther trialcoolique de cet acide.

Chauffées avec des dissolutions alcalines ou avec de l'eau pure en vase clos, elles reproduisent l'acide d'où elles dérivent avec formation d'ammoniaque.

On peut concevoir l'existence de triamides primaires, secondaires et tertiaires; ces produits sont à peine connus.

Nous terminerons ce Chapitre en passant en revue quelques monomides et diamides, ce que nous en dirons pouvant s'appliquer à toutes les autres.

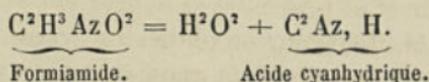
## Monamides.

## FORMIAMIDE. (Éq. = 45.)

§ 891. Cette substance, dont on doit la découverte à M. Hofmann, s'obtient en chauffant pendant deux ou trois jours, à 100 degrés, en tubes scellés, de l'éther formique desséché, saturé de gaz ammoniac. Le produit de cette réaction étant soumis à la distillation, il passe d'abord de l'éther inattaqué, puis la formiamide distille entre 190 et 192 degrés, en se décomposant toutefois partiellement en ammoniacque et oxyde de carbone. En opérant la distillation dans un vide partiel qui ramène la température d'ébullition à 140 degrés environ, on évite la décomposition que nous venons de signaler.

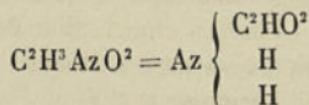
M. Lorin, de son côté, s'est procuré ce produit par la distillation du formiate d'ammoniacque desséché : il se rencontre dans les portions qui distillent entre 160 et 200 degrés.

§ 892. La formiamide est un liquide incolore, transparent, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Elle distille à 190 degrés en se décomposant partiellement, ainsi que nous l'avons dit précédemment. Chauffée avec l'anhydride phosphorique, elle se dédouble en eau et acide cyanhydrique, ainsi que l'exprime l'équation



Les acides et les alcalis hydratés la décomposent facilement en acide formique et ammoniacque.

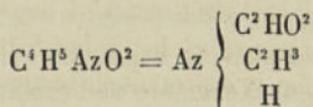
Sa composition est représentée par la formule



§ 893. En chauffant avec de l'acide acétique cristallisable la méthylcarbylamine et ses divers homologues, M. A. Gautier

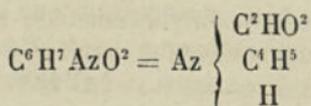
s'est procuré des dérivés de la formiamide par la substitution des radicaux méthyle, éthyle, amyle, etc., à 1 molécule d'hydrogène de cette substance. Il a ainsi obtenu la *méthylformiamide*, liquide sirupeux, incolore, neutre, soluble dans l'alcool et dans l'eau, bouillant entre 180 et 185 degrés. La potasse la dédouble en acide formique et méthylamine.

Sa composition est représentée par la formule



L'*éthylformiamide* est un liquide incolore, neutre, d'une saveur douce, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Elle bout à 199 degrés. La potasse la dédouble, à la manière du produit précédent, en acide formique et éthylamine.

Sa composition est représentée par la formule

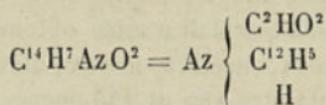


§ 894. En distillant de l'oxalate d'aniline au bain de sable, Gerhardt a vu cette substance se dédoubler en oxanilide et formianilide. Le résidu, épuisé par l'alcool froid, lui cède la formianilide, qu'on sépare de la presque totalité de l'alcool par la distillation. En reprenant la matière restante par l'eau, la formianilide se dissout seule et se sépare de la liqueur par l'évaporation.

D'après M. Hofmann, on obtiendrait cette substance presque exclusivement, en distillant rapidement de l'oxalate acide d'aniline.

Cette substance, qui n'est autre que la *phénylformiamide*, se présente sous la forme de prismes rectangulaires, aplatis, très-longs et enchevêtrés. Elle fond à 46 degrés. L'eau la dissout assez facilement, surtout à chaud. Elle est assez soluble dans l'alcool. Les acides et les alcalis étendus la décomposent à la distillation en acide formique et aniline. Distillée seule, ou mieux avec des corps avides d'eau, elle se dédouble en eau et cyanure de phényle ou benzonitryle.

La composition de la phénylformiamide est représentée par la formule

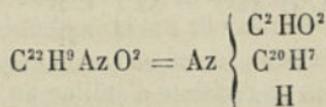


§ 895. En soumettant à la distillation les oxalates de toluidine, de xylidine, etc., on obtiendrait les homologues supérieurs de la phénylformiamide.

En chauffant le bioxalate de naphtylamine à 200 degrés, le produit se dédouble, à la manière de l'oxalate d'aniline, en *dinaphtyloxamide* et *naphtylformiamide*, qu'on sépare en traitant le résidu par l'alcool.

La *naphtylformiamide* cristallise en belles aiguilles soyeuses qui se dissolvent dans l'eau bouillante. Elle fond à 132 degrés et se volatilise sans altération. Distillée avec des corps avides d'eau, elle se dédouble en eau et cyanure de naphtyle.

La composition de la naphtylformiamide est représentée par la formule



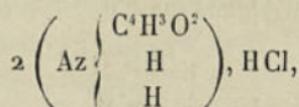
#### ACÉTAMIDE. (Éq. = 59.)

§ 896. L'acétamide peut s'obtenir par un grand nombre de procédés; le meilleur et le plus productif est sans contredit celui qui consiste à abandonner dans un flacon un mélange d'une dissolution aqueuse d'ammoniaque et d'éther acétique, jusqu'à ce que ce dernier ait complètement disparu.

L'évaporation du liquide à une douce chaleur fournit des cristaux d'acétamide qu'on dessèche et qu'on soumet à la distillation.

L'acétamide cristallise en beaux prismes incolores; elle fond à 78 degrés et bout à 221. L'eau, l'alcool et l'éther la dissolvent facilement. Sa saveur est fraîche et sucrée. Distillée sur de l'acide phosphorique anhydre, elle perd  $\text{H}^2\text{O}^2$  et se convertit en *acétonitryle* ou cyanure de méthyle.

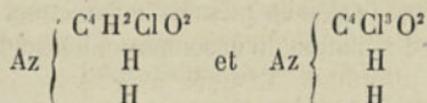
Suivant Strecker, elle forme avec les acides des combinaisons définies : c'est ainsi qu'on connaît un chlorhydrate d'acétamide



qui prend naissance lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec à travers une dissolution d'acétamide dans l'éther anhydre.

Elle se combine également aux oxydes de mercure et d'argent.

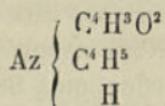
On connaît une *mono* et une *trichloracétamide*



une *dibromacétamide* et une *diiodacétamide*.

Chauffée avec l'acide sulfurique fumant, l'acétamide donnerait naissance, suivant MM. Hofmann et Buckton, à de l'*acide disulfométholique*, dont la formation serait accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique.

§ 897. Lorsque, dans la préparation de l'acétamide que nous avons indiquée plus haut, on remplace la dissolution aqueuse d'ammoniaque par une dissolution d'éthylamine, on obtient par l'évaporation un résidu huileux bouillant à 205 degrés, qui n'est autre que de l'acétamide, dans laquelle 1 molécule d'hydrogène serait remplacée par 1 molécule d'éthyle. Ce composé, que nous désignerons sous le nom d'*éthylacétamide* et dont la composition est représentée par la formule

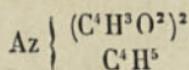


est un liquide huileux dont la densité est de 0,942 à + 4°. L'eau, l'alcool et l'éther la dissolvent facilement.

La potasse la sépare sous la forme d'une huile de sa dissolution aqueuse.

Une solution de potasse bouillante la dédouble à l'ébullition en acétate et éthylamine.

On connaît une *éthylidiacétamide*

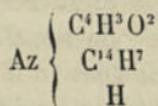


qui s'obtient, suivant M. Wurtz, en faisant réagir en tubes scellés, à la température de 200 degrés, un mélange d'éther cyanique et d'anhydride acétique.

C'est un liquide incolore que la potasse dédouble, à la manière du composé précédent, en acétate et éthylamine.

L'acétamide, chauffée en vase clos avec de l'aldéhyde, fournit un composé cristallisable en prismes volumineux qui fondent à 169 degrés. La distillation le décompose ; les acides en séparent de l'aldéhyde.

En chauffant pendant quelques heures un mélange d'acide acétique pur avec de la benzylamine, puis distillant, on obtient un résidu solide qui bout à 250 degrés et se concrète dans le récipient sous la forme d'aiguilles radiées. La composition de ce corps, qui est très-stable et que nous désignerons sous le nom de *benzylacétamide*, est représentée par la formule



M. Wickelhaus a vainement tenté de fixer de l'hydrogène sur l'acétamide, dans l'espoir de la transformer en aldéhydammoniaque, qui peut être considérée comme de l'oxéthylamine.

§ 898. La *diacétamide* s'obtient, d'après M. Wickelhaus, en chauffant à 150 degrés en vase clos l'acétonitrile avec l'acide acétique cristallisable. Nous avons indiqué l'équation qui fait connaître ce mode de production § 886.

Ce produit, qui est solide et cristallisable, fond entre 74 et 75 degrés.

La *triacétamide*, dont le mode de formation est entièrement analogue au précédent, s'obtient, ainsi que nous l'avons vu § 887, par l'action de l'anhydride acétique sur l'acétonitrile, les deux

corps étant maintenus pendant longtemps à la température de 200 degrés, et encore le rendement est-il assez faible.

Le produit, après distillation de l'excès d'anhydride acétique, se concrète peu à peu et cristallise dans l'éther en petites aiguilles blanches très-flexibles.

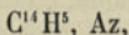
Son aspect et son point de fusion, 78 à 79 degrés, le rapprochent beaucoup de la diacétamide et se confondent avec celui de l'acétamide.

La propionamide, la butyramide, la valéramide, etc., homologues de l'acétamide, s'obtiennent par des procédés analogues à ceux que nous avons décrits pour la préparation de cette substance et possèdent des propriétés toutes semblables.

#### BENZAMIDE. (Éq. = 121.)

§ 899. Cet amide, qui se prépare à l'aide des procédés divers que nous avons indiqués pour la préparation des monamides primaires, présente les propriétés suivantes. Elle cristallise en prismes orthorhombiques nacrés et transparents. Elle fond à 115 degrés et se prend par le refroidissement en une masse feuilletée. Elle distille sans s'altérer et donne une vapeur dont l'odeur rappelle celle de l'essence d'amandes amères.

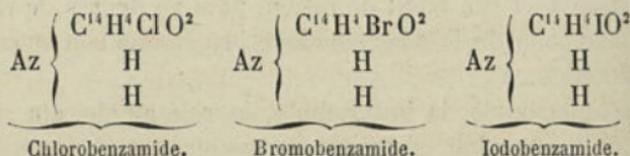
Presque insoluble dans l'eau froide, elle se dissout facilement dans l'eau bouillante. L'alcool et l'éther la dissolvent en assez forte proportion, surtout à chaud. Les acides et les alcalis hydratés la dédoublent, à l'ébullition, en ammoniacque et acide benzoïque. L'acide chlorhydrique la dissout en formant une combinaison définie comme avec l'acétamide. Chauffée avec de l'acide phosphorique, du perchlorure de phosphore, du potassium, du chlorure de benzoïle, etc., la benzamide se transforme en benzonitryle



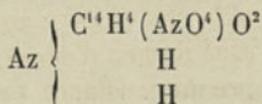
avec séparation de  $H^2 O^2$ .

La benzamide forme, avec l'oxyde de mercure, une combinaison qui se dépose de sa dissolution dans l'alcool bouillant sous la forme de lamelles d'un blanc éclatant.

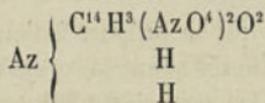
Le chlore, le brome et l'iode donnent naissance à des benzamides substituées qu'on peut se procurer facilement par l'action réciproque de l'ammoniaque et des éthers monochloro, monobromo ou monoiodobenzoïques. La composition de ces produits est représentée par les formules



On connaît également un dérivé mononitré



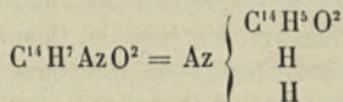
et un dérivé binitré



La réduction de ces produits par le sulfhydrate d'ammoniaque donne naissance à de l'*amidobenzamide* et de la *diamidobenzamide*.

Je me suis procuré la combinaison sulfurée correspondant à la benzamide, en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique jusqu'à refus dans une solution alcoolique de benzonitrile faiblement ammoniacale.

La composition de la benzamide est représentée par la formule



Les acides toluïque, xylique, cuminique, etc., homologues de l'acide benzoïque, donnent également naissance à des amides qui jouissent de propriétés analogues à celles de la benzamide.

## Diamides.

## OXAMIDE. (Éq. = 88.)

§ 900. Cette substance, obtenue pour la première fois par Bauhof dans l'action réciproque de l'éther oxalique et de l'ammoniaque, fut d'abord considérée par lui comme une combinaison de ces deux corps. Sa véritable nature fut établie par M. Dumas, qui en signala postérieurement la formation dans la distillation sèche de l'oxalate d'ammoniaque et qui lui donna le nom qu'elle porte ; il la considéra comme le type d'une classe de composés particuliers qu'il désigna sous le nom d'*amides*.

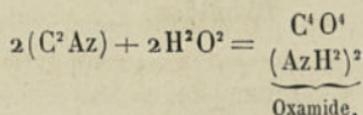
Bien que l'oxamide prenne naissance dans la distillation de l'oxalate d'ammoniaque par perte de 2 molécules d'eau, ce n'est jamais à ce moyen qu'on a recours pour sa préparation, la chaleur la détruisant en grande partie. On en observe la formation dans un grand nombre de réactions que nous passerons sous silence, mais son véritable mode de production est celui qui en amena la découverte et qui consiste à faire agir une solution aqueuse d'ammoniaque sur le produit brut de la préparation de l'éther oxalique.

§ 901. C'est une poudre blanche, légère, cristalline, inodore, insipide et complètement neutre. Presque insoluble dans l'eau froide, elle se dissout en très-petite quantité dans l'eau bouillante, qui l'abandonne par le refroidissement sous la forme de petits cristaux clinorhombiques.

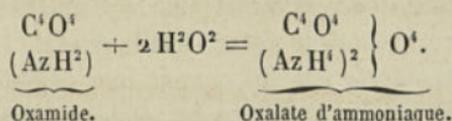
L'oxamide, chauffée pendant quelques instants à 310 degrés dans un tube métallique fermé, se décomposerait principalement, suivant M. Malaguti, en cyanogène et eau ; on observe en même temps la formation d'une petite quantité d'ammoniaque, d'acide carbonique et d'oxyde de carbone provenant d'une réaction secondaire. Le cyanogène serait alors à l'oxamide ce que l'acétonitrile est à l'acétamide : ce serait le nitrile oxalique ou *oxalonnitrile*.

L'action de l'eau sur le cyanogène, qui donne naissance à de

l'oxalate d'ammoniaque s'effectuant en deux étapes, donnerait d'abord



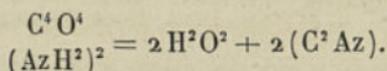
puis



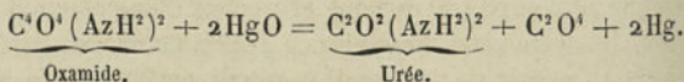
L'acide sulfurique concentré décompose à chaud l'oxamide; il se dégage un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone à volumes égaux, tandis qu'il reste pour résidu du sulfate d'ammoniaque.

Chauffée en tubes scellés à 220 degrés avec de l'eau pure ou bouillie avec des dissolutions d'acide et d'alcali, l'oxamide se change en acide oxalique et ammoniaque, en s'assimilant les éléments de l'eau.

L'acide phosphorique anhydre la dédouble à chaud en eau et cyanogène, ainsi que l'exprime l'équation

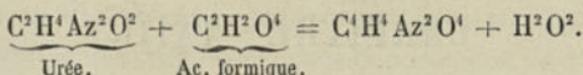


L'action prolongée d'une dissolution aqueuse d'ammoniaque la transforme en oxamate d'ammoniaque. Bouillie avec de l'eau et de l'oxyde rouge de mercure, l'oxamide donnerait une combinaison insoluble, suivant M. Desaignes. D'après M. Williamson, l'oxamide sèche, chauffée avec de l'oxyde de mercure pareillement sec, se transformerait en urée dont la production serait accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique. On aurait, en effet,

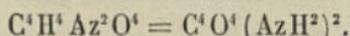


Le potassium chauffé avec de l'oxamide donne du cyanure de potassium et de l'hydrogène.

On obtient un isomère de l'oxamide en chauffant pendant plusieurs jours, à 100 degrés, un mélange d'urée et d'acide formique monohydraté à équivalents égaux. En effet, on a



La composition de l'oxamide est représentée par la formule

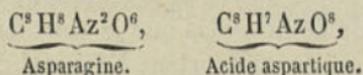


§ 902. En soumettant à la distillation des oxalates d'ammoniaques composées, tels que les oxalates de méthylamine, d'éthylamine, d'amylamine, de phénylamine, etc., ou bien en traitant l'éther oxalique par ces bases ammoniées, on obtient des oxamides composées qu'on désigne sous les noms de *diméthylloxamide*, *diéthylloxamide*, *diphényloxamide*, etc., dont les analogies avec l'oxamide sont des plus manifestes.

L'urée ou diamide carbonique est la plus importante des diamides connues; aussi croyons-nous devoir, en raison de cette importance même, consacrer un Chapitre spécial à son étude ainsi qu'à celle de ses nombreux dérivés.

§ 903. Aux acides succinique et malique se rattachent également deux amides, l'une acide, correspondant à l'acide oxamique, l'autre neutre, analogue à l'oxamide. On connaît deux isomères des plus intéressants des deux amides maliques: le premier, qu'on rencontre dans un grand nombre de végétaux, et particulièrement dans les tiges étiolées des vesces, des pois, des haricots, etc., est connu sous le nom d'*asparagine*; le second, désigné sous le nom d'*acide aspartique*, en dérive par un dédoublement semblable à celui qui permet d'opérer la transformation de l'oxamide en acide oxamique.

Je ne puis que vous signaler l'existence de ces corps et vous en faire connaître la composition:



la description de leur mode de préparation et de leurs propriétés étant en dehors du cadre de cet Ouvrage.

## CHAPITRE XXIII.

## ALCALIS ORGANIQUES.

Propriétés générales des alcalis organiques naturels. — Alcalis fixes et volatils ; examen des divers modes d'extraction de ces produits. — Alcalis de l'opium : morphine ; narcotine, codéine. — Alcalis des quinquinas : quinine et cinchonine. — Alcalis des strychnos : brucine et strychnine. — Alcalis des solanées : nicotine. — Alcalis des ombellifères : conine. — Production artificielle de la conine. — Alcalis artificiels. — Relations qui existent entre ces divers composés et l'ammoniaque ; divers modes de production de ces composés. — Méthodes de Fritsche, de Zinin, de Mendius, de Wurtz, d'Hofmann et de Hugo Schiff. — Examen de quelques alcalis artificiels : méthylamine, diméthylamine, triméthylamine. — Éthylamine, diéthylamine, triéthylamine, etc. — Aniline. — Applications de l'aniline. — Transformation de cette substance en matières colorantes variées. — Toluidine ; xylydine. — Cumidine. — Alcalis dérivés de l'oxyde d'ammonium et se rapprochant par leurs caractères de la potasse et de la soude. — Oxydes de tétraméthylammonium et de tétréthylammonium. — Méthode d'Hofmann permettant de passer d'une base ammoniacale aromatique à ses homologues supérieurs. — Bases analogues aux précédentes dans lesquelles l'azote est remplacé par du phosphore et de l'arsenic. — Triphosphométhylène et triphosphéthylène. — Tétraphosphéthylène et tétraphosphométhylène. — Arsenetriéthyle et arsenéthylène. — Bases ammoniacales polyatomiques. — Alcalis dérivés de l'oxyde d'éthylène. — Bases triatomiques. — Guanidine.

## Alcalis organiques naturels.

§ 904. On donne le nom d'*alcalis organiques* ou d'*alcaloïdes* à des produits retirés du règne organique, ou fabriqués artificiellement à l'aide de procédés que je vous ferai connaître dans ce Chapitre, et qui se comportent à l'égard des acides organiques ou minéraux comme de véritables bases salifiables.

Pendant de longues années les chimistes s'étaient imaginé que les différents êtres organisés ne pouvaient élaborer que des

composés acides ou neutres, lorsqu'en 1803 Dérosne annonça qu'il avait extrait de l'opium un produit doué de caractères alcalins. L'année suivante, Sertuerner et Seguin retirèrent simultanément de l'opium une substance à laquelle ils reconnurent des propriétés alcalines; mais, dans la persuasion où l'on était alors que les végétaux et les animaux étaient incapables d'engendrer des produits de nature basique, on pensa que l'alcalinité du produit découvert par les chimistes dont nous venons de rappeler les noms était due à la présence d'une petite quantité d'ammoniaque, et ceux-ci finirent par partager eux-mêmes cette conviction. Néanmoins, douze ans plus tard, Sertuerner, ayant repris ses anciennes analyses de l'opium, parvint à isoler de ce produit une substance à laquelle il reconnut des caractères véritablement basiques et dont l'alcalinité ne pouvait être attribuée cette fois aux substances employées à sa préparation.

La matière extraite par Sertuerner jouissant de propriétés toxiques très-énergiques, on rechercha l'existence de composés de nature analogue dans tous les végétaux doués de propriétés vénéneuses, et, il faut l'avouer, dans la plupart des cas on parvint à en isoler des produits parfaitement définis, doués de caractères alcalins. Parmi les chimistes à qui l'on doit la découverte de ces composés basiques naturels, il faut citer en première ligne MM. Pelletier et Caventou, qui dotèrent la thérapeutique de la quinine. Depuis cette époque, on a retiré du règne organique un si grand nombre de produits alcalins, et l'on est parvenu, de plus, à l'aide de méthodes artificielles, à en créer un nombre tellement considérable, qu'aujourd'hui le nombre des alcalis organiques dépasse de beaucoup celui des acides.

§ 903. Les alcalis organiques agissent tous d'une manière énergique sur l'économie animale. Ce sont pour la plupart de violents poisons, mais qui, pris à faibles doses, peuvent produire des effets véritablement héroïques dont la thérapeutique a su tirer un excellent parti.

Ces composés se comportent comme la potasse ou la soude à l'égard des réactifs colorés; par leur manière d'être, ils se rapprochent considérablement de l'ammoniaque. Ils saturent parfaitement les acides les plus puissants par simple mélange, et

fournissent des sels qui obéissent aux lois générales que nous avons établies à l'égard des sels formés par les oxydes métalliques.

Les alcalis végétaux sont liquides ou solides ; on n'en connaît pas de gazeux.

La plupart sont fixes, mais il en est quelques-uns qui se volatilisent tout entiers sans éprouver la moindre altération.

Ceux qui sont solides peuvent généralement, lorsqu'on les place dans des conditions convenables, cristalliser sous des formes très-nettes.

Ils ne s'altèrent pas dans l'air, à la température ordinaire, qu'il soit sec ou humide.

Le chlore et le brome les modifient en donnant naissance à de simples phénomènes de substitution. Les nouvelles bases qui en résultent forment avec les acides des sels bien définis qui présentent une constitution identique à celle des alcaloïdes normaux d'où elles dérivent.

L'iode ne paraît pas former de produits de substitution comme le chlore et le brome. Ceux-ci se comportent à la manière des métaux et donnent naissance à des combinaisons analogues à celles que produisent ces corps.

Le procédé qu'on suit d'ordinaire pour obtenir ces composés consiste à broyer les alcaloïdes humides avec de l'iode et à traiter ensuite la masse par l'alcool bouillant qui dissout l'iodobase et la laisse déposer par le refroidissement.

L'eau dissout quelques-unes de ces matières ; il en est d'autres, au contraire, sur lesquelles elle n'a pas d'action sensible.

L'alcool les dissout, surtout à chaud, et les abandonne par le refroidissement, ou mieux par évaporation spontanée, sous forme de cristaux bien déterminés. Quelques-uns, et particulièrement la quinine, la brucine, la strychnine et la véatrine, se dissolvent abondamment dans le chloroforme.

Pour la tendance à s'unir aux acides, elles viennent après les alcalis, la magnésie et l'ammoniaque.

Les sulfates, azotates, chlorhydrates, acétates de ces bases, sont généralement solubles ; les tartrates, oxalates et gallates sont d'ordinaire insolubles.

Les alcaloïdes naturels exercent une action sur la lumière polarisée. Tous dévient à gauche le plan de polarisation, à l'exception de la *cinchonine* et de la *quinidine*, qui le dévient à droite.

Distillés avec de la potasse ou de la soude, les alcaloïdes naturels se décomposent et dégagent pour la plupart des bases volatiles exemptes d'oxygène, qui ne sont autres que des ammoniacques composées.

Les iodures des radicaux alcooliques se comportent avec les alcaloïdes naturels comme avec les bases ammoniacales artificielles, ainsi que nous le verrons plus loin.

§ 906. On peut diviser les bases organiques naturelles en trois classes bien distinctes.

La première comprendra les bases fixes qui, peu solubles dans l'eau, se dissolvent abondamment dans l'alcool.

Nous placerons dans la seconde celles qui, fixes comme les précédentes, sont tout à la fois solubles dans l'eau et l'alcool.

Enfin dans la troisième viendront se ranger les bases volatiles; celles-ci sont remarquables en ce que, pour la plupart, elles sont dépourvues d'oxygène.

Les bases de la première classe sont en général engagées dans des combinaisons salines : telles sont la quinine, qu'on trouve en combinaison dans le quinquina avec l'acide quinique, et la morphine, qui dans l'opium est unie à l'acide méconique. En traitant la portion du végétal qui contient la combinaison saline, après l'avoir préalablement divisée, soit par de l'acide chlorhydrique, soit par de l'acide sulfurique suffisamment dilués et bouillants, on dissout l'alcali végétal. En versant ensuite soit de l'ammoniaque, soit un lait de chaux dans la liqueur qui retient le chlorhydrate ou le sulfate en dissolution, on expulse la base organique, qui se précipite entraînant avec elle quelques substances terreuses ainsi que des matières colorantes. En reprenant le dépôt par de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique étendus, on sépare une matière résineuse, ainsi que la majeure partie de la matière colorante. La dissolution, soumise à l'évaporation, laisse déposer des cristaux qu'on purifie par une compression entre des doubles de papier buvard et par de nouvelles cristallisations. Une fois qu'on s'est procuré le sel inco-

lore et nettement cristallisé, on le redissout dans l'eau, puis on décompose la dissolution par un léger excès d'ammoniaque; la base se précipite alors; on la jette sur un filtre, on la lave à l'eau distillée, puis on la dissout dans l'alcool concentré qui l'abandonne finalement sous forme de cristaux.

Il n'existe pas de méthode générale pour isoler les bases de la deuxième classe. On cherche ordinairement à les faire entrer ou dans des combinaisons insolubles ou dans des combinaisons qui cristallisent avec facilité. A-t-on uni la base à l'acide sulfurique, on décompose le sel par l'eau de baryte; l'a-t-on combinée à l'acide chlorhydrique, on fait intervenir l'oxyde d'argent; l'a-t-on transformée en oxalate, on ajoute une quantité convenable de chaux. Dans tous les cas on forme une combinaison insoluble dans l'eau, tandis que la base, mise en liberté, reste dissoute dans ce liquide et peut en être séparée par l'évaporation.

On peut se procurer avec la plus grande facilité les bases de la troisième classe en distillant le végétal ou les organes du végétal qui les contient avec une eau faiblement alcaline. Pour nous faire mieux comprendre, supposons qu'il s'agisse d'extraire le principe alcalin du tabac qu'on désigne sous le nom de *nicotine*. Cette substance n'existe pas à l'état libre dans le tabac, elle s'y trouve unie à l'acide malique, avec lequel elle forme une combinaison soluble. Si donc on hache les feuilles de ce végétal et qu'on en prépare une infusion avec de l'eau bouillante, celle-ci fournira par l'évaporation un extrait fortement chargé de malate de nicotine. Cette matière sirupeuse étant soumise à la distillation, dans une cornue de verre, avec une lessive concentrée de potasse, laisse dégager une vapeur très-alcaline qu'on peut condenser dans un récipient refroidi. On obtient de la sorte une liqueur aqueuse extrêmement riche en nicotine. Soumet-on ce produit à une nouvelle distillation, en introduisant la boule d'un thermomètre au milieu du liquide, on verra la température s'élever graduellement jusqu'à 250 degrés. Si l'on change de récipient dès que ce terme est atteint, on recueille un liquide incolore, doué d'une odeur forte toute particulière, jouissant de propriétés alcalines très-prononcées, et qui constitue la *nicotine* parfaitement pure.

On peut également obtenir cette nicotine en introduisant dans un flacon l'infusion de feuilles de tabac, amenée à consistance sirupeuse, avec des fragments d'hydrate de potasse et de l'éther. Si l'on agite fortement et à plusieurs reprises le mélange de ces matières, la potasse décompose le sel nicotique, met en liberté la nicotine, et celle-ci, se trouvant en présence de l'éther, s'y dissout préférablement à l'eau. Si l'on décante la dissolution éthérée, puis qu'on la distille au bain-marie, le résidu représentera de la nicotine légèrement hydratée, qu'on purifiera par une nouvelle distillation.

§ 907. Nous n'examinerons d'une manière particulière qu'un très-petit nombre d'alcalis naturels, et seulement pour vous donner une idée des allures de ces composés, sur la constitution desquels nous n'avons encore que des idées très-imparfaites, tandis que j'appellerai toute votre attention sur les alcalis artificiels, dont la nature bien connue nous promet de jeter une vive lumière sur la constitution des alcaloïdes naturels.

### Alcalis de l'opium.

§ 908. Il existe dans l'opium un grand nombre de bases organiques combinées, soit à l'acide méconique, soit à certains acides minéraux. La composition de ces différents alcalis est représentée par les formules suivantes :

Morphine.....	$C^{34}H^{19}AzO^6,$
Codéine.....	$C^{26}H^{21}AzO^6,$
Thébaïne.....	$C^{38}H^{31}AzO^6,$
Papavérine.....	$C^{40}H^{21}AzO^8,$
Narcotine.....	$C^{44}H^{23}AzO^{14},$
Narcéine.....	$C^{46}H^{29}AzO^{18}.$

Nous n'examinerons ici, et encore très-sommairement, que la morphine, la narcotine et la codéine.

## MORPHINE. (Éq. = 285.)

§ 909. Plusieurs procédés ont été proposés pour l'extraction de la morphine. Comme cette description nous entraînerait beaucoup trop loin et serait en dehors du cadre de ce Cours, nous nous contenterons de faire connaître les principales propriétés de cette substance.

La morphine cristallise en prismes incolores, transparents, appartenant au système rhombique. Elle est inodore et possède une saveur d'une amertume très-persistante.

La morphine est hémièdre à gauche. Les cristaux de cet alcaloïde affectent quelquefois des formes bizarres lorsqu'ils se séparent de dissolutions renfermant des matières étrangères ou dans des circonstances différentes de température. Les sels de morphine dévient également à gauche le plan de polarisation.

Elle est à peine soluble dans l'eau froide ; 500 parties d'eau bouillante dissolvent 1 partie de morphine et l'abandonnent presque en entier à l'état cristallin par le refroidissement. L'alcool la dissout en plus forte proportion, surtout à chaud. L'éther et les huiles essentielles n'en dissolvent que des traces, ce qui permet de la séparer de la narcotine.

Les cristaux de morphine fondent par la chaleur, dégagent 2 équivalents d'eau de cristallisation et se prennent par le refroidissement en une masse radiée. Par une plus forte chaleur, ils se charbonnent.

L'acide iodique, même en dissolution très-étendue, est réduit par la morphine ; il en résulte une coloration brune ou jaune, par suite de la séparation de l'iode. Le nitrate d'argent et le chlorure d'or sont facilement réduits par cette base.

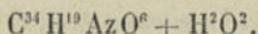
Les sels de peroxyde de fer éprouvent, de la part de la morphine, une réduction tout à fait caractéristique ; ils prennent une coloration d'un bleu foncé.

L'acide azotique concentré colore la morphine en rouge orangé ; cette teinte passe graduellement au rouge. Le produit qu'on obtient dans cette réaction jouit de propriétés acides et fournit un alcali volatil quand on le distille avec de la potasse.

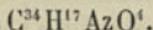
Chauffée avec un excès d'hydrate de potasse solide à la température de 200 degrés, la morphine laisse également dégager un liquide alcalin contenant de la méthylamine.

La morphine s'unit à tous les acides, et forme avec la plupart des produits nettement cristallisés.

La composition de la morphine est représentée par la formule



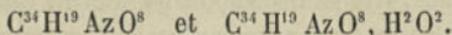
§ 910. Lorsqu'on maintient pendant quelques heures, en tubes scellés, à la température de 140 à 150 degrés, de la morphine avec un excès d'acide chlorhydrique, cette substance perd  $H^2O^2$  et se change en un nouvel alcaloïde, l'*apomorphine*, dont la composition est représentée par la formule



On l'isole en décomposant le chlorhydrate formé par le carbonate de soude et reprenant le précipité par l'éther ou le chloroforme, qui dissout la nouvelle base sans toucher à la morphine non transformée. L'évaporation de la dissolution fournit l'*apomorphine* pure.

Cette substance jouit de propriétés thérapeutiques tout à fait particulières; elle agit au bout de quelques minutes, soit qu'on la prenne à l'intérieur, soit qu'on l'introduise sous la peau, à la manière d'un purgatif très-énergique.

En faisant agir l'acide azoteux sur la morphine ou l'azotite d'argent sur le chlorhydrate de morphine, M. Schutzenberger a obtenu deux nouvelles bases, l'*oxymorphine* et l'hydrate d'*oxymorphine*, dont la composition est représentée par les formules



Les iodures de méthyle et d'éthyle, en réagissant sur la morphine, donnent naissance à des bases méthylées et éthylées.

#### NARCOTINE. (Éq. = 413.)

§ 911. La narcotine cristallise en prismes droits à base rhombe ou en aiguilles aplaties, incolores et brillantes; elle est insoluble dans l'eau froide, très-peu soluble dans l'eau bouillante. Elle est

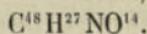
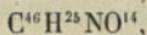
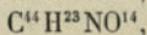
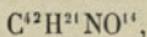
peu soluble dans l'alcool et l'éther, qui la dissolvent toutefois en proportion beaucoup plus considérable que la morphine.

Les solutions alcooliques ou éthérées dévient fortement à gauche le plan de polarisation de la lumière; les solutions des sels de cet alcaloïde le dévient au contraire à droite. La neutralisation détermine donc une inversion du pouvoir rotatoire.

La narcotine fond à 170 degrés. Si on la laisse refroidir lentement, elle cristallise; si le refroidissement est brusque, elle donne une masse amorphe. A 220 degrés elle se boursoufle, dégage de l'ammoniaque et laisse un résidu acide. Chauffée à 200 degrés avec de l'eau, dans un tube scellé à la lampe, elle se dissout en donnant un liquide jaune rougeâtre, doué d'une forte saveur amère. L'acide azotique étendu dissout la narcotine à froid sans la modifier. Si l'on porte la liqueur à 50 degrés, la narcotine se décompose complètement; il se précipite des flocons cristallins d'une substance particulière, tandis que la liqueur retient en dissolution un grand nombre de substances bien définies. Remplace-t-on l'acide étendu par de l'acide concentré, la réaction est violente, même à froid; d'abondantes vapeurs rutilantes se dégagent, ainsi que du nitrite de méthyle; on obtient en outre une matière résinoïde, de couleur rougeâtre, qui reste comme résidu.

La potasse en dissolution étendue n'exerce aucune action sur la narcotine, même à la température de l'ébullition; en dissolution concentrée, elle la transforme en un acide qu'on désigne sous le nom d'*acide narcotique*, et qui ne paraît différer de la narcotine que par les éléments de l'eau.

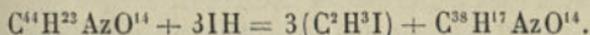
Lorsqu'on chauffe de la narcotine à 220 degrés avec de l'hydrate de potasse solide, elle se décompose et fournit un liquide doué de propriétés alcalines très-prononcées, qui renferme de l'ammoniaque, de la méthylamine, de l'éthylamine ou de la propylamine, suivant la composition de la narcotine employée. On a constaté, en effet, dans l'opium l'existence de quatre narcotines différentes dont les compositions seraient exprimées par les formules



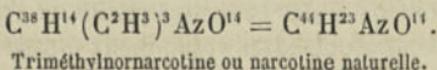
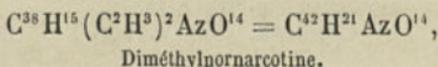
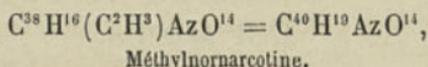
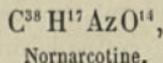
Ces quatre substances sont, comme on voit, parfaitement homologues : la première donne de l'ammoniaque, et les autres les différents homologues de cette substance.

La narcotine qu'on rencontre le plus communément dans l'opium est celle dont la composition est représentée par la formule n° 2.

§ 912. La narcotine distillée avec une solution très-concentrée d'acide iodhydrique se dédouble en iodure de méthyle et en iodure d'une nouvelle base, la *nornarcotine*. L'équation suivante rend compte de cette réaction :

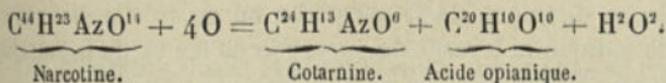


Chauffée en vase clos avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, la narcotine perd 1 ou 2 équivalents de méthyle, sous forme de chlorure de méthyle, suivant que l'action est plus ou moins prolongée, donnant ainsi naissance soit à de la *diméthyle*, soit à de la *méthylnornarcotine*. On connaît donc quatre substances homologues dont la composition est représentée par les formules



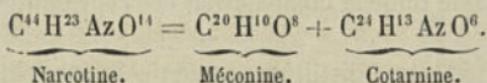
La narcotine, soumise à diverses influences oxydantes, se transforme en un acide que MM. Wölher et Liebig ont désigné sous le nom d'*acide opianique*, et en une base à laquelle ils ont donné le nom de *cotarnine*.

Cette réaction, que nous avons indiqué § 714, s'exprime au moyen de l'équation

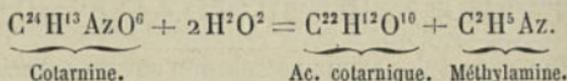


Il se dégage, en outre, quelquefois de l'acide carbonique qui paraît provenir d'une réaction secondaire.

Elle se dédouble dans cette circonstance en méconine et cotarnine, ainsi que l'exprime l'équation



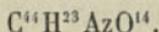
La cotarnine se dédouble à son tour, sous l'influence de l'acide nitrique faible, en deux autres produits plus simples, l'acide cotarnique et la méthylamine



La narcotine, dans son contact avec les réactifs, donne d'autres produits de dérivation que nous n'examinerons pas ici par suite du cadre restreint de ce Cours.

La narcotine, ainsi que la morphine, constituent deux produits excessivement vénéneux; cette base forme, de même que la morphine, des sels qui cristallisent avec la plus grande facilité.

La composition de la narcotine la mieux connue est exprimée par la formule



### CODÉINE. (Éq. = 299.)

§ 913. La codéine, autre base importante de l'opium, se présente sous la forme d'octaèdres volumineux à base rectangulaire, lorsqu'elle se dépose de sa dissolution dans l'éther anhydre.

La codéine est bien plus soluble dans l'eau que les deux bases précédentes. Chauffée avec une quantité d'eau insuffisante pour la dissoudre, elle fond en une huile pesante.

L'alcool et l'éther la dissolvent facilement. Une solution alcoolique de codéine dévie fortement à gauche le plan de polarisation de la lumière.

Elle se distingue de la morphine en ce qu'elle ne réduit ni l'acide iodique ni les sels de peroxyde de fer et de la narcotine, en ce que l'acide nitrique ne la colore pas en rouge.

Chauffée pendant un certain temps au bain de sable avec un excès d'acide sulfurique, de concentration moyenne, la codéine se transforme en une modification isomérique complètement amorphe.

La potasse l'attaque à une température peu élevée. Il se dégage de l'ammoniaque et de la méthylamine, ainsi qu'une base volatile et cristallisée.

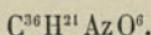
Le chlore et le brome agissent sur la codéine et donnent naissance à des produits de substitution. On connaît une *chlorocodéine*, une *monobromocodéine* et une *tribromocodéine*.

L'iode se combine directement à la codéine. Il en est de même du cyanogène; on connaît une *dicyanocodéine* qu'on obtient en faisant passer un courant de cyanogène dans une dissolution alcoolique de codéine aussi concentrée que possible.

L'acide nitrique l'attaque en donnant soit une base nitrée, soit une substance résinoïde.

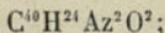
Les iodures de méthyle et d'éthyle agissent sur la codéine en donnant naissance à des bases méthylées et éthylées.

La composition de la codéine est représentée par la formule

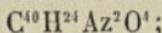


### Alcalis des quinquinas.

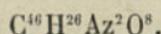
§ 914. Les quinquinas fournissent plusieurs produits alcalins, savoir : la *cinchonine* et ses isomères, dont la composition est représentée par la formule



la *quinine* et ses isomères, dont la composition est exprimée par la formule



enfin l'*aricine*, dont la composition est exprimée par la formule



Ces différents alcalis existent dans les quinquinas en combinaison avec l'acide quinique et l'acide quinotannique. La cinchonine

est particulièrement contenue dans les quinquinas gris ; la quinine existe principalement dans les quinquinas jaunes ; enfin les quinquinas rouges paraissent contenir ces deux bases en proportions à peu près égales.

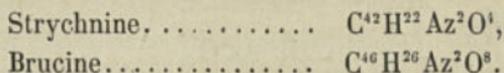
La quinine et la cinchonine diffèrent l'une de l'autre sous un grand nombre de rapports, notamment par la cristallisation et par leur manière d'être avec l'éther, ce liquide dissolvant la quinine en très-forte proportion, tandis qu'il ne dissout pas sensiblement la cinchonine. Enfin la coloration verte que présente la quinine, sous l'influence de l'ammoniaque et de l'eau chlorée, sépare très-nettement cette base de la cinchonine.

Il est une réaction que présentent toutes les bases de ce groupe, c'est de se dédoubler, sous l'influence de l'hydrate de potasse solide et de la chaleur, en un liquide huileux alcalin, désigné par M. Gerhardt, à qui l'on en doit la découverte sous le nom de *quinoléine*, et qu'on a retrouvé depuis dans les produits de la distillation du goudron de houille.

Les alcalis des quinquinas forment avec les acides des sels généralement cristallisables et bien définis.

### Alcalis des strychnos.

§ 915. On a découvert dans les différentes espèces de strychnos, telles que la noix vomique, la fausse angusture, le bois de couleuvre, l'upas-tieuté, la fève de Saint-Ignace, etc., deux alcalis qui paraissent y exister en combinaison avec un acide particulier, qu'on désigne sous le nom d'*acide igasurique*. Ces deux bases, qu'on désigne sous les noms de *strychnine* et de *brucine*, sont représentées par les formules suivantes :



Ces deux bases se distinguent facilement l'une de l'autre à l'aide des deux réactions suivantes : la brucine se colore fortement en rouge de sang par l'addition de l'acide nitrique, tandis que la strychnine ne se colore pas. L'eau chlorée précipite en

blanc les solutions de strychnine sans les colorer, tandis qu'elle colore fortement les dissolutions de brucine.

Distillée avec de l'hydrate de potasse, la strychnine laisse dégager de la quinoléine.

La brucine, traitée par l'acide nitrique concentré, est vivement attaquée, même à froid; il se produit un composé nitré de couleur rouge foncé, tandis qu'il se dégage du nitrite de méthyle, ainsi que nous l'avons vu § 196.

Distillée avec un mélange d'acide sulfurique étendu et de peroxyde de manganèse, la brucine dégage des vapeurs inflammables, de l'acide formique et un liquide aromatique brûlant avec une flamme d'un bleu pâle qui paraît être de l'esprit-de-bois. La strychnine ne donne rien de semblable.

L'action toxique de la brucine est moins prompte et moins énergique que celle de la strychnine.

### Alcalis des solanées.

#### NICOTINE. (Éq. = 162.)

§ 916. Nous n'en examinerons qu'un seul, mais avec quelques détails, en raison de son importance : c'est la *nicotine*. Nous ne reviendrons pas sur son mode de préparation, que nous avons décrit plus haut, d'une manière suffisamment étendue; nous indiquerons seulement ici, sous forme de tableau, d'après le travail important de M. Schloesing, les proportions de nicotine contenues dans les différents tabacs de France et d'Amérique.

Noms des tabacs.	Nicotine pour 100 parties de tabac sec.
Lot. . . . .	7,96
Lot-et-Garonne. . . . .	7,34
Nord. . . . .	6,58
Ille-et-Vilaine. . . . .	6,29
Pas-de-Calais. . . . .	4,94
Alsace. . . . .	3,21
Virginie. . . . .	6,87
Kentucky. . . . .	6,09
Maryland. . . . .	2,29
Havane. . . . .	—2,00

Il résulte de l'inspection des nombres contenus dans ce tableau que les tabacs corsés employés à la fabrication de la poudre, tels que le Lot, le Lot-et-Garonne et le Virginie, sont ceux qui renferment le plus de nicotine, tandis que les tabacs légers, tels que le Maryland et le Havane, qui sont employés comme tabacs à fumer, contiennent comparativement une proportion beaucoup moindre de cette substance. C'est à la présence de la nicotine que le tabac à priser doit sa force et son montant aux sels ammoniacaux.

§ 917. A l'état de pureté et au moment où elle vient d'être préparée, la nicotine est un liquide incolore et qui demeure tel tant qu'on le conserve dans des tubes bouchés; mais au contact de l'air elle s'épaissit peu à peu et prend bientôt une teinte ambrée qui finit par devenir d'un brun foncé.

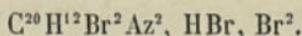
Son odeur est âcre et sa saveur brûlante; ses vapeurs sont tellement irritantes, qu'on a peine à respirer dans une pièce où l'on en a vaporisé quelques gouttes. Sa densité est de 1,024; la densité de sa vapeur est de 5,607. C'est une substance excessivement vénéneuse et qu'on ne peut guère comparer, sous ce rapport, qu'à l'acide cyanhydrique.

Elle est très-soluble dans l'eau froide; la solution se trouble quand on la porte à l'ébullition. Elle se dissout très-bien dans l'alcool, l'éther et les huiles grasses. Elle est fort hygrométrique; elle bout à 250 degrés, en s'altérant légèrement. Sa vapeur brûle avec une flamme blanche, fuligineuse, à la manière des huiles essentielles.

La nicotine dissout à chaud le soufre et ne dissout pas le phosphore.

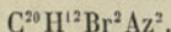
Le chlore exerce une action des plus énergiques sur la nicotine. L'iode et le brome réagissent aussi fort énergiquement sur cette substance et donnent naissance à des produits cristallisés.

Le brome donne un produit de couleur rosée qui se dépose de sa dissolution alcoolique en cristaux très-brillants dont la composition est représentée par la formule

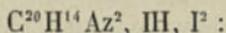


ce qui en fait un *bromure de bromhydrate de nicotine dibromée*.  
IRIS - LILLIAD - Université Lille 1

En traitant ces cristaux par la potasse, on obtient la nicotine dibromée



En mélangeant des solutions éthérées d'iode et de nicotine, on obtient une substance cristallisée dont la composition, analogue à celle du produit précédent, est représentée par la formule



c'est un *iodure d'iodhydrate de nicotine*.

Les iodures de méthyle, d'éthyle et d'amyle, en réagissant sur la nicotine, donnent naissance à des iodhydrates de *méthyl*, *d'éthyl* et *d'amylnicotine*.

La solution aqueuse de nicotine est fortement alcaline; elle précipite en blanc le sublimé<sup>corrosif</sup>, l'acétate de plomb, le protochlorure et le bichlorure d'étain, les sels de zinc.

Avec le sulfate de manganèse elle donne également un précipité blanc qui ne tarde pas à brunir au contact de l'air; elle précipite en jaune-serin le bichlorure de mercure et en bleu l'acétate de cuivre. Ce dernier précipité se dissout dans un excès de nicotine en formant une liqueur bleue analogue à celle que produit l'ammoniaque.

La nicotine détermine dans la solution du chlorure d'or un précipité jaune rougeâtre très-soluble dans un excès de réactif.

Une infusion de tannin précipite abondamment cette base en blanc.

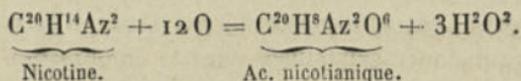
Les acides se combinent directement avec la nicotine, avec dégagement de chaleur. Ces sels sont généralement déliquescents et, par suite, cristallisent avec difficulté.

Le chlorhydrate se sépare toutefois de ses dissolutions sous la forme de longs cristaux fibreux. Le chloroplatinate se dépose par le refroidissement d'une dissolution saturée sous la forme de prismes rhomboïdaux obliques.

§ 918. L'acide nitrique prend avec la nicotine une couleur jaune orangé; lorsqu'on élève un peu la température, il se dégage des vapeurs rutilantes. En employant de l'acide faible et conduisant l'opération avec précaution, on obtient un acide par-

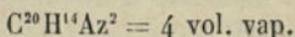
ticulier désigné par M. Weidl, à qui l'on en doit la découverte, sous le nom d'*acide nicotianique*.

· Sa formation s'explique au moyen de l'équation



Cette substance, qui cristallise très-bien, forme, à la manière des acides amidés, des combinaisons définies avec les acides et les bases qui sont remarquables par la beauté et la netteté de leurs cristaux.

La composition de la nicotine est représentée par la formule



Cet alcali paraît appartenir à la classe des diamines tertiaires.

§ 919. La nicotine est un poison des plus violents : une goutte suffit pour tuer un chien. Ses effets se font sentir presque instantanément. Les individus empoisonnés sont pris de vertiges, de douleurs abdominales aiguës, de nausées et de vomissements. La respiration s'embarrasse et la mort survient ordinairement au bout de quinze à vingt minutes.

### Alcalis des ombellifères.

#### CONINE OU CONICINE. (Éq. = 125.)

§ 920. Nous n'examinerons également qu'un seul de ces alcalis, c'est celui qu'on trouve dans la ciguë (*Conium maculatum*). On le rencontre dans toutes les parties du végétal, mais plus particulièrement dans les fruits avant leur entière maturité.

La conine s'obtient en distillant avec une solution de potasse les fruits de la ciguë préalablement écrasés, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs alcalines. Le produit de la distillation renferme, outre la conine, une huile neutre et de l'ammoniaque. On sature le produit de la condensation par l'acide sulfurique dilué, on enlève l'huile neutre, on évapore à sec à l'aide d'une douce chaleur, et l'on reprend le résidu par l'alcool froid, qui ne

dissout que le sulfate de conine ; on décompose enfin ce sel par la potasse, qui met la conine en liberté. On purifie cette dernière soit par la distillation, soit en la traitant par l'éther ; cette matière s'altère rapidement et ne peut être conservée que dans des tubes ou des flacons parfaitement bouchés.

§ 921. La conine est un liquide incolore, d'apparence oléagineuse, plus léger que l'eau ; sa densité est de 0,89. Son odeur pénétrante est fort désagréable ; elle bout vers 170 degrés, s'altère rapidement à l'air en produisant une substance résineuse et de l'acide butyrique.

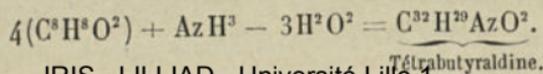
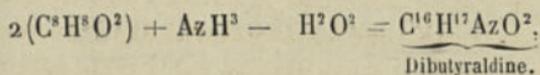
De même que la nicotine, elle se dissout en plus forte proportion dans l'eau froide que dans l'eau chaude ; l'alcool, l'éther, les huiles grasses et volatiles la dissolvent en toute proportion.

Elle se combine avec les acides et forme des sels qui cristallisent avec beaucoup de difficulté. Ceux-ci s'altèrent promptement à l'air à la manière de la base libre. Le gaz chlorhydrique sec communique à la conine une coloration pourpre qui passe graduellement à l'indigo foncé.

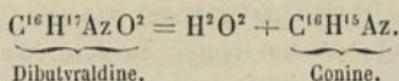
Sous l'influence de corps oxydants, tels que l'acide azotique ou bien un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, la conine est attaquée très-énergiquement ; il se produit dans toutes ces réactions une certaine quantité d'acide butyrique.

§ 922. M. Hugo Schiff a reproduit récemment la conine à l'aide d'une méthode qui permettra d'obtenir divers homologues de cette substance.

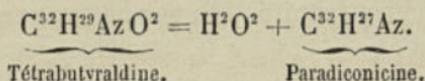
Lorsqu'on abandonne pendant plusieurs mois de l'aldéhyde butyrique avec une solution alcoolique d'ammoniaque, à la température moyenne de 30 degrés, cette aldéhyde se condense en s'assimilant 1 molécule d'ammoniaque avec séparation d'une ou de plusieurs molécules d'eau, et donne naissance à deux produits distincts qu'il désigne sous les noms de *dibutyraldine* et de *tétrabutyraldine*, dont la composition est représentée par les formules



En maintenant en vase clos ces produits pendant un certain temps à des températures de 150 à 180 degrés, ces composés se scindent en eau et en produits basiques exempts d'oxygène. C'est ainsi qu'avec la dibutyraldine on a



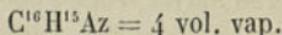
La tétrabutyraldine donne



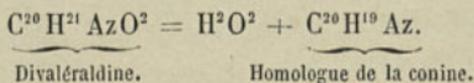
La conine artificielle et la conine naturelle se confondent par un grand nombre de leurs propriétés; leur odeur est exactement la même et l'empoisonnement par ces deux substances présente les mêmes symptômes; néanmoins il existe entre elles quelques différences, telles que la solubilité dans l'eau et surtout l'absence de pouvoir rotatoire dans la base artificielle, résultats qui amènent à conclure à une isomérisation et non à une identité.

De plus, et ceci est plus concluant encore, l'action des iodures des radicaux alcooliques sur la conine naturelle démontre que c'est une base secondaire, tandis que la conine artificielle serait une base tertiaire ne renfermant plus d'hydrogène uni à l'azote. Et en effet, tandis que la conine naturelle traitée par l'iodure d'éthyle fournit une base tertiaire décomposable par la potasse, la conine artificielle donne, dans les mêmes circonstances, l'iodure d'un ammonium quaternaire non attaqué par la potasse.

La composition de la conine est exprimée par la formule



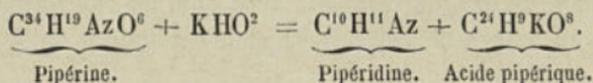
Les diverses aldéhydes de la série grasse engendrent sans nul doute, par un mécanisme semblable, une *série d'alcaloïdes homologues de la conine*. Dans le cas particulier de l'aldéhyde valérique, on aurait



## Bases organiques artificielles.

§ 923. En soumettant à la distillation sèche des matières azotées, soit seules, soit mélangées avec des alcalis caustiques (potasse ou soude), on obtient des liquides volatils doués de propriétés basiques très-manifestes, et dont il est impossible de méconnaître les analogies avec les alcalis volatils élaborés par les végétaux.

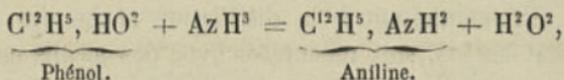
La première substance basique produite artificiellement, l'une de celles qui fixeront le plus particulièrement notre attention, en ce qu'on peut la considérer comme un véritable type, est l'aniline, obtenue par M. Fritsche en soumettant à la distillation sèche un mélange d'hydrate de potasse solide et d'indigo. Cette découverte fut bientôt suivie de celle de la quinoléine, que de son côté Gerhardt obtint en distillant avec de la potasse caustique la quinine, la cinchonine et la strychnine, et que M. Hofmann retrouva plus tard au nombre des bases existant dans les produits de la distillation du goudron de houille. La distillation de la pipérine m'a fourni pareillement une base douée de propriétés alcalines très-prononcées, qu'il est facile de rattacher par sa composition à la matière primitive. En effet on a



La production d'alcalis artificiels, obtenus par l'action réciproque de la potasse et de certains produits azotés, tout en prouvant qu'on peut engendrer par des procédés en dehors de ceux dont dispose la nature des composés analogues à ceux que les végétaux sont susceptibles d'élaborer sous l'influence de la force vitale, ne nous permettait cependant de nous rendre aucun compte de la constitution de ces produits, lorsque les expériences de Laurent et de Zinin vinrent élucider la question.

Le premier annonça qu'en chauffant dans un tube scellé à la lampe un mélange d'ammoniaque et de phénol, ces deux corps

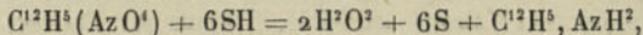
engendraient par leur action mutuelle de l'eau, plus une substance basique, présentant l'identité la plus complète avec l'aniline de Fritsche. Ce résultat, qu'il est facile d'expliquer par l'équation



n'a pas été confirmé par les expériences ultérieures.

Le mode de production de l'aniline imaginé presque à la même époque par Zinin, vint confirmer pleinement cette manière de voir. Lorsqu'on traite la benzine par l'acide nitrique fumant, il se produit, ainsi que nous l'avons vu § 112, une huile pesante, douée d'une forte odeur d'amandes amères, qu'on emploie quelquefois pour falsifier cette substance, à laquelle on donne le nom de *nitrobenzine*, et qui n'en diffère qu'en ce qu'une molécule de vapeur nitreuse a pris la place d'une molécule d'hydrogène.

Fait-on réagir de l'acide sulfhydrique, ou mieux du sulfhydrate d'ammoniaque, sur une dissolution alcoolique de cette substance, on voit bientôt se former un dépôt abondant de soufre; l'odeur de la nitrobenzine disparaît complètement, et l'on obtient une matière huileuse, volatile, soluble dans les acides, avec lesquels elle forme des combinaisons cristallisables, et qui présente l'identité la plus complète avec l'aniline. La formation de l'aniline au moyen de cette méthode s'explique à l'aide de l'équation



le résidu  $AzH^2$  prenant la place de la vapeur nitreuse dans la nitrobenzine, pour engendrer la nouvelle substance. Ces deux modes de production de l'aniline concourent donc à jeter le jour le plus vif sur sa constitution.

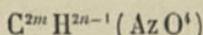
Or ce fait n'est point particulier à la nitrobenzine, et M. Zinin a fait voir que, par l'action de l'acide sulfhydrique sur les divers produits azotés résultant de la substitution de 1 équivalent de vapeur nitreuse à l'hydrogène de certains hydrocarbures, on

donne naissance à de véritables bases présentant les analogies les plus étroites avec l'ammoniaque.

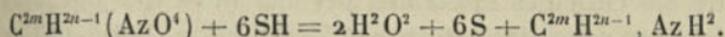
En représentant, en effet, par



un carbure d'hydrogène quelconque, et, par suite, par



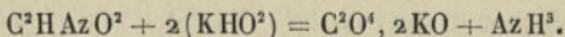
le produit nitreux qui résulte de son contact avec l'acide nitrique fumant, la formation de l'alcali correspondant pourra s'exprimer au moyen de l'équation générale suivante :



§ 924. La réaction fort remarquable que l'on doit à M. Zinin et qui découle tout naturellement de la manière dont se comporte l'acide sulfhydrique à l'égard des oxacides de l'azote, qu'il convertit en ammoniaque, tout en nous faisant connaître la constitution exacte de ces produits, nous fournit donc un moyen précieux de produire un nombre considérable d'alcalis organiques.

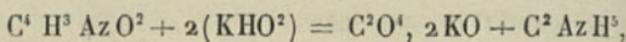
Plus tard M. Wurtz découvrit une source d'alcaloïdes non moins intéressante, et qui vint établir d'une manière plus nette encore les liens incontestables de parenté qui rattachent ces divers composés à l'ammoniaque.

On savait depuis longtemps que, lorsqu'on fait agir une lessive concentrée de potasse sur l'acide cyanique, celui-ci se décompose en produisant du carbonate de potasse et laissant dégager de l'ammoniaque pure, ainsi que l'exprime l'équation

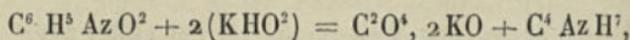


En remplaçant l'acide cyanique par les éthers correspondants, cyanate de méthyle, d'éthyle et d'amyle, M. Wurtz a donné naissance à de véritables ammoniaques composées dont les analogies avec l'ammoniaque sont tellement considérables, qu'on a dû plus d'une fois les confondre avec elle, avant cette remarquable découverte. La formation de ces produits, dans les circonstances que nous venons d'indiquer, peut s'exprimer de la

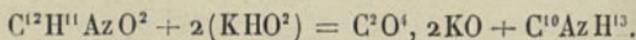
manière la plus nette à l'aide des équations suivantes :



Cyanate de méthyle.



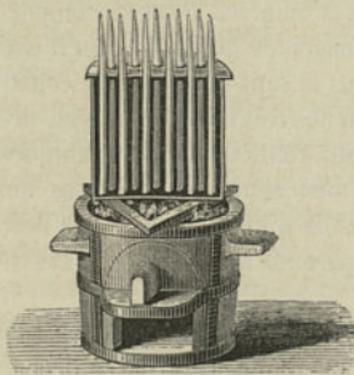
Cyanate d'éthyle.



Cyanate d'amyle.

§ 925. M. Hofmann parvint presque en même temps à reproduire ces curieuses substances par une autre voie qui mit en relief plus nettement encore leur constitution. Cette méthode

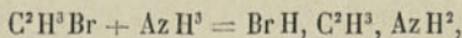
Fig. 44.



consiste à faire réagir dans des tubes scellés à la lampe et plongés dans un bain-marie, ainsi que le représente la *fig. 44*, des mélanges des éthers bromhydriques ou iodhydriques des divers alcools, avec des dissolutions alcooliques d'ammoniaque. La réaction s'accomplit très-nettement et d'une manière rapide à 100 degrés, en fournissant des produits cristallisés qui sont des combinaisons de l'acide bromhydrique

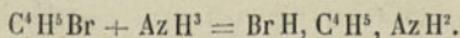
ou iodhydrique avec la nouvelle substance alcaline formée.

La production de ces composés s'explique au moyen des équations



Bromure de méthyle.

Bromhydrate de méthylamine.

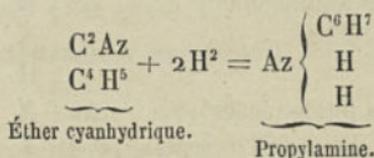


Bromure d'éthyle.

Bromhydrate d'éthylamine.

§ 926. On peut enfin se procurer ces composés à l'aide d'une

méthode fort ingénieuse que l'on doit à M. Mendius, laquelle consiste à fixer de l'hydrogène sur les divers éthers cyanhydriques, résultat qu'on obtient facilement en faisant intervenir un amalgame de potassium ou de sodium et de l'alcool étendu d'eau. Dans le cas particulier de l'éther cyanhydrique ordinaire, on a



§ 927. On avait formulé, relativement à la constitution des alcalis organiques, deux théories dont l'une, due à Berzélius, consistait à considérer ces composés comme des combinaisons conjuguées d'ammoniaque avec différents radicaux renfermant du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote, dans lesquels le caractère distinctif de l'ammoniaque n'aurait subi que de faibles modifications. Dans l'autre hypothèse, due à Liebig, il n'existerait pas d'ammoniaque dans ces composés, mais ils dériveraient de cette substance par l'élimination de 1 équivalent d'hydrogène de l'ammoniaque à l'état d'eau, d'acide chlorhydrique ou de toute autre combinaison provenant de l'action d'oxydes ou de chlorures électronégatifs sur cette ammoniaque et substitution du résidu  $\text{AzH}^2$ . Les faits que nous venons de rapporter donnent complètement gain de cause à cette dernière hypothèse; du moins en ce qui concerne les alcalis ternaires, naturels ou artificiels, exempts d'oxygène.

M. Hofmann est allé plus loin, et il a fait voir qu'on peut enlever successivement à l'ammoniaque les 3 équivalents d'hydrogène qu'elle renferme et les remplacer par des groupements binaires, sans lui faire perdre ses propriétés fondamentales. Il a constaté, par exemple, qu'on peut introduire successivement dans l'ammoniaque 1, 2 ou 3 équivalents d'éthyle, à la place de 1, 2 ou 3 équivalents d'hydrogène, et produire des composés qui se confondent complètement avec l'ammoniaque par l'ensemble de leurs propriétés. On pourrait également remplacer successive-

rent, méthyle, éthyle, amyle, etc. On aurait ainsi :

Ammoniaque.....	Az	{	H
			H
			H
Bases amidogénées.....	Az	{	H
			H
			X
Bases imidogénées.....	Az	{	H
			X
			Y
Bases nitrilées.....	Az	{	X
			Y
			Z

Quant à la constitution des bases organiques naturelles non volatiles, elle présente probablement des différences considérables. Les expériences récentes de M. Wurtz démontrent qu'on peut obtenir artificiellement des bases oxygénées présentant une grande ressemblance avec les alcalis oxygénés naturels par le simple accouplement d'un composé ternaire avec l'ammoniaque, et produire ainsi de véritables ammoniaques conjuguées dans le sens qu'y attachait Berzélius. Nous y reviendrons plus loin avec quelques développements.

§ 928. Après vous avoir énuméré les différentes méthodes à l'aide desquelles on peut engendrer ces bases volatiles si nombreuses, et vous avoir fait comprendre comment, à l'aide de cette génération même, on peut se rendre compte de leur véritable nature, je vais vous décrire les propriétés générales de quelques-uns de ces composés en particulier, en choisissant ceux qui sont le mieux connus et qui présentent le plus d'intérêt. Je vous ferai voir également qu'on peut, à l'aide de méthodes très-simples, faire dériver de l'hydrogène phosphoré, de l'hydrogène arsénié, de l'hydrogène antimonié, corps analogues à l'ammoniaque, des composés qui présentent les ressemblances les plus frappantes avec les dérivés ammoniacaux, et qui n'en diffèrent qu'en ce que l'azote s'y trouve remplacé par du phosphore, de l'arsenic ou de l'antimoine.

## PREMIER GROUPE.

Alcaloïdes se rattachant à la série grasse.

Alcalis de la forme . . . . .  $C^{2m}H^{2m+3}Az$ ,Correspondant aux alcools.  $C^{2m}H^{2m+2}O^2$ .

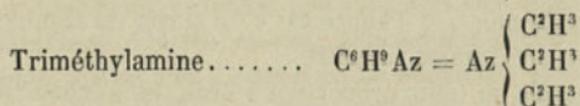
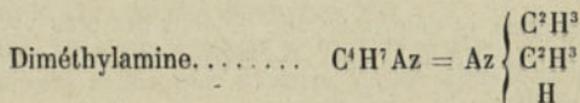
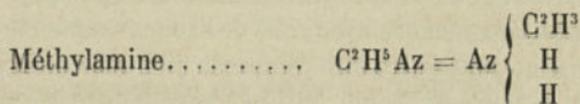
## MÉTHYLAMINE. (Éq. = 31.)

§ 929. On obtient cette substance, soit :

1° Par l'action de la potasse sur le cyanate ou sur le cyanurate de méthyle ;

2° Par l'action de l'azotate de méthyle sur l'ammoniaque ;

3° Par l'hydrogénation de l'acide cyanhydrique ;

4° Enfin en faisant réagir dans des tubes scellés un mélange d'iodure de méthyle et d'ammoniaque en dissolution alcoolique. Dans ce dernier cas, on donne tout à la fois naissance à de la *méthylamine*, à de la *diméthylamine* et à de la *triméthylamine*, substances dont la composition est exprimée par les formules

Le premier de ces composés est un gaz condensable à quelques degrés au-dessous de zéro. M. Vincent en a constaté l'existence dans certaines variétés d'esprit-de-bois brut. Le deuxième n'a pas été isolé dans un état de pureté absolue. Le troisième est un

liquide très-volatil. On le rencontre en quantité notable dans la saumure de harengs, d'où on peut l'extraire en la distillant avec de la potasse caustique.

### ÉTHYLAMINE. (Éq. = 45.)

§ 930. Ce produit se prépare soit en distillant de l'éther cyanique avec de la potasse, soit en faisant réagir l'éther bromhydrique sur une dissolution alcoolique d'ammoniaque. Dans le premier cas, il se forme de l'éthylamine libre, qu'on recueille dans de l'acide chlorhydrique; la dissolution saline est évaporée à sec et le sel purifié par des cristallisations dans l'alcool. Dans le deuxième cas, l'éthylamine existe en combinaison avec l'acide bromhydrique.

Pour isoler la base à l'état de pureté de l'un ou de l'autre de ces sels, on les distille avec de la potasse solide en faisant arriver les vapeurs dans un petit matras, entouré d'un mélange de glace et de sel.

§ 931. Ainsi préparée, l'éthylamine est un liquide incolore, très-mobile, qui bout à 18°,7 et ne se solidifie pas dans un mélange d'acide carbonique et d'éther. Sa densité est de 0,696 à 8 degrés. La densité de sa vapeur est de 1,57.

Cette matière possède une odeur ammoniacale des plus vives et qu'on tendrait à confondre avec celle de l'ammoniaque elle-même; sa causticité ne peut guère être comparée qu'à celle de la potasse. Elle bleuit le tournesol rougi, sature complètement les acides les plus énergiques, et détermine une douleur des plus vives lorsqu'on la dépose sur la langue, les lèvres ou toute autre partie molle du corps.

Elle s'enflamme par l'approche d'un corps en combustion et brûle avec une flamme jaunâtre.

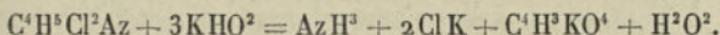
Elle se mêle en toute proportion à l'eau, en s'échauffant notablement. L'ébullition la chasse en totalité.

La dissolution d'éthylamine se comporte, à l'égard des sels métalliques, à la manière de l'ammoniaque. La seule différence consiste en ce qu'elle jouit, contrairement à cet alcali, de la propriété de dissoudre l'alumine en quantité considérable.

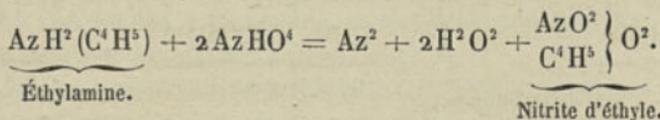
L'énergie basique de l'éthylamine paraît supérieure à celle de l'ammoniaque; ce qu'il y a de certain, c'est qu'elle chasse cette base de ses combinaisons salines.

Lorsqu'on fait passer sa vapeur à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, elle se décompose en donnant de l'acide cyanhydrique, de l'ammoniaque, de l'hydrogène et des gaz carbonés.

Le chlore et le brome agissent immédiatement sur l'éthylamine en donnant naissance à des chlorhydrates ou des bromhydrates d'éthylamine, qui se dissolvent dans l'eau, tandis qu'il se précipite des produits huileux qui ne diffèrent de l'éthylamine qu'en ce que 2 équivalents d'hydrogène s'y trouvent remplacés par 2 équivalents de chlore ou de brome. Ces composés se détruisent au contact de la potasse caustique, en formant de l'ammoniaque, de l'acétate de potasse et du chlorure ou du bromure de potassium. Cette réaction s'explique au moyen de l'équation



L'acide nitreux décompose l'éthylamine en donnant naissance à de l'eau et à de l'azote; il se forme en même temps du nitrite d'éthyle. C'est ce qu'exprime l'équation



L'acide cyanique et son éther la transforment, le premier en *éthylurée* et le second en *diéthylurée*.

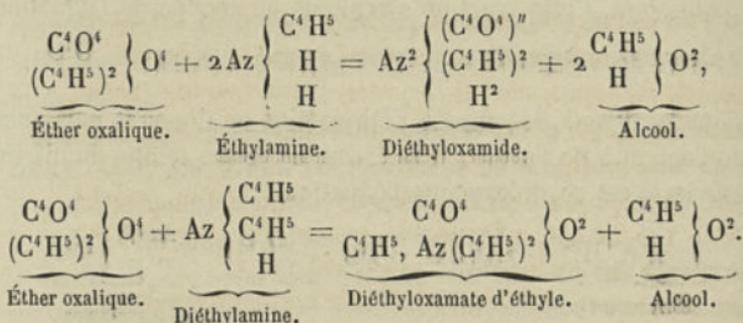
§ 931. On peut se procurer de grandes quantités d'éthylamine en utilisant le chlorure d'éthyle, qu'on obtient en proportions assez considérables, comme produit accessoire, dans la fabrication du chloral. Il suffit, en effet, de faire agir ce composé sur des solutions alcooliques d'ammoniaque dans des autoclaves pour atteindre ce résultat; mais dans ce cas, de même que lorsqu'on fait intervenir l'iodure d'éthyle, il se forme une certaine quantité des bases secondaire et tertiaire, de telle sorte qu'en réalité on n'a qu'un mélange, d'où la séparation des bases par des distillations fractionnées serait impraticable. On y parvient, au

contraire, très-facilement, au moyen d'une méthode fort simple due à M. Hofmann, qui consiste à traiter le mélange par l'éther oxalique.

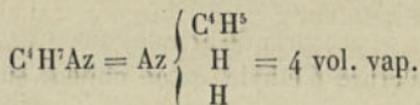
En effet, l'éthylamine et la diéthylamine agissent seules et donnent: la première, de la *diéthylloxamide*, qui cristallise très-bien et qu'on peut séparer avec facilité; la seconde, du *diéthylloxamate d'éthyle*, substance huileuse qui reste mélangée à la triéthylamine. En chauffant au bain-marie le mélange de ces deux substances, la triéthylamine distille seule, la seconde restant pour résidu. Il suffit de la distiller alors sur de la potasse pour obtenir la diéthylamine à l'état de pureté parfaite.

En soumettant au même traitement la diéthylloxamide, on aurait de l'éthylamine pure.

La formation des deux produits précédents peut s'expliquer au moyen des équations



La composition de l'éthylamine est exprimée par la formule



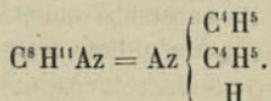
DIÉTHYLAMINE. (Éq. = 73.)

§ 932. Ce composé se produit par l'action réciproque de l'éthylamine et du bromure d'éthyle. Ces deux corps agissent plus rapidement l'un sur l'autre que le bromure d'éthyle et l'ammoniaque. La liqueur laisse déposer assez rapidement des cristaux

aculaires de bromhydrate de diéthylamine, dont on peut séparer la base en distillant ce sel avec de la potasse.

On obtient de la sorte un liquide limpide très-volatil, inflammable, soluble en toute proportion dans l'eau et présentant une réaction alcaline fort énergique. Ce liquide bout à 57 degrés, et donne, par son union avec l'acide chlorhydrique, un sel cristallisable; ce dernier forme avec le bichlorure de platine un composé qui cristallise en grains d'un rouge orangé.

La composition de ce produit est représentée par la formule

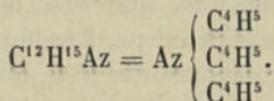


TRIÉTHYLAMINE. (Éq. = 101.)

§ 933. Si l'on mélange le produit précédent avec du bromure d'éthyle, qu'on l'introduise dans un tube scellé à la lampe et qu'on le chauffe au bain-marie, il se prend bientôt en une masse de cristaux fibreux, qui constituent le bromhydrate d'une nouvelle base. Ce sel, soumis à la distillation avec un excès de potasse, laisse dégager un liquide incolore, très-alcalin, volatil au-dessous de 100 degrés, inflammable, encore très-soluble dans l'eau, mais moins que les produits précédents.

Cette base forme avec les acides des sels très-nettement cristallisés. Lorsqu'on mêle des dissolutions de chlorhydrate de triéthylamine et de bichlorure de platine et qu'on abandonne le mélange à l'évaporation spontanée, il se sépare de magnifiques rhombes d'un bel orangé, présentant une grande ressemblance avec le bichromate de potasse.

La composition de la triéthylamine est représentée par la formule

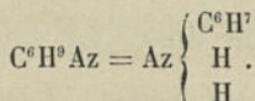


La meilleure méthode pour obtenir la triéthylamine pure consiste à distiller l'hydrate de tétréthylammonium, dont nous parlerons plus loin.

## PROPYLAMINE. (Éq. = 59.)

§ 934. Cet alcali paraît prendre naissance, suivant M. Wertheim, lorsqu'on chauffe à 220 degrés environ un mélange de potasse caustique et de narcotine. M. Anderson a signalé, de son côté, la production de cet alcali dans la distillation d'un mélange de codéine et de chaux potassée. Cette base existe très-probablement dans l'huile animale de Dippel.

Les propriétés de cette substance ont été peu étudiées. C'est une huile limpide, incolore, douée d'une forte odeur ammoniacale, saturant les acides les plus énergiques, et dont la composition est représentée par la formule



Cet alcali s'obtiendrait à l'état de pureté, soit en faisant agir la potasse hydratée sur le cyanate de propyle, soit par l'action réciproque de l'iodure de propyle et de l'ammoniaque.

On en a préconisé l'emploi dans ces derniers temps pour le traitement curatif de la goutte et du rhumatisme.

## BUTYLAMINE. (Éq. = 73.)

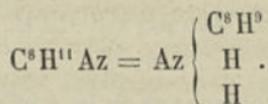
§ 935. Cet alcaloïde se rencontre, suivant M. Anderson, dans la partie la plus volatile de l'huile provenant de la distillation des os. On l'obtient parfaitement pur en faisant agir la potasse caustique sur l'éther butylcyanique.

A l'état de pureté, la butylamine est un liquide incolore, limpide comme l'éther, plus léger que l'eau, et doué d'un pouvoir réfringent considérable. Son odeur, très-piquante, rappelle celle de l'ammoniaque; néanmoins elle s'en distingue en ce que, lorsqu'elle est délayée dans beaucoup d'air, elle présente celle des pommes pourries. Sa saveur est âcre. Elle bout vers 80 degrés.

Elle ramène immédiatement au bleu la teinture de tournesol

rougie, et sature les acides les plus énergiques en développant beaucoup de chaleur. Elle se dissout en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther, et forme des sels très-bien définis qui cristallisent en général fort bien.

Sa composition est exprimée par la formule



AMYLAMINE. (Éq. = 87.)

§ 936. Cet alcali s'obtient, soit par l'action de la potasse caustique sur le cyanate d'amyle ou l'amylurée, soit par l'action de l'iodure d'amyle sur l'ammoniaque.

C'est un liquide huileux, léger, incolore, parfaitement limpide. Son odeur rappelle tout à la fois celle de l'ammoniaque et des éthers amyliques. Elle est très-caustique. Sa densité est de 0,750 à 18 degrés. Elle bout à 95 degrés. Elle brûle avec une flamme éclairante et livide sur les bords. L'eau, l'alcool et l'éther la dissolvent en toutes proportions. Elle forme avec les acides des sels qui cristallisent très-bien.

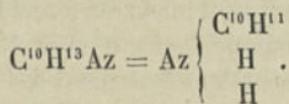
La *diamylamine* est une huile légère, peu soluble dans l'eau, mais assez toutefois pour lui communiquer une réaction alcaline. Elle possède une odeur aromatique et légèrement ammoniacale. Sa saveur est fort âcre ; elle bout à 170 degrés.

Les sels formés par cette base cristallisent très-aisément.

La *triamylamine* est une huile complètement insoluble dans l'eau et qui bout à 257 degrés.

Les sels de cette base cristallisent avec facilité.

Sa composition est exprimée par la formule



§ 937. En faisant agir l'iodure de capryle sur une dissolution alcoolique d'ammoniaque, j'ai pareillement constaté la production

d'une huile basique, bouillant à 180 degrés, dont les propriétés sont entièrement analogues à celles des produits précédents et à laquelle j'ai donné le nom de *caprylamine*.

## DEUXIÈME GROUPE.

### Alcaloïdes se rattachant à la série aromatique.

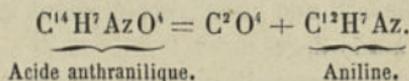
(Alcalis de la forme :  $C^{2m} H^{2m-5} Az.$ )

(Correspondant aux alcools :  $C^{2m} H^{2m-6} O^2.$ )

### ANILINE OU PHÉNYLAMINE. (Éq. = 93.)

§ 938. Le représentant le plus important des alcaloïdes de la série aromatique et le seul que nous étudierons avec quelques détails, en raison des applications considérables dont il est devenu l'objet, l'*aniline* peut s'obtenir par des procédés très-variés.

Les deux méthodes qui permettent d'opérer le plus commodément sa préparation consistent, l'une à dissoudre de l'indigo bleu dans une lessive concentrée de potasse bouillante, à dessécher la matière saline, puis à la soumettre à la distillation sèche. Il se forme d'abord dans cette réaction de l'acide anthranilique, qui, par une réaction ultérieure, se dédouble en aniline et acide carbonique, ainsi que l'exprime l'équation suivante :



L'autre méthode consiste à faire agir sur la nitrobenzine l'acide sulfhydrique, ou, ce qui vaut mieux encore, ainsi que l'a conseillé récemment M. Béchamp, de l'acétate de protoxyde de fer. L'huile de goudron de houille contient également de l'aniline toute formée qu'on peut en extraire à l'aide de procédés simples.

Elle prend également naissance dans la préparation de l'azobenzide et de l'azoxybenzide, ainsi que nous l'avons vu § 413.

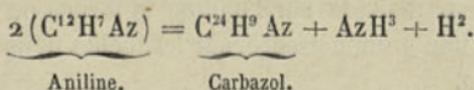
§ 939. L'aniline est un liquide incolore, réfractant fortement la lumière. Elle se colore rapidement en jaune, puis en brun, et finit par se transformer en une matière résinoïde. Son odeur est forte et aromatique, sa saveur âcre et brûlante. Peu soluble dans l'eau, à laquelle elle communique une réaction alcaline très-faible, elle se dissout en toute proportion dans l'alcool, dans l'éther, l'éther acétique, l'acétone et la benzine. Elle bout à 182 degrés. Sa densité est de 1,028. La densité de sa vapeur est de 3,019.

Elle est éminemment toxique. Son action, analogue à celle des narcotiques puissants, se porte principalement sur le système nerveux. Les caractères distinctifs de l'empoisonnement par l'aniline sont la dilatation de la pupille, l'insensibilité de la peau, le froid des extrémités, enfin la coloration violette des lèvres, des gencives, de la conjonctive et des ongles.

L'aniline se combine facilement avec tous les acides et forme des composés cristallisables.

Lorsqu'on fait passer des vapeurs d'aniline à travers un tube chauffé au rouge, elle se décompose; du charbon se dépose sur ses parois, il se dégage de l'ammoniaque et du cyanhydrate d'ammoniaque, tandis qu'il se condense, dans un récipient adapté au tube, un liquide brun renfermant, d'après M. Hofmann, de la benzine, du benzonitrile, une substance neutre, ainsi qu'une base bouillant à une très-haute température.

D'après M. Græbe, il se produirait en outre, dans cette réaction, une petite quantité de *carbazol*, ainsi que l'exprime l'équation



Une solution de sulfate d'aniline placée dans une capsule de platine, qu'on met en contact avec le pôle positif d'une pile, prend, lorsqu'on y plonge le pôle négatif, une coloration bleue qui passe au violet, puis au rouge.

Chauffée avec 20 parties d'une solution aqueuse d'acide iodhydrique, à la température de 275 degrés, elle se transforme en ammoniaque et benzine, ainsi que nous l'avons vu § 106. Un

grand excès d'acide iodhydrique la transforme à cette température en hydrure d'hexyle.

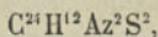
Une solution d'hypochlorite alcalin colore l'aniline en bleu violacé; cette couleur passe rapidement au rouge sale, surtout en présence des acides.

Cette réaction, d'une extrême sensibilité, permet de reconnaître de très-faibles quantités d'aniline. La présence des sels ammoniacaux empêche la réaction.

L'acide chromique en solution aqueuse détermine dans une solution d'aniline un précipité vert, bleu ou noir, suivant l'état de concentration de la liqueur.

Le chlore et le brome agissent vivement sur l'aniline et transforment cette substance en des produits de substitution cristallisables, résultant de la substitution de 3 équivalents de chlore ou de brome à 3 équivalents d'hydrogène et qui ne jouissent plus de propriétés basiques.

Le soufre se dissout dans l'aniline bouillante avec dégagement d'acide sulfhydrique et formation de divers produits sulfurés, dont l'un, la *thianiline*



à été étudié avec beaucoup de soin par MM. Merz et Weith.

Un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse transforme à chaud l'aniline en une résine d'où l'alcool bouillant extrait du phénol trichloré et de la quinone perchlorée.

Certains sels, dont les acides sont facilement réductibles, déterminent par leur réaction sur l'aniline la formation de matières colorantes, d'une grande beauté, sur lesquelles nous reviendrons tout à l'heure.

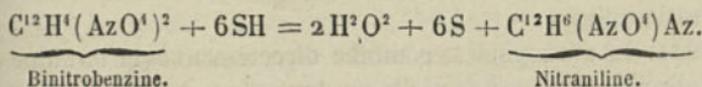
Un grand nombre de substances oxygénantes fournissent aussi, suivant M. Perkin, par leur contact avec l'aniline, une substance violette qu'on emploie pareillement en teinture.

§ 940. Lorsqu'on distille avec de la potasse caustique des isatines chlorées ou bromées, produits qui résultent de l'action du chlore sur l'indigo en présence de l'eau, on obtient des produits basiques qui ne diffèrent de l'aniline normale que par la substitution de 1 ou 2 équivalents de chlore, de 1 ou 2 équivalents de

brome à 1 ou 2 équivalents d'hydrogène. Ces composés, qui jouissent encore de propriétés basiques, mais bien plus faibles que celles de l'aniline, sont désignés sous les noms de

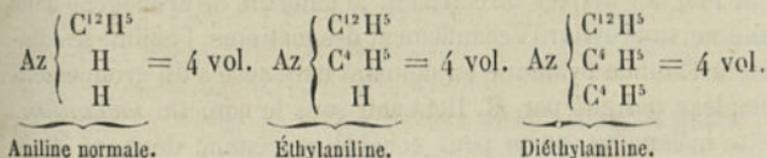
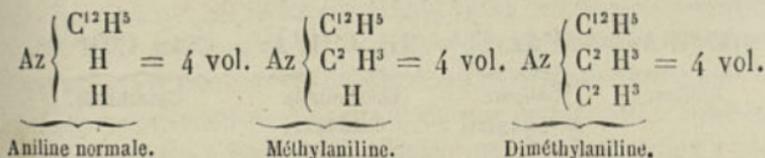
Chloraniline . . . . .	$C^{12}H^6Cl Az,$
Bichloraniline . . . . .	$C^{12}H^5Cl^2 Az,$
Bromaniline . . . . .	$C^{12}H^6Br Az,$
Bibromaniline . . . . .	$C^{12}H^5Br^2 Az.$

En traitant la binitrobenzine par le sulfhydrate d'ammoniaque, on obtient une belle matière cristallisée, douée de propriétés basiques, ne différant de l'aniline que par la substitution de 1 molécule de vapeur nitreuse à 1 molécule d'hydrogène, et que pour cette raison on désigne sous le nom de *nitraniline*. La formation de ce produit s'explique au moyen de l'équation



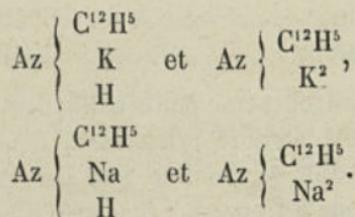
Les iodures de méthyle, d'éthyle et d'amyle attaquent l'aniline à l'aide de la chaleur et donnent naissance à des composés qui ne diffèrent de cette base que par la substitution de 1 équivalent de méthyle, d'éthyle ou d'amyle à 1 équivalent d'hydrogène. Ces dernières bases, traitées à leur tour par les iodures de méthyle, d'éthyle ou d'amyle, donnent naissance à de nouveaux produits, qui n'en diffèrent qu'en ce qu'ils ont, comme eux, échangé une nouvelle molécule d'hydrogène contre les radicaux méthyle, éthyle ou amyle.

Ces dérivés peuvent se représenter de la manière suivante :



On connaît pareillement une *phénylaniline* et une *diphénylaniline* dont nous parlerons plus loin.

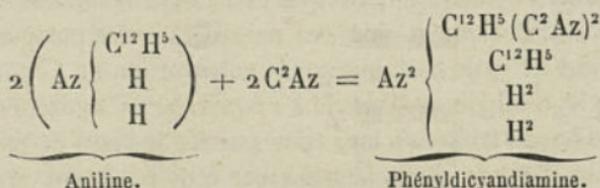
Le potassium et le sodium se dissolvent dans l'aniline, le second à 200 degrés seulement, avec émission d'hydrogène, en donnant naissance à des anilines métalliques



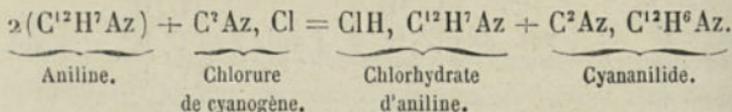
Les aldéhydes (acétique, valérique, benzoïque, etc.) réagissent sur l'aniline et donnent naissance à des diamines avec séparation d'eau.

§ 941. Le cyanogène se combine directement avec l'aniline en produisant une base à laquelle on donne le nom de *cyananiline*,

On a

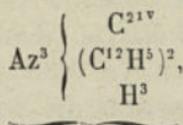


Le chlorure de cyanogène, en agissant sur une dissolution refroidie d'aniline dans l'éther anhydre, donne du chlorhydrate d'aniline et de la cyananilide, ainsi que nous l'avons observé M. Cloëz et moi; c'est ce qu'exprime l'équation



Si l'on fait arriver directement le chlorure de cyanogène dans l'aniline, sans éviter l'échauffement des matières, l'aniline se combine à l'anilide cyanique en donnant naissance à un groupement complexe désigné par M. Hofmann sous le nom de *mélaniline*. Cette mélaniline, qu'on peut considérer comme dérivant de la

*guanidine*, dans laquelle on aurait remplacé 2 équivalents d'hydrogène par 2 équivalents de phényle et dont, par suite, la composition doit être représentée par la formule



Mélaniline ou diphénylguanidine.

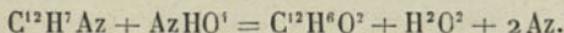
se transforme, sous l'influence des réactifs, en de nombreux dérivés qui ont été étudiés avec le plus grand soin par M. Hofmann, et que nous ne saurions énumérer, en raison du peu de développement qu'il nous est permis de consacrer à ces matières.

Le bromure de cyanogène se comporte à l'égard de l'aniline de la même manière que le chlorure.

L'aniline s'unit directement à l'acide cyanique, engendrant, suivant les conditions dans lesquelles s'accomplit l'expérience, soit de la *phénylcarbamide*, soit de la *diphénylcarbamide*.

Chauffée à 160 degrés avec de l'urée, l'aniline donne naissance à de la diphénylurée, dont la formation est accompagnée d'un dégagement d'ammoniaque.

Lorsqu'on ajoute de l'azotite de potasse à la dissolution du chlorhydrate d'aniline, il se dégage beaucoup d'azote, tandis qu'il se sépare des gouttes huileuses solubles dans une lessive de potasse ou de soude, et qui ne sont autres que de l'hydrate de phényle. Cette réaction s'explique au moyen de l'équation



§ 942. L'aniline forme, en réagissant sur les acides anhydres ou sur certains chlorures, des composés qui sont entièrement comparables aux amides : ces derniers, qu'on désigne sous le nom d'*anilides*, peuvent être considérés comme renfermant 1 équivalent d'aniline, plus 1 équivalent d'acide monobasique moins 1 molécule d'eau. Fait-on agir, par exemple, les chlorures d'acétyle ou de benzoïle sur l'aniline, on produit du chlorhydrate d'aniline, et de l'*acétanilide* ou de la *benzanilide*.

L'aniline forme pareillement des acides anilidés qu'on peut

considérer comme renfermant 1 équivalent d'aniline, plus 1 équivalent d'acide bibasique, moins 1 molécule d'eau.

On connaît également des *aniles* qui correspondent aux imides, et qui renferment, semblablement à ces corps, 1 équivalent d'aniline, plus 1 équivalent d'acide bibasique, moins 2 molécules d'eau. On a pu réaliser enfin avec cette base des composés qui correspondent aux amides neutres des acides bibasiques, renfermant 2 équivalents d'aniline, plus 1 équivalent d'acide bibasique, moins 2 molécules d'eau. Quant aux correspondants des nitriles, ils nous sont, à cette heure, encore complètement inconnus.

### *Préparation et applications de l'aniline.*

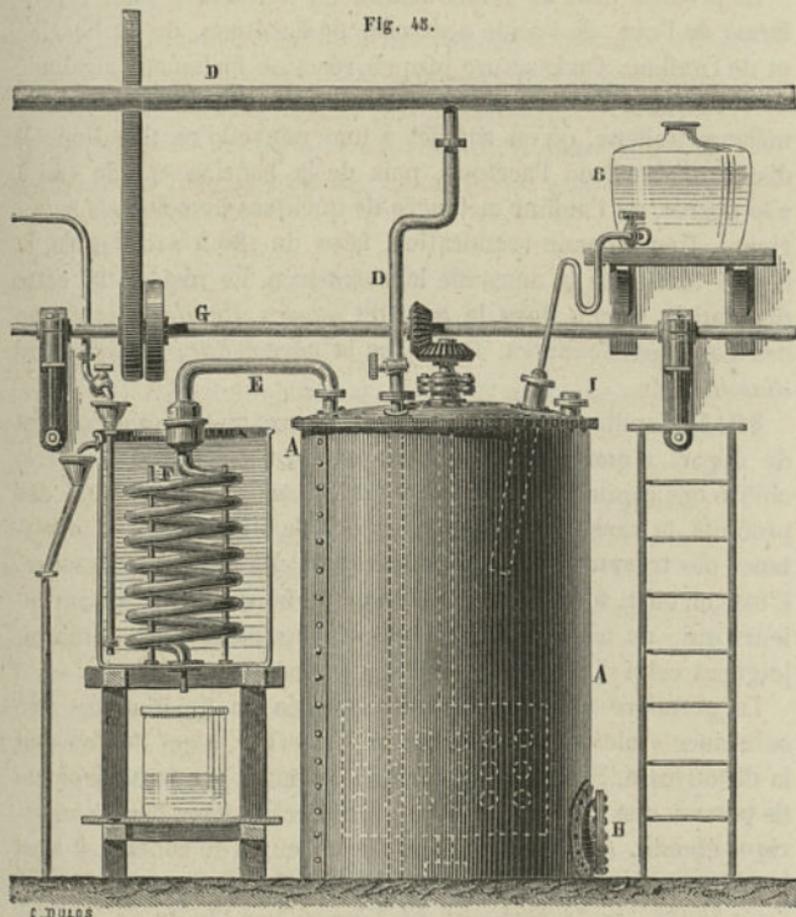
§ 943. Le procédé dont on fait usage aujourd'hui dans les arts pour préparer de grandes quantités d'aniline est celui de Béchamp.

Dans de vastes cylindres en fonte, d'une contenance de 1 mètre cube environ et disposés verticalement (*fig. 45*), on introduit par l'ouverture supérieure 10 kilogrammes d'acide acétique à 8 degrés, étendu d'au moins six fois son poids d'eau, puis l'on ajoute à cet acide faible 30 kilogrammes de fonte pulvérisée et 125 kilogrammes de nitrobenzine, en mêlant intimement les matières mises en présence à l'aide d'un agitateur disposé dans l'axe du cylindre et descendant jusqu'au fond, que met en mouvement une machine à vapeur. Une réaction très-vive se manifeste avec élévation notable de température et dégagement de vapeurs. A partir de ce moment, on ajoute de nouvelles quantités de fonte, jusqu'à ce que l'on en ait employé en tout 180 kilogrammes, en ayant soin de faire fonctionner l'agitateur pendant toute la durée de l'opération et même jusqu'à deux heures environ après l'addition des dernières portions de fonte.

La transformation de la nitrobenzine en aniline est accompagnée d'une assez forte élévation de température, qui détermine une vive distillation. Les produits condensés dans le réfrigérant, qui consistent principalement en une eau acide et nitrobenzine avec des traces de benzine, sont remis dans l'appareil toutes les demi-heures.

Lorsque la réduction, qui exige plusieurs jours, est terminée, le mélange s'est transformé en une masse d'un brun rougeâtre, qui renferme particulièrement du sesquioxyde de fer hydraté, de l'aniline et du fer inattaqué. On neutralise alors ce mélange

Fig. 48.



par la chaux ou la soude, et l'on procède à la distillation. On se sert, à cet effet, de grands cylindres de fonte disposés verticalement, qui communiquent par un tube adapté à la partie supérieure avec un serpentin disposé dans une caisse où l'on fait arriver un courant continu d'eau froide.

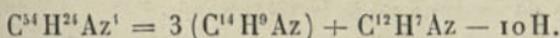
Cette distillation peut s'effectuer soit à la vapeur, soit à feu nu ; ce dernier mode est plus économique et fournit en outre un produit à la fois plus abondant et d'une qualité préférable pour la fabrication de la rosaniline.

Le produit brut de la distillation est loin d'être pur. Il renferme de l'eau, de l'acide acétique, de l'acétone, de la benzine et de l'aniline. On le sature jusqu'à réaction fortement alcaline ; de cette façon l'eau se sépare entièrement. On décante alors le mélange huileux, qu'on soumet à une nouvelle rectification. Il distille d'abord de l'acétone, puis de la benzine et, de 180 à 230 degrés, de l'aniline mélangée de quelques homologues supérieurs. Une seconde rectification, faite de 180 à 210 degrés, la donne telle que la demande le commerce. Le résidu de cette distillation, connu sous le nom de *queues d'aniline*, renferme des bases particulières, telles que la *paraxyline*, la *phénylène diamine*, etc.

§ 944. L'aniline est devenue, depuis quinze ou seize ans, le point de départ d'une industrie remarquable, non-seulement par le chiffre des capitaux qui y sont engagés, mais par la beauté des produits, la variété des recherches qu'elle a amenées et l'importance des travaux scientifiques auxquels elle a donné naissance. C'est, en effet, à l'aide de l'aniline qu'on fabrique ces belles couleurs qui, au mérite d'une pureté et d'un éclat incomparables, joignent celui d'un bon marché remarquable.

La première matière colorante dérivée de l'aniline est une substance violette que fit breveter M. Perkin, à qui l'on en doit la découverte. Son procédé consiste à traiter par le bichromate de potasse une solution d'aniline commerciale dans l'acide sulfurique étendu. Au bout de dix ou douze heures de contact, il s'est formé un abondant précipité noir. Après de nombreux lavages à l'eau froide, on le sèche et on l'épuise par l'huile de naphte, qui enlève des matières résineuses. Le résidu est traité par l'alcool, qui dissout le violet. L'évaporation de la solution alcoolique laisse ce dernier dans un assez grand état de pureté. On a fait breveter différents procédés pour la fabrication du violet ; mais le meilleur est celui au bichromate de potasse (Perkin). Le violet de Perkin, désigné sous le nom de *mauveine*, présente

une composition qu'on peut exprimer par la formule



En faisant agir l'aldéhyde sur ce violet, on le transforme en un gris très-pur.

On connaît un autre violet d'une nuance très-riche, désigné sous le nom de *violet de méthylaniline* ou *violet de Paris*, dont on doit la découverte à MM. Poirrier et Bardy.

Le meilleur moyen de transformer la méthylaniline en ce violet consiste à chauffer au bain-marie, dans des vases de fonte émaillée, un mélange de

100 parties de méthylaniline,  
80 parties de chlorate de potasse,  
20 parties d'iode.

La réaction se fait graduellement; au bout de quelques jours elle est complète. On ne connaît pas ce produit à l'état cristallisé. Il se présente sous la forme de masses d'un très-bel aspect vert doré qui constitue le produit commercial. Pour l'employer, on dissout le produit purifié dans l'acide sulfurique, acétique ou chlorhydrique. C'est dans ce bain qu'on trempe les étoffes.

§ 945. En faisant agir de l'acide arsénique sur des échantillons d'aniline bouillant de 183 à 188 degrés, MM. Girard et de Laire ont obtenu de leur côté deux belles substances violettes, la *violaniline* et la *mauvaniline*, ainsi qu'une substance jaune, la *chrysotoluidine*.

La composition de ces produits est représentée par les formules suivantes :

Violaniline. . . . .	{	$C^{36}H^{15}Az^3$ , dérivée de 3 atomes d'aniline — 6H.
Mauvaniline. . . . .	{	$C^{38}H^{17}Az^3$ , dérivée de 2 atomes d'aniline et 1 de toluidine — 6H.
Rosaniline. . . . .	{	$C^{40}H^{19}Az^3$ , dérivée de 2 atomes de toluidine et de 1 d'aniline — 6H.
Chrysotoluidine.	{	$C^{40}H^{21}Az^3$ , dérivée de 3 atomes de toluidine — 6H.

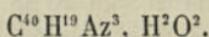
qui présentent, comme on le voit, une relation des plus simples avec celle de l'aniline et de la toluidine.

§ 946. *Rouges d'aniline. Aniline rouge, fuchsine, roséine, magenta, azaléine, solférino.*

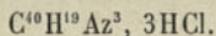
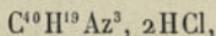
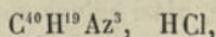
Cette belle couleur s'obtient en faisant agir sur l'aniline, soit le bichlorure d'étain, le chlorure de carbone  $C^2Cl^4$ , le chlorure de mercure  $HgCl$ , ou l'acide arsénique. Le procédé le plus généralement employé est celui à l'acide arsénique. Nous ne décrivons pas ici le mode de préparation de cette substance : nous nous bornerons à en faire connaître les propriétés et la composition.

La *rosaniline* pure est peu soluble dans l'eau, soluble en rouge dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Elle est insoluble dans les huiles grasses neutres et soluble dans les acides gras (ce qui permet de reconnaître si une huile renferme de l'acide libre). Chauffée à 130 degrés, elle perd toute son eau d'interposition; chauffée plus fortement, elle se décompose en dégageant de l'aniline, ainsi qu'une autre base qui cristallise en magnifiques feuillets.

Les cristaux de rosaniline constituent un hydrate dont la composition est représentée par la formule



Cette base peut former trois classes de sels; on connaît les trois chlorhydrates



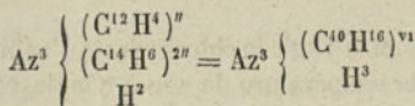
Ces sels cristallisent tous très-bien. L'acétate se sépare sous la forme de magnifiques cristaux octaédriques solubles dans l'eau et l'alcool. Le sulfate et l'oxalate se présentent également sous la forme de beaux cristaux peu solubles dans l'eau.

Sous l'influence des corps réducteurs, la rosaniline fixe 2 équivalents d'hydrogène et se transforme en une nouvelle base incolore, la *leucaniline*, représentée par la formule

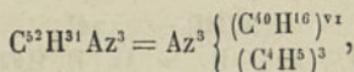
Traitée par divers produits d'oxydation, elle régénère la rosaniline.

En traitant une solution aqueuse de chlorhydrate de rosaniline par du zinc métallique en poudre fine, on obtient une matière jaune qui, par oxydation, donne naissance à une substance d'une belle nuance marron.

La constitution de la rosaniline, déterminée par les recherches de M. Hofmann, peut être exprimée de la manière suivante :



En faisant agir l'iodure d'éthyle sur la rosaniline à 100 degrés en vase clos, M. Hofmann s'est procuré une très-belle matière colorante violette dont la composition, représentée par la formule



démontre que c'est de la rosaniline triéthylée.

MM. Girard et de Laire, en faisant agir, d'autre part, sur la rosaniline l'aniline en proportion croissante, ont obtenu trois substances distinctes dont la couleur varie du violet au bleu, par suite de la substitution de 1, de 2 ou de 3 équivalents de phényle aux 3 équivalents d'hydrogène disponibles de la rosaniline. La composition de ces produits, désignés par ces chimistes sous les noms de *violet impérial rouge*, *violet impérial bleu* et *bleu de Lyon*, est représentée par les formules suivantes :

Violet impérial rouge.....  $\text{C}^{40}\text{H}^{18}(\text{C}^{12}\text{H}^5)\text{Az}^3$ ,

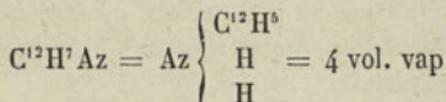
Violet impérial bleu.....  $\text{C}^{40}\text{H}^{17}(\text{C}^{12}\text{H}^5)^2\text{Az}^3$ ,

Bleu de Lyon.....  $\text{C}^{40}\text{H}^{16}(\text{C}^{12}\text{H}^5)^3\text{Az}^3$ .

Le cadre très-restreint de cet Ouvrage ne nous permet pas d'insister davantage sur ces intéressants produits, dont je n'ai pu vous signaler que le mode de formation, pas plus que de vous faire connaître d'autres matières colorantes dérivées de l'aniline. Les personnes qui désireraient avoir de plus amples renseigne-

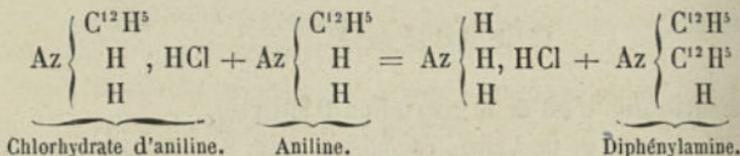
ments sur ces composés pourront consulter avec profit le *Dictionnaire de Chimie* de M. Wurtz.

La composition de l'aniline est représentée par la formule



## DIPHÉNYLAMINE.

§ 947. Lorsqu'on fait agir le chlorhydrate d'aniline sur l'aniline en vase clos, à la température de 220 à 250 degrés, pendant un certain nombre d'heures, on observe un dégagement d'ammoniaque dont la formation est accompagnée de celle d'une base secondaire qui n'est autre que la diphénylamine, résultat qu'il est facile d'expliquer au moyen de l'équation



§ 948. A l'état de pureté la diphénylamine se présente sous la forme de cristaux blancs qui fondent à 45 degrés et distillent vers 310 degrés. Son odeur rappelle celle de la rose. Sa saveur est aromatique et brûlante. Elle détermine l'éternument et produit une cuisson plus ou moins vive lorsqu'on l'applique sur la peau. Ses vapeurs excitent la toux. Ses propriétés toxiques sont beaucoup plus faibles que celles de l'aniline. Elle se décompose, comme cette dernière, au contact des parois d'un tube de porcelaine chauffé au rouge, en hydrogène et *carbazol*.

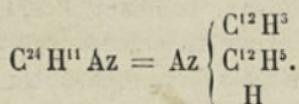
Plusieurs substances oxydantes donnent, par leur contact avec la diphénylamine, des matières colorantes violettes et bleues dont l'industrie tire parti.

La diphénylamine se dissout dans les acides avec lesquels elle forme des sels très-instables que l'eau décompose.

La puissance basique de la diphénylamine est très-notablement inférieure à celle de l'aniline. Nous verrons tout à l'heure

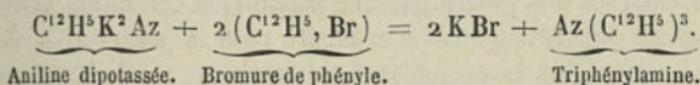
qu'elle a complètement disparu dans la triphénylamine, contrairement à ce qu'on observe pour les dérivés ammoniacaux de la série grasse, chez lesquels le pouvoir alcalin va croissant avec le progrès de la substitution, résultat qui s'accuse encore bien davantage dans les bases phosphorées. Ainsi, tandis que l'introduction du méthyle ou de ses homologues accroît le pouvoir alcalin du dérivé de l'ammoniaque, celle du phényle ou de ses homologues affaiblit le pouvoir alcalin qui, à peine accusé dans la base imidogénée, disparaît d'une manière complète dans la base nitylée.

La composition de la diphénylamine est représentée par la formule



## TRIPHÉNYLAMINE.

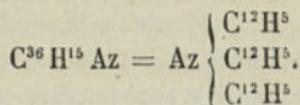
§ 949. Cette substance, qui est un des plus beaux produits de la Chimie, s'obtient en faisant agir à chaud le bromure de phényle (benzine monobromée) sur l'aniline en présence du potassium. Il se forme tout d'abord une aniline dipotassée sur laquelle le bromure agit ultérieurement. On aurait alors



Cette substance cristallise en tables volumineuses. Insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, elle se dissout en plus forte proportion dans la ligroïne. Elle est parfaitement neutre; elle fond entre 126 et 127 degrés et distille à une température supérieure à celle de l'ébullition du mercure.

Soumise à l'action de divers réactifs, elle donne naissance à des matières colorantes bleues ou vertes.

La composition de la triphénylamine est représentée par la formule



## MÉTHYLDIPHÉNYLAMINE.

§ 950. Cette substance, qui ne diffère de la précédente qu'en ce que 1 équivalent de méthyle y remplace 1 équivalent de phényle, peut s'obtenir, soit en faisant agir l'iodure de méthyle sur la diphénylamine à une température inférieure à 100 degrés, soit en faisant agir le chlorhydrate d'aniline sur la méthylaniline à une température voisine de 300 degrés, soit enfin par l'action de l'alcool méthylique sur le chlorhydrate de diphénylamine à 250 degrés.

C'est un liquide huileux, bouillant à 290 degrés. Conformément à ce que nous avons dit précédemment, elle possède une alcalinité supérieure à celle de la diphénylamine, la substitution du méthyle au dernier équivalent d'hydrogène de cette substance relevant, ainsi qu'on devait s'y attendre, le pouvoir alcalin du produit. Ainsi, non-seulement la diphénylamine méthylée jouit d'une plus grande alcalinité que la diphénylamine phénylée, qui est neutre, mais son pouvoir alcalin est supérieur à celui de la diphénylamine elle-même.

Sous l'influence des corps oxydants ou déshydrogénants, elle engendre, suivant M. Bardy, un alcaloïde nouveau plus condensé, dont les sels présentent une magnifique coloration bleue.

Tous les agents employés d'ordinaire pour la préparation des couleurs d'aniline (sesquichlorure de carbone, acide oxalique, acide arsénique, iode, chlorures et nitrates métalliques, etc.) produisent ce résultat.

La réaction la plus nette se produit avec le nitrate de cuivre.

A cet effet on pulvérise le sel avec une grande proportion de sable siliceux, puis on y ajoute la méthyldiphénylamine. Le mélange, chauffé pendant vingt-quatre heures à 100 degrés, prend un bel aspect mordoré. Quand la réaction est terminée, on traite le produit par un hydrocarbure qui enlève la méthyldiphénylamine non transformée, puis on dissout le bleu dans l'alcool bouillant auquel on ajoute de la soude; la solution passe immédiatement au rouge par suite de la mise en liberté de la base.

La solution alcoolique de la base purifiée, qui est rouge, addi-

tionnée d'acide chlorhydrique, laisse déposer, à l'état cristallin, le chlorhydrate, qui est d'un bleu magnifique.

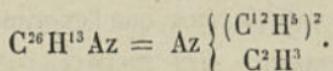
C'est une poudre bronzée qui prend la couleur de l'or par le frottement; elle se dissout dans l'alcool et peut servir à teindre directement.

Ce bleu, chauffé avec 4 fois son poids d'acide sulfurique concentré, donne un acide sulfoconjugué dont les sels, solubles dans l'eau pure, permettent de teindre la soie et la laine sans l'intervention d'aucun mordant.

L'acide oxalique desséché, chauffé un peu au-dessus de 100 degrés avec la méthylidiphénylamine, fournit également la couleur bleue.

On peut facilement reconnaître la méthylidiphénylamine en promenant quelques gouttes de cette substance au fond d'une capsule de porcelaine et y ajoutant un peu d'acide nitrique de concentration moyenne; il se produit immédiatement une substance qui colore en rouge de grandes masses d'eau.

La composition de la méthylidiphénylamine est représentée par la formule



TOLUIDINE. (Éq. = 107.)

§ 951. Cet alcali, dont on doit la découverte à MM. Hofmann et Muspratt, s'obtient à la manière de l'aniline, par la réduction du nitrotoluène, soit au moyen de l'acide sulfhydrique, soit à l'aide de l'acétate de protoxyde de fer.

On peut également lui donner naissance, suivant M. Chautard, en distillant avec de la potasse la résine azotée qu'on obtient en faisant agir l'acide azotique sur l'essence de térébenthine.

A l'état de pureté, la toluidine se dépose, par l'évaporation spontanée d'une dissolution alcoolique, sous la forme de larges feuilletés. Presque insoluble dans l'eau froide, elle se dissout d'une manière sensible dans l'eau bouillante.

L'alcool, l'esprit-de-bois, l'éther, les huiles grasses et volatiles la dissolvent en forte proportion. Son odeur aromatique et

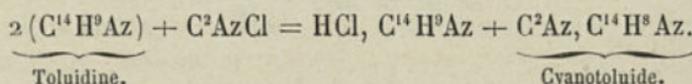
vineuse rappelle celle de l'aniline. Elle fond à 40 degrés et bout à 198 degrés.

Le chlorure de chaux ne lui communique qu'une teinte rougeâtre et non cette belle coloration violette qu'il donne avec l'aniline. L'acide nitrique la colore en rouge foncé; placée dans les mêmes circonstances, l'aniline prend une couleur indigo. Par une ébullition prolongée, la liqueur se décolore et laisse déposer une substance jaune qui ressemble beaucoup à l'acide picrique.

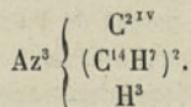
Le brome l'attaque vivement; chauffe-t-on le produit de la réaction dans un petit tube de verre, il se sublime des aiguilles blanches d'un corps neutre qui très-probablement est la *toluidine tribromée*.

La toluidine s'unit aisément aux acides et les sature. Sa solution alcoolique se prend avec la plupart d'entre eux en masses cristallines qu'on n'a besoin que de soumettre à de nouvelles cristallisations pour obtenir des sels parfaitement purs.

La toluidine se combine au cyanogène et forme une substance alcaline semblable à la cyananiline. Le chlorure de cyanogène, agissant sur une dissolution étherée de toluidine refroidie, la transforme en *cyanotoluide*, ainsi que l'exprime l'équation

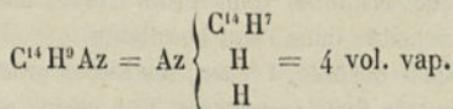


En faisant arriver directement le gaz dans la toluidine sans éviter l'échauffement des matières, on obtient un homologue de la mélaniline, qui n'est autre que la *guanidine ditolylée*



Les iodures d'éthyle et de méthyle se comportent avec elle comme avec l'aniline et donnent naissance à des produits correspondants.

Sa composition est représentée par la formule



§ 952. Le produit de la réduction du nitrotoluène brut est un mélange de deux alcaloïdes isomères, l'un solide, dont nous venons d'énumérer les principales propriétés; l'autre liquide, qu'on avait rejeté primitivement comme une impureté, serait, d'après les recherches fort intéressantes de M. Rosenstiehl, isomère de la toluidine, et doué comme elle de caractères parfaitement définis. C'est pour indiquer cette isomérisation qu'il l'a désignée sous le nom de *pseudotoluidine*.

Ce résultat n'a rien qui doive surprendre lorsqu'on songe que l'acide nitrique, en réagissant sur du toluène parfaitement pur, donne naissance à deux dérivés nitrés, l'un solide et cristallisable, qui produirait la toluidine cristallisée, tandis que l'autre, qui est liquide, engendrerait la pseudotoluidine.

D'après MM. Beilstein et Kulberg, en traitant l'*acétoluide* par l'acide nitrique, et réduisant par l'acide sulfhydrique le nitrotoluène qui en résulte, il se formerait une troisième toluidine.

§ 953. Quoiqu'il en soit, nous allons résumer aussi brièvement que possible les propriétés de la pseudotoluidine.

C'est un liquide incolore, dont la consistance rappelle celle de l'aniline. Elle réfracte fortement la lumière, mais n'exerce aucune action sur la lumière polarisée. Son odeur spéciale est très-différente de celle de l'aniline et de la toluidine. Son point d'ébullition corrigé est de 202 degrés, lorsqu'elle est parfaitement anhydre. Lorsqu'elle est humide, elle bout entre 194 et 195 degrés.

La densité de la pseudotoluidine est de 1,002 à 16 degrés.

L'alcool, l'éther et les hydrocarbures liquides se mêlent en toute proportion à la pseudotoluidine. Elle se rapproche plus, par l'ensemble de ses propriétés chimiques, de l'aniline, dont elle est l'homologue, que de la toluidine, dont elle est l'isomère. Elle forme avec les acides des sels généralement moins solubles que les sels correspondants d'aniline, et plus solubles que ceux de la toluidine, dont ils diffèrent et par la forme cristalline et par la proportion d'eau de cristallisation.

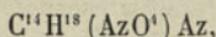
Cet alcaloïde est plus faible que la toluidine, qui le déplace partiellement de ses sels.

La solution de ses sels colore le bois de sapin en jaune.

Chauffée avec de l'acide arsénique vers 200 degrés, la pseudo-toluidine donne de l'aniline et divers produits, au nombre desquels figure une matière colorante rouge désignée par M. Rosenstiehl sous le nom de *pseudorosaniline*.

Chauffée avec de l'acide iodhydrique en solution aqueuse concentrée, elle se dédouble, à la manière de l'aniline, en ammoniaque et en un mélange de toluène et d'hydrure d'hexyle. Il se forme en outre une petite quantité de benzine.

§ 954. La réduction par le sulfhydrate d'ammoniaque du bitrotoluène donne un alcali nitrogéné qui se sépare de sa dissolution alcoolique sous la forme de longues aiguilles jaunes. La composition de ce produit, représentée par la formule



démontre bien évidemment que c'est de la toluidine dans laquelle 1 équivalent d'hydrogène est remplacé par 1 équivalent de vapeur nitreuse.

#### XYLIDINE. (Éq. = 121.)

§ 955. Cette substance, homologue des deux précédentes, s'obtient à l'aide d'une méthode toute semblable à celle que nous avons décrite pour leur préparation.

On peut également l'obtenir par l'action de l'acide chlorhydrique et de l'étain sur le *nitroxylène*. Il se forme une combinaison de chlorure d'étain et de chlorhydrate de xylidine, qui, traitée par l'acide sulfhydrique, fournit le chlorhydrate qui se dépose en aiguilles fines par le refroidissement de la solution aqueuse filtrée. En distillant ce sel avec de la soude sèche, on obtient la base libre qu'on purifie par plusieurs rectifications.

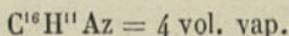
C'est une huile presque incolore, très-limpide, d'une odeur aromatique et ammoniacale, qui se colore promptement à l'air en violet et finit par se résinifier. Elle ramène au bleu le tournesol rouge et verdit le sirop de violettes. Elle bout à 215 degrés. Insoluble dans l'eau, elle se dissout abondamment dans l'alcool. Elle brunit à l'air. Le chlorure de chaux ne la colore pas.

Elle forme avec l'acide chlorhydrique un sel qui cristallise en

prismes incolores. Le chloroplatinate se présente sous la forme d'aiguilles jaunes, courtes et groupées en étoiles.

Le sulfate est peu soluble dans l'eau froide et se sépare par le refroidissement d'une liqueur bouillante sous la forme de longues aiguilles incolores qui présentent une réaction acide. L'oxalate cristallise en prismes à réaction acide.

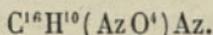
La composition de la xylidine est représentée par la formule



Le cyanogène, le chlorure de cyanogène et les iodures des radicaux alcooliques se comportent avec cette base comme avec les précédentes.

Le xylène pouvant fournir plusieurs dérivés mononitrés isomériques, il doit exister plusieurs xylidines.

La réduction du xylène binitré donne un homologue de la nitraniline; c'est la *nitroxylidine*



#### CUMIDINE. (Éq. = 135.)

§ 956. Cet alcali s'obtient, comme les précédents, en réduisant le nitrocumène par l'acide sulfhydrique ou l'acétate de protoxyde de fer.

C'est une huile limpide, de couleur ambrée, qui réfracte fortement la lumière et possède une odeur toute spéciale. Placée dans un mélange de glace et de sel, la cumidine cristallise en tables carrées qui ne tardent pas à se liquéfier lorsqu'on sort le tube du bain et qu'on l'abandonne à l'air libre.

Faiblement soluble dans l'eau, la cumidine se dissout en toutes proportions dans l'alcool, l'éther et les huiles grasses.

Sa densité est de 0,953; elle bout à 225 degrés.

Récemment distillée, la cumidine est incolore, mais au contact de l'air elle prend rapidement une teinte jaune qui devient finalement brun rougeâtre. Sa vapeur brûle avec une flamme aune très-fuligineuse.

Le chlorure de chaux, dans son contact avec cette base, ne présente pas la réaction particulière à l'aniline.

L'acide nitrique concentré dissout la cumidine en se colorant en pourpre; l'addition de l'eau précipite des flocons qui présentent des caractères acides.

Traitée par le brome, la cumidine s'échauffe fortement, de l'acide bromhydrique se dégage, et l'on obtient une matière solide, que l'alcool et l'éther dissolvent facilement et qu'ils abandonnent sous la forme de longues aiguilles incolores; c'est probablement la *cumidine tribromée*.

Un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique attaque vivement la cumidine; il se produit une substance cristalline qui ressemble beaucoup au chloranile.

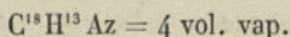
La cumidine s'unit aux divers acides, et forme des sels qui pour la plupart sont cristallisables.

Les sels de cumidine ont une réaction acide; ils sont anhydres comme les sels d'aniline.

La cumidine donne des dérivés semblables aux amides et aux anilides. L'acide chlorocarbonique la convertit, en s'échauffant, en une masse cristalline qui se sépare de sa dissolution alcoolique sous la forme de longues aiguilles qui ressemblent au salpêtre. Une dissolution de cumidine dans le sulfure de carbone dégage beaucoup d'acide sulfhydrique; il se forme dans ce contact un corps qui cristallise en prismes allongés. Ces deux produits sont des homologues de la carbanilide et de la sulfocarbanilide.

Les iodures des radicaux alcooliques se comportent avec cette base comme avec l'aniline.

La composition de la cumidine est exprimée par la formule



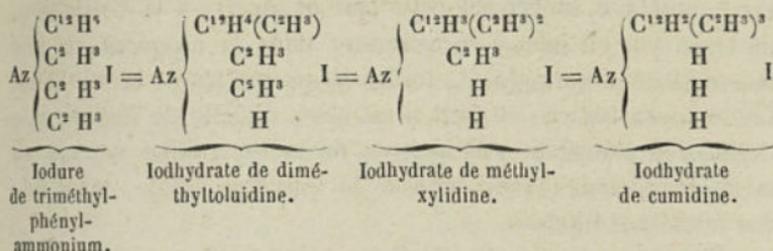
La réduction du binitrocumène par le sulfhydrate d'ammoniaque donne un alcali nitrogéné, la *nitrocumidine*.

On observe, à l'égard des points d'ébullition de ces composés, les relations que fournissent d'ordinaire les corps homologues.

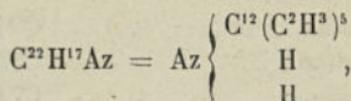
§ 937. M. Hofmann a fait connaître récemment une méthode des plus ingénieuses qui permet de passer d'une amine aromatique primaire à ses homologues supérieurs; de transformer, par exemple, l'aniline en une série de bases qui viendraient aboutir à la cumidine.

Celle-ci consiste à soumettre à l'action de températures croissant de 230 à 335 degrés l'iodure de triméthylphénylammonium. Dans ces circonstances, M. Hofmann a vu ce sel se convertir d'abord en iodhydrate d'une base ternaire (la diméthyltoluidine), puis en iodhydrate d'une base secondaire (la méthylxylidine), laquelle se transforme à son tour en iodhydrate d'une base primaire (la cumidine), de telle sorte que le groupe méthyle substitué primitivement à l'hydrogène de l'ammoniaque accomplit dans la molécule même une série de migrations, en vertu desquelles il se substitue à l'hydrogène du radical phényle, cet hydrogène prenant successivement leur place dans la molécule ammoniacale.

Il est facile de se rendre compte de ces transformations successives au moyen des équations suivantes :



Lorsqu'on opère sur une proportion un peu notable de triméthylphénylammonium, on obtient, indépendamment des bases précédentes, un composé basique bouillant à une température très-élevée, dont la composition, représentée par la formule



serait celle de la *pentaméthylphénylamine*.

Il ne se forme pas dans la réaction précédente une méthyltoluidine unique, mais bien deux méthyltoluidines isomériques, dont aucune ne coïncide avec la méthyltoluidine obtenue par la méthylation directe de la toluidine solide.

La méthylxylidine qui prend naissance dans cette réaction n'est pas non plus identique à celle qu'on obtiendrait en méthylation la xyloidine ordinaire bouillant à 216 degrés.

La base primaire, qui présente exactement la composition de la cumidine, offre pareillement quelques différences avec la cumidine obtenue par l'action des agents réducteurs sur le nitro-cumène.

§ 958. En partant des considérations précédentes, M. Hofmann s'est proposé d'opérer la transformation de l'aniline en toluidine; à cet effet, il a chauffé pendant plusieurs heures en tubes scellés, de 230 à 250 degrés, un mélange de chlorhydrate d'aniline et d'esprit-de-bois. Il s'est alors formé du chlorhydrate de méthylaniline présentant la consistance du miel. Ce dernier, maintenu pendant vingt-quatre heures à 350 degrés, change d'aspect et se convertit en une belle masse cristalline qui est du chlorhydrate de toluidine. La base qu'on en extrait au moyen de la potasse caustique, séchée sur cette base et soumise à la distillation, ne tarde pas en effet à se concréter dans le récipient en une masse blanche qui présente toutes les propriétés de la toluidine. Chose assez bizarre et dont il est assez difficile de donner une explication plausible, l'iodhydrate de méthylaniline soumis au même traitement fournit, non de la toluidine solide, mais une des toluidines liquides.

§ 959. On retire de l'huile d'os, et des goudrons des schistes bitumineux, divers alcaloïdes qui, présentant l'isomérisie la plus parfaite avec les bases que nous avons précédemment étudiées, jouissent de propriétés bien différentes. Ce sont :

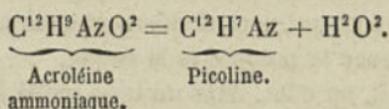
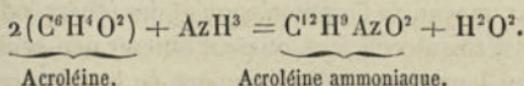
La pyridine.....	$C^{10}H^5$ Az,
La picoline.....	$C^{12}H^7$ Az,
La lutidine.....	$C^{14}H^9$ Az,
La collidine.....	$C^{16}H^{11}$ Az,
La parvoline.....	$C^{18}H^{13}$ Az.

Grâce aux travaux de M. Baeyer, il est facile de se rendre compte de la formation de quelques-uns de ces produits et de s'expliquer les différences qu'ils présentent avec les précédents.

Lorsqu'on soumet à la distillation l'*acroléine ammoniacque* (substance résultant de l'action du gaz ammoniac sur l'acroléine), on recueille un produit oléagineux basique et une eau ammoniacale très-chargée de picoline.

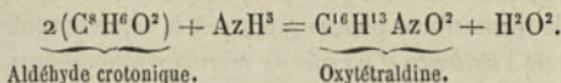
En traitant cette dernière par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, puis par un excès de potasse caustique, on voit se rassembler à la surface la *picoline*, en une couche huileuse, qu'il est facile de purifier par la rectification.

La formation successive de l'acroléine ammoniacque et de la picoline s'explique facilement au moyen des deux équations

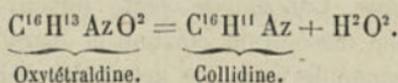


La présence de cette substance dans l'huile animale de Dippel, obtenue par la distillation des os, s'explique dès lors de la manière la plus simple. En effet, la graisse qui les accompagne fournit, en se décomposant sous l'influence de la chaleur, de l'acroléine, laquelle se convertit en picoline au contact de l'ammoniacque qui se forme simultanément, à cette haute température.

La molécule d'aldéhyde vinique tend à se doubler sous plusieurs influences, avec perte de 2 molécules d'hydrogène, en se transformant en aldéhyde crotonique, ainsi que nous l'avons vu § 428. Or cette dernière, de même que son homologue inférieur l'acroléine, en fixant 1 molécule d'ammoniacque, engendre un composé désigné sous le nom d'*oxytétraldine*, avec séparation de 1 molécule d'eau. C'est ce qu'exprime l'équation



Par l'action de la chaleur l'oxytétraldine engendre un isomère de la xylidine, le *collidine*, en perdant 1 molécule d'eau. En effet, on a



La constitution de ces bases, bien différente de celles du groupe de l'aniline, explique suffisamment la différence de leurs propriétés.

**Combinaisons éthylées, méthylées, etc, correspondant  
à l'azoture hypothétique Az H'.**

§ 960. Au moyen de l'ammoniaque et des éthers iodhydriques des diverses séries alcooliques, on peut obtenir non-seulement des composés qui fonctionnent à la manière de l'ammoniaque, mais encore des substances qui se confondent en quelque sorte par tous leurs caractères avec la potasse et la soude.

Si l'on introduit, en effet, dans un tube scellé à la lampe de la triéthylamine et de l'iodure d'éthyle, le mélange ne tarde pas à se prendre en une masse de cristaux, qui ne sont autres que l'iodure d'un nouveau radical correspondant à l'azoture hypothétique AzH', qu'on désigne sous le nom d'*ammonium*, dans lequel les 4 équivalents d'hydrogène se trouveraient remplacés par 4 équivalents d'éthyle, et auxquels, pour cette raison, M. Hofmann a donné le nom de *tétréthylammonium*. Ce produit n'est pas attaqué par la potasse à la manière des composés précédents.

Lorsqu'on fait agir sur sa dissolution aqueuse un sel soluble d'argent, il se forme immédiatement un dépôt d'iodure d'argent jaune, et la liqueur fournit par l'évaporation un sel de tétréthylammonium.

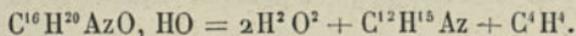
Fait-on bouillir la dissolution de l'iodure précédent avec de l'oxyde d'argent récemment précipité, de l'iodure d'argent se précipite sous la forme d'une poudre jaune, et la liqueur renferme en dissolution de l'*hydrate d'oxyde de tétréthylammonium*.

Cette dissolution, qui présente une réaction alcaline des plus énergiques, n'offre pas la moindre analogie avec l'ammoniaque, mais en revanche elle présente une ressemblance frappante avec la potasse caustique. Concentrée, cette liqueur agit sur l'épiderme comme une dissolution alcaline et manifeste une odeur de lessive. Elle saponifie les corps gras, décompose l'éther oxalique en acide oxalique et alcool, et non en une combinaison analogue à l'oxamide, dégage même à froid l'ammoniaque de ses combinaisons salines, et se comporte avec les dissolutions métalliques

à la façon de la potasse, ainsi qu'on peut s'en convaincre à l'inspection du tableau suivant :

Sels.	Précipités.
Baryte.....	Blanc, insoluble dans un excès.
Strontiane.....	Même réaction.
Chaux.....	Même réaction.
Magnésie.....	Même réaction.
Alumine.....	Blanc gélatineux, soluble dans un excès de base.
Chrome.....	Verdâtre de sesquioxyde de chrome, insoluble dans un excès de base.
Nickel.....	Vert-pomme, insoluble dans un excès.
Cobalt.....	Rougeâtre, insoluble dans un excès.
Manganèse.....	Blanc, insoluble dans un excès.
Protoxyde de fer..	Vert, insoluble dans un excès.
Sesquioxyde de fer..	Brun, insoluble dans un excès.
Zinc.....	Blanc, soluble dans un excès.
Plomb.....	Même réaction.
Argent.....	Brun, insoluble dans un excès.
Oxydule de mercure.	Noir, insoluble dans un excès.
Protox. de mercure.	Rouge (probablement de sel double qu'un excès de base transforme en oxyde jaune).
Cuivre.....	Bleu, qui noircit par l'ébullition.
Cadmium.....	Blanc, insoluble dans un excès.
Bismuth.....	Même réaction.
Antimoine.....	Blanc, soluble dans un excès.
Or.....	Jaune de sel double.
Platine.....	Même réaction.

Lorsqu'on distille l'hydrate d'oxyde de tétréthylammonium, il se dégage de l'eau, de la triéthylamine et du gaz oléfiant



L'iodure d'éthyle le transforme en alcool et iodure de tétréthylammonium.

Le chlore, le brome et l'iode le convertissent en produits dé-

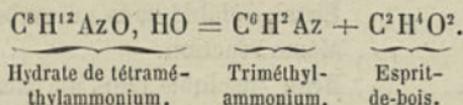
rivés par substitution qui ne possèdent plus de propriétés alcalines.

Le chlorure cristallise en prismes isomorphes avec l'iodure.

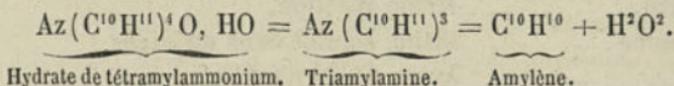
Le chloroplatinate de tétréthylammonium affecte la forme de beaux octaèdres de couleur orangée, qui présentent l'analogie la plus complète avec le chloroplatinate de potasse.

§ 961. Mise en contact avec l'iodure de méthyle, la triméthylamine donne immédiatement un précipité cristallin d'iodure de tétraméthylammonium. Ce composé, traité par l'oxyde d'argent, fournit de l'iodure de ce métal et de l'hydrate d'oxyde de tétraméthylammonium.

Ce produit, qui jouit de propriétés alcalines très-énergiques, se comporte à la manière de son homologue éthylique. Par l'évaporation il se sépare en une masse cristalline très-déliquescente. Soumis à la distillation, il se décompose en triméthylamine et esprit-de-bois, ainsi que l'exprime l'équation

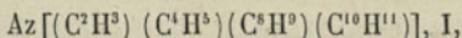


§ 962. On peut se procurer, par des procédés analogues à ceux que nous venons de décrire, un oxyde de tétraméthylammonium hydraté sous la forme de beaux cristaux que la distillation décompose entièrement en triamylamine, amyène et eau. C'est ce qu'exprime l'équation



Les sels de tétraméthylammonium cristallisent très-bien.

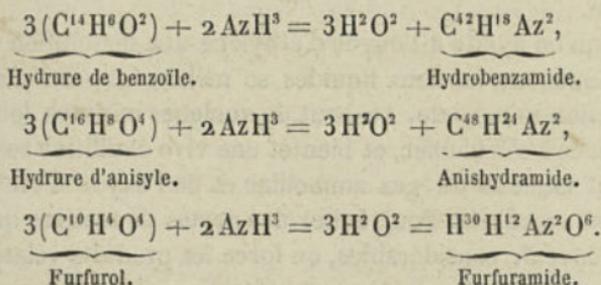
Par l'action successive des iodures de méthyle, d'éthyle, de butyle et d'amyle sur l'ammoniaque, on obtiendrait finalement l'iodure d'un ammonium, qu'on pourrait formuler de la manière suivante :



dans lequel les 4 molécules d'hydrogène de l'ammonium seraient remplacées par 4 radicaux alcooliques distincts.

## Alcalis artificiels oxygénés.

§ 963. On peut encore créer artificiellement des alcalis organiques à l'aide d'une méthode fort curieuse que l'on doit à M. Fownes. Celle-ci consiste à faire réagir une dissolution de potasse sur des composés désignés sous le nom d'*hydramides*, lesquels résultent de l'action de l'ammoniaque sur certaines aldéhydes, et notamment sur l'hydrure de benzoïle et ses homologues. En faisant réagir, par exemple, l'ammoniaque sur les hydrures de benzoïle et d'anisyle, ainsi que sur le furfurol, on obtient les composés suivants :



Ces trois produits, hydrobenzamide, anishydramide et furfuramide, qui sont complètement neutres, bouillis pendant quelques instants avec une dissolution de potasse, se transforment, par un simple jeu d'isomérisation, en *amarine*, *anisidine* et *furfurine*, qui sont de véritables bases, susceptibles de former des sels définis et parfaitement cristallisés. Deux de ces produits, l'anisidine et la furfurine, présentent la plus grande ressemblance avec les alcaloïdes oxygénés naturels.

L'action directe de l'ammoniaque sur certains composés organiques donne également naissance à des produits alcalins par simple combinaison : tel est le cas de l'huile de moutarde (*sulfocyanure d'allyle*), qui, d'après l'observation de MM. Dumas et Pelouze, forme, par son contact avec l'ammoniaque, une belle substance cristallisée, la *thiosinamine*, qui jouit de propriétés basiques.

§ 964. Dans le Chapitre où je vous ai tracé sommairement l'histoire des glycols, je vous ai fait connaître un composé fort intéressant, l'oxyde d'éthylène, qui, par la fixation de 4 volumes de vapeur aqueuse et par des condensations successives, engendrait toute une série d'alcools polyéthyléniques de plus en plus compliqués. Ce même oxyde d'éthylène, en passant par ces états successifs de condensation, et s'accouplant sous ces diverses formes à 4 volumes de gaz ammoniac, sans aucune séparation, donne naissance à des bases oxygénées très-énergiques et parfaitement définies. M. Wurtz a signalé, dans le contact de ces corps, la formation de deux composés distincts, dont je vous indiquerai très-rapidement le mode de formation; une étude approfondie permettra probablement d'en réaliser un plus grand nombre.

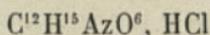
Lorsqu'on ajoute à l'oxyde d'éthylène une dissolution aqueuse d'ammoniaque, les deux liquides se mélangent sans manifester de réaction immédiate. Au bout de quelques minutes, le mélange commence à s'échauffer, et bientôt une vive ébullition se déclare, pendant laquelle du gaz ammoniac et de l'oxyde d'éthylène se trouvent entraînés. Pour éviter des pertes de matière qui pourraient devenir considérables, on force les produits volatils à traverser un serpentín fortement refroidi, qu'on dispose de telle façon que l'oxyde d'éthylène qui s'y condense puisse retomber dans le vase où s'accomplit la réaction.

Au bout d'une demi-heure au plus, cette dernière étant terminée, le liquide ammoniacal est introduit dans une capsule, puis soumis à l'évaporation au bain-marie. L'excès d'ammoniaque se dégage alors, et l'on obtient finalement un liquide sirupeux, fortement alcalin, qui présente une forte odeur de marée.

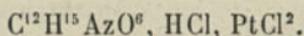
Ce liquide sirupeux étant étendu d'eau, puis neutralisé par l'acide chlorhydrique, est abandonné sous une cloche, à côté d'un vase renfermant de l'acide sulfurique concentré. Il se sépare alors, au bout de quelques jours, d'abondants cristaux d'un chlorhydrate solide très-bien cristallisé que surnage une eau mère sirupeuse. Une nouvelle cristallisation abandonne la matière solide sous la forme de magnifiques rhomboédres, remarquables par leur grosseur, leur éclat et leur pureté. Ceux-ci forment, avec

le bichlorure de platine, un sel double très-soluble qui cristallise en paillettes d'un jaune orangé.

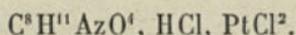
La composition du chlorhydrate et du chloroplatinate est représentée par les formules



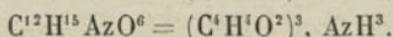
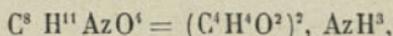
et



L'eau mère, séparée du chlorhydrate précédent, refuse obstinément de cristalliser. L'addition du bichlorure de platine à cette liqueur ne la trouble pas; mais, par l'évaporation spontanée, il s'y forme de magnifiques prismes rhomboïdaux d'un rouge orangé, qui présentent une grande ressemblance avec le bichromate de potasse. L'analyse de ce produit conduit à la formule



La composition des bases libres est dès lors représentée par les formules

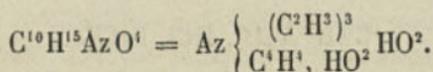


La constitution de ces bases est, comme on voit, très-simple; il en est de même de leur mode de formation. Elles prennent évidemment naissance à la manière des alcools polyéthyléniques, par cette faculté que possède l'oxyde d'éthylène de former des combinaisons directes, tout en condensant sa propre molécule.

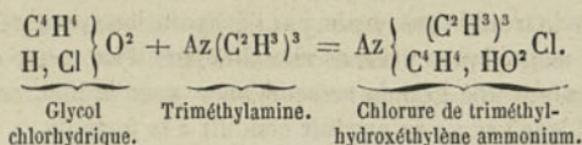
Ces bases diffèrent de celles que nous avons étudiées précédemment, en ce qu'elles ne sont point formées par substitution: ce sont de véritables bases conjuguées suivant l'interprétation de Berzelius, dans lesquelles l'ammoniaque n'a rien perdu de sa capacité de saturation. La formation de ces curieuses substances, découvertes par M. Wurtz et dont le nombre se multipliera sans doute, jette un jour nouveau sur la constitution des alcalis oxygénés, et permet d'espérer qu'on pourra peut-être réaliser prochainement la synthèse de quelques-uns des alcaloïdes naturels.

§ 963. On peut rattacher à ce groupe de composés la *choline* ou *névrine*, extraite de la bile par Strecker, retirée postérieurement par M. O. Liebreich, du protagon et de la lécithine par l'action

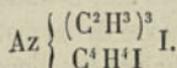
de l'eau de baryte et identifiée par M. Wurtz avec une base ammoniée, dont le chlorure se forme par l'action du glycol chlorhydrique sur la triméthylamine. La composition de cette substance, qui n'est autre que l'hydrate de *triméthylhydroxéthylène ammonium*, est représentée par la formule



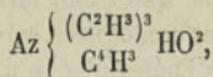
La formation du chlorure s'explique au moyen de l'équation



§ 966. Lorsqu'on chauffe pendant quelques heures entre 120 et 150 degrés une dissolution très-concentrée de névrine avec plusieurs fois son volume d'une solution également concentrée d'acide iodhydrique additionnée de phosphore rouge, on obtient \* par le refroidissement du liquide des cristaux prismatiques incolores, dont la composition est représentée par la formule



Ce sel, qui n'est autre que l'*iodure de triméthyliodéthylammonium*, traité par l'oxyde d'argent, donne naissance à l'*hydrate de triméthylvinylammonium*



que M. Baeyer a retiré de la névrine brute à l'état de mélange avec la base oxyéthylénique.

En remplaçant, dans la réaction qui permet de reproduire artificiellement la choline, la triméthylamine par ses homologues supérieurs, on obtient une série d'homologues de cette base.

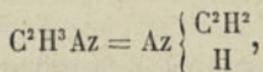
## Bases ammoniacales polyatomiques ou polyamines.

§ 967. Nous avons constaté dans les Chapitres qui précèdent l'existence d'alcools et d'acides polyatomiques, dont on peut expliquer la génération de la même manière que celle des alcools et des acides monoatomiques. Il suffit pour cela d'admettre la condensation de 2 ou de plusieurs molécules de vapeur aqueuse en une molécule unique, dans laquelle  $H^2$ ,  $H^3$ ,  $H^4$ , ... se trouveraient remplacés par des groupements diatomiques, triatomiques, etc.

Les recherches de M. Hofmann, à qui la science est redevable de faits si considérables, relativement à l'histoire des bases ammoniacales, mettent pareillement en lumière l'existence de bases polyatomiques dérivant, par un mécanisme tout semblable à celui que je vous ai fait connaître pour la formation des monamines, de la condensation de plusieurs molécules d'ammoniaque en une seule, dans laquelle des substitutions analogues se seraient effectuées.

Une expérience bien simple permet de le démontrer.

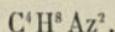
Qu'on chauffe en effet, dans des tubes scellés à la lampe, un mélange de liqueur des Hollandais bromée et d'une dissolution alcoolique d'ammoniaque, qu'il est nécessaire d'employer en grand excès, et l'on verra bientôt ceux-ci se remplir d'une matière cristalline, formée de bromhydrate d'ammoniaque et du bromhydrate d'une base particulière dont on doit la découverte à M. Cloëz, base qu'il considérait comme monoatomique, à la manière de l'ammoniaque d'où elle dérive et dont il exprimait la composition par la formule



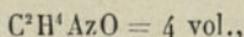
le groupement diatomique  $C^2H^2$  remplaçant 2 molécules d'hydrogène.

Le point d'ébullition fort élevé (103 degrés) d'un produit pré-

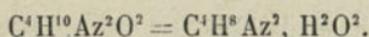
sentant une composition aussi simple fit concevoir à M. Hofmann des doutes sur la formule adoptée par M. Cloëz, et, se basant sur des considérations qu'il serait trop long de développer ici, ce savant fut conduit à exprimer la composition de cette base par la formule



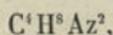
Cette substance, qui forme en s'unissant avec la vapeur aqueuse, volume à volume, un composé très-stable, volatil sans altération, correspondant à l'oxyde d'ammonium et dont la composition serait représentée par M. Cloëz au moyen de la formule



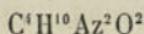
aurait, suivant M. Hofmann, une constitution exprimée par



La formule

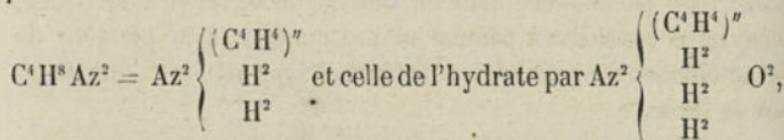


adoptée par M. Hofmann, représentant 4 volumes de vapeur, ainsi qu'il résulte de ses expériences, celle de l'hydrate

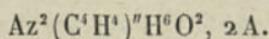


représenterait alors 8 volumes, et par suite ce composé devrait être considéré comme résultant de l'union à volumes égaux de la base anhydre et de la vapeur aqueuse, sans condensation, ainsi qu'on peut le démontrer par l'union directe de ces corps, et de même qu'on l'observe dans une foule de circonstances analogues.

La constitution de la nouvelle base peut donc être exprimée par la formule

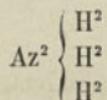


composé diatomique susceptible d'engendrer des sels de la forme

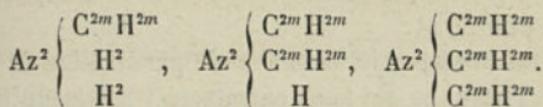


Or, de même qu'en remplaçant dans la molécule d'ammoniaque

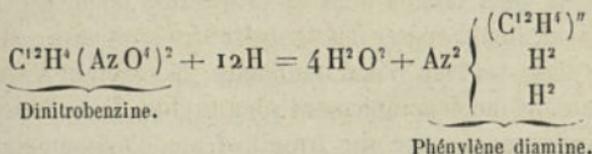
1, 2 ou 3 molécules d'hydrogène par les radicaux monoatomiques homologues méthyle, éthyle, amyle, etc., on obtient la série des bases monoatomiques amidées, imidées ou nitylées, ainsi que nous l'avons vu § 927, de même, en remplaçant dans la double molécule d'ammoniaque



$\text{H}^2$ ,  $2\text{H}^2$ ,  $3\text{H}^2$  par des radicaux diatomiques méthylène, éthylène, amylène, etc., on obtient des bases diatomiques amidées, imidées ou nitylées, qu'on peut représenter par les formules générales



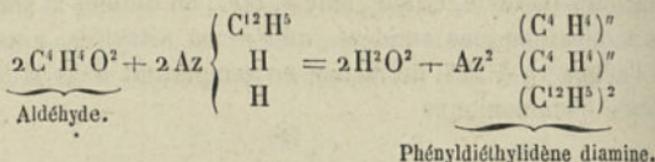
§ 968. La production de ces composés, facile à réaliser dans la série grasse en partant des bromures des radicaux hydrocarbonés diatomiques, peut s'effectuer dans la série aromatique par la réduction des dérivés binitrés des hydrocarbures fondamentaux de la série, opérée par l'hydrogène naissant, résultat qu'on peut obtenir en faisant agir de l'acide acétique étendu sur de la limaille de fer. C'est par cette méthode que M. Hofmann a pu se procurer la *phénylène diamine*, la *toluylène diamine*, etc. En effet, on a, en ce qui concerne la phénylène diamine,



§ 969. Nous avons vu précédemment qu'on pouvait faire dériver facilement les diamines secondaires et tertiaires de la série grasse en faisant agir un excès du bromure diatomique sur une solution alcoolique d'ammoniaque, ces bases prenant naissance en même temps que l'amine primaire.

M. Hugo Schiff s'est procuré, de son côté, des diamines tertiaires en faisant agir l'aniline sur les aldéhydes. Ces deux corps s'unissent en effet avec perte de 2 molécules d'eau et formation

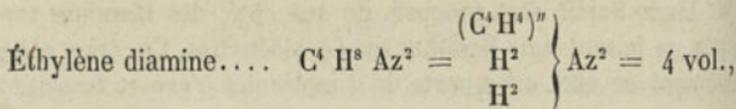
d'une diamine tertiaire. C'est ainsi qu'on a

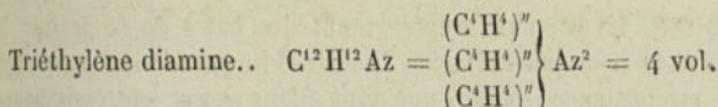
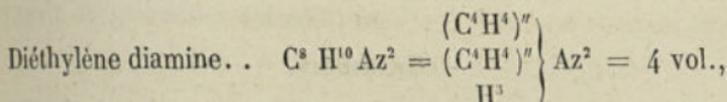


Les bases dérivées des aldéhydes sont isomères avec celles qui dérivent du glycol de la même série et qui renferment du phényle. La différence entre ces deux groupes de bases consiste en ce que les unes renferment un radical d'alcool diatomique, tandis que les autres contiennent un radical d'aldéhyde isomérique avec le précédent.

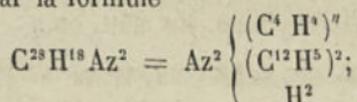
Nous n'entrerons pas ici dans l'étude particulière de ces composés intéressants, ce qui nous entraînerait beaucoup trop loin. Je me contenterai de vous exposer en quelques mots les résultats observés par MM. Cloëz et Hofmann dans l'action réciproque de la liqueur des Hollandais et de l'ammoniaque, ainsi que ceux qui se produisent dans l'action de cette substance sur l'aniline.

§ 970. Lorsqu'on introduit dans des tubes scellés à la lampe un mélange de liqueur des Hollandais bromée et d'une dissolution alcoolique d'ammoniaque, dont le volume doit être environ quintuple de celui du bromure, ces deux corps réagissent l'un sur l'autre, même à la température ordinaire, et l'on voit se former des cristaux bien définis dont la proportion augmente avec le temps. Si, au lieu d'opérer à la température ambiante, on plonge les tubes dans un bain d'eau bouillante, la réaction s'accomplit d'une manière incomparablement plus rapide. Il se forme dans ce cas, indépendamment du bromhydrate d'ammoniaque, des bromhydrates de trois bases distinctes, que M. Hofmann envisage comme des composés diatomiques résultant de la substitution successive de 1, 2, 3 équivalents d'éthylène à 2, 4 ou 6 molécules d'hydrogène dans la double molécule d'ammoniaque. Ces composés seraient alors représentés par les formules

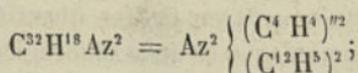




Dans la réaction de la liqueur des Hollandais bromée sur l'aniline, M. Hofmann a pareillement signalé la formation de plusieurs bases, l'une qu'il désigne sous le nom d'*éthylène diphényldiamine*, et dont la constitution, analogue à celle des précédentes, est représentée par la formule



la seconde, dont la composition est représentée par la formule

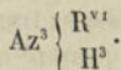


ce serait la diéthylène diphényldiamine.

Ces deux bases sont solides et cristallisables; elles forment des sels parfaitement définis. Indépendamment de ces deux composés, il se formerait, suivant M. Hofmann, deux autres bases non encore étudiées.

Dans la réaction de l'aldéhyde sur l'aniline, il se forme, comme on l'a vu § 969, des bases diéthylidéniques isomères des précédentes.

§ 971. On pourrait pareillement concevoir l'existence de composés dérivés de la triple molécule d'ammoniaque par la substitution d'un radical triatomique à  $H^3$ ,  $2 H^3$ ,  $3 H^3$ , ou d'un radical hexatomique à deux fois  $H^3$ , ce qui donne dans ce dernier cas un composé de la forme

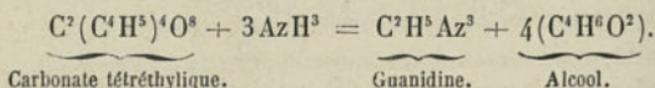


C'est à cette catégorie qu'appartiennent la rosaniline et diverses matières colorantes de nature basique dérivées de l'aniline. On peut également rattacher à cette série de composés la *guanidine*, dont je vais vous faire connaître le mode de formation ainsi que les propriétés principales.

## GUANIDINE.

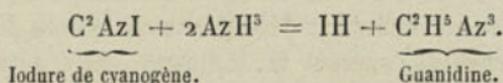
§ 972. Le principal représentant des bases de ce groupe, le seul dont nous parlerons ici, la guanidine prend naissance dans des circonstances variées que nous allons passer successivement en revue.

Découverte par Strecker, en faisant agir un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse sur la guanine, cette substance fut obtenue postérieurement par M. Hofmann, en chauffant en vase clos, à 150 degrés, un mélange d'ammoniaque et de carbonate tétréthylque. En effet, on a



Elle se forme également, en petites quantités, dans l'action réciproque de l'ammoniaque et de la chloropicrine.

De son côté, M. Bannow l'a engendrée en faisant agir l'iodeure de cyanogène sur l'ammoniaque, ainsi que l'exprime l'équation

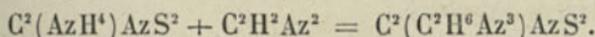


M. G. Bouchardat a pareillement signalé la formation du chlorhydrate de guanidine dans l'action du gaz chloroxycarbonique sur l'ammoniaque.

Elle se forme encore lorsqu'on chauffe le biuret à 170 degrés dans un courant de gaz chlorhydrique.

Enfin, tout récemment, M. Vohlard, en maintenant le sulfocyanate d'ammoniaque pendant quelques heures à la température de 190 degrés, en vue d'opérer sa transformation en urée sulfurée, a vu se produire une quantité notable de sulfocyanate de guanidine. La formation de ce dernier s'expliquerait facilement, en admettant que l'urée sulfurée, dans laquelle se change isomériquement le sulfocyanate, se dédouble ultérieurement en acide sulfhydrique et cyanamide, laquelle, en s'assimilant 1 molécule de sulfocyanate d'ammoniaque, donnerait naissance au sulfo-

cyanate de guanidine. En effet, on a



§ 973. A l'état de pureté, la guanidine se présente sous la forme d'une masse solide cristalline et très-déliquescente. Abandonnée au contact de l'air, elle attire rapidement l'acide carbonique et la vapeur aqueuse qu'il renferme.

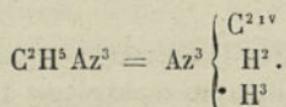
L'*azotate* forme des prismes incolores peu solubles dans l'eau froide.

Le *chlorhydrate* cristallise difficilement en fines aiguilles.

Le *chloroplatinate* se dépose par le refroidissement lent de sa dissolution sous forme d'aiguilles jaunes, quelquefois sous la forme de prismes orangés.

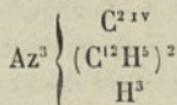
Le *carbonate* cristallise en octaèdres ou en prismes à base carrée, très-solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Il présente une forte réaction alcaline.

Cette base, qu'il conviendrait de désigner sous le nom de *carbatriamine*, peut être représentée par la formule

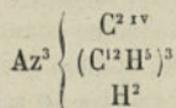


On peut la considérer comme dérivant de la molécule d'ammoniaque tri-condensée dans laquelle 4 molécules d'hydrogène seraient remplacées par 2 molécules de carbone.

On connaît une série de guanidines substituées dérivant du remplacement de 2 ou de 3 molécules d'hydrogène par les radicaux phényle et tolyle. C'est ainsi qu'on connaît une guanidine diphénylée



et une guanidine triphénylée



ainsi qu'une guanidine ditolylée. Ces composés, qui n'ont pas été

dérivés directement de la guanidine, prennent naissance dans les circonstances suivantes.

§ 974. La découverte de la *diphénylguanidine* a précédé celle de la guanidine ; on la doit à M. Hofmann, qui l'obtint en faisant agir le chlorhydrate d'aniline sur la phénylcyanamide, ou plus simplement par l'action réciproque du chlorure de cyanogène et de l'aniline, et lui donna le nom de *mélaniline*. (Voir § 941.)

Cette substance affecte la forme de lamelles blanches, dures et friables qui fondent à 131 degrés. Maintenu pendant quelque temps entre 140 et 150 degrés, elle se décompose en dégageant de l'aniline et laissant un résidu amorphe de couleur brune.

Chauffée avec du sulfure de carbone à 140 degrés, elle donne naissance à de la *diphénylsulfo-urée* et à de l'acide sulfocyanique.

Le chlore, le brome, l'iode et l'acide nitrique engendrent, par leur contact avec cette substance, des produits de substitution.

La *triphénylguanidine* s'obtient soit en chauffant la diphénylsulfo-urée seule, soit additionnée de chlorure de plomb, soit en la chauffant en vase scellé à 170 degrés avec de l'acide chlorhydrique.

On l'obtient enfin très-facilement, lorsqu'on chauffe de l'oxyde de plomb avec une dissolution alcoolique d'aniline et de diphénylsulfo-urée employées à équivalents égaux.

Cette substance se présente soit sous la forme d'aiguilles blanches miroitantes, soit sous la forme de longs prismes brillants.

Chauffée à 250 degrés dans un courant d'acide carbonique ou à 180 degrés avec de la vapeur d'eau, elle se dédouble en *diphénylurée*, aniline et acide carbonique.

§ 975. En faisant agir sur la cyanamide les chlorhydrates de phénylamine, de tolylamine, de méthylamine, d'éthylamine, etc., M. Erlenmeyer a pu se procurer des guanidines substituées dans lesquelles 1 molécule d'hydrogène seulement est remplacée par les radicaux phényle, tolyle, méthyle, éthyle, etc.

Strecker considère la guanidine comme une combinaison d'ammoniaque et de cyanamide, opinion que semblent appuyer, et son mode de préparation par l'action du sel ammoniac sur la cyanamide et les réactions dont nous venons de parler en dernier lieu.

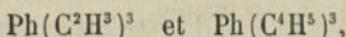
## Ammoniaques phosphorées ou phosphines.

§ 976. On a donné le nom de phosphines à des composés qui dérivent de l'hydrogène phosphoré gazeux, le correspondant de l'ammoniaque dans la série du phosphore, par la substitution de radicaux alcooliques à l'hydrogène qu'il renferme.

Les premières notions relatives à l'étude de ces produits sont dues à M. Paul Thenard, qui constata dans l'action réciproque du chlorure de méthyle et du phosphure de calcium la production de plusieurs liquides doués de propriétés alcalines.

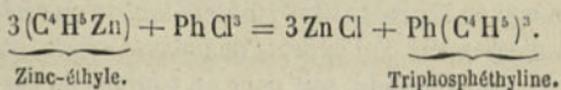
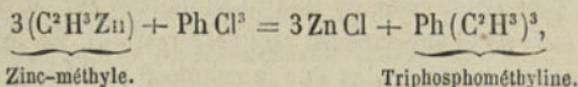
Cette étude fut reprise postérieurement par MM. Hofmann et Cahours, qui se procurèrent par la méthode des doubles décompositions deux monophosphines tertiaires, la triméthylphosphine et la triéthylphosphine, dont ils firent connaître les principales propriétés.

Ces composés, représentés par les formules



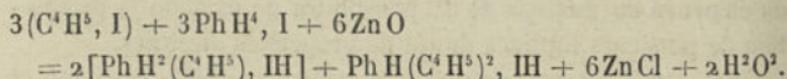
correspondent à la triméthylamine et à la triéthylamine, dans lesquelles l'azote se trouverait remplacé par du phosphore.

Le mode de préparation imaginé par M. Paul Thenard est excessivement pénible, ne fournit que peu de produits et n'est pas sans danger. La méthode dont nous avons fait usage, M. Hofmann et moi, permet au contraire de les obtenir du premier coup, abondamment et dans un grand état de pureté. Cette méthode consiste à faire réagir le trichlorure de phosphore  $\text{PhCl}^3$  sur le zinc-méthyle ou le zinc-éthyle, ainsi que le démontrent les équations suivantes :



Récemment M. Hofmann a repris l'étude des phosphines et est parvenu à combler les lacunes que présentaient ces composés, en donnant naissance, dans les séries méthylique, amylique et éthylique, aux monophosphines primaires et secondaires, dont la production n'avait pas été jusqu'alors réalisée.

Ces phosphines primaires et secondaires prennent à la fois naissance par l'action de l'iodure de phosphonium (iodhydrate d'hydrogène phosphoré) sur les iodures des radicaux alcooliques en présence d'un oxyde métallique, de l'oxyde de zinc, par exemple. La réaction fort simple s'explique, en prenant le cas de l'iodure d'éthyle, par l'équation



§ 977. Je vais vous exposer sommairement le mode de génération de ces différents produits, dont je vous ferai connaître ensuite les propriétés principales.

Le mélange des substances réagissantes, introduit dans des tubes scellés, est maintenu pendant six à huit heures à une température de 140 à 150 degrés.

Au bout de ce temps, les tubes sont remplis d'une masse cristalline qui n'est autre qu'une combinaison de l'iodure de zinc produit avec les iodures des phosphines qui se sont formés simultanément. Il reste, en outre, un excès d'iodure de phosphonium qui est facilement décomposable par l'eau.

La séparation des deux bases phosphorées peut s'effectuer de la manière la plus nette, les sels de la *monéthylphosphine* étant décomposables par l'eau, tandis que ceux de la *diéthylphosphine* n'éprouvent aucune altération au contact de ce liquide. On fait donc arriver un filet d'eau refroidie et bouillie sur le produit brut de la réaction précédente, qu'on a disposé dans une cornue. La *monéthylphosphine* mise en liberté se dégage par la distillation et peut être recueillie dans un récipient refroidi. En faisant agir la potasse sur le résidu dès que le composé précédent a été entraîné, on met en liberté la *diéthylphosphine*, qu'on déshydrate en la faisant digérer sur de l'hydrate de potasse solide, et distillant ensuite, soit dans le vide, soit dans un courant de gaz inerte.

En remplaçant l'iodure d'éthyle par les iodures de méthyle, de propyle, d'amyle, etc., on obtient les *phosphines méthylique, propylique, amylique*, primaires et secondaires, avec la plus grande facilité. Nous allons passer successivement en revue les diverses phosphines de la série grasse.

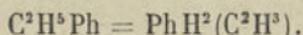
## SÉRIE MÉTHYLIQUE.

§ 978. La *méthylphosphine* est un gaz incolore d'une odeur repoussante, condensable en un liquide plus léger que l'eau, qui bout à  $-14$  degrés sous une pression de  $0^m,758$ .

Elle est à peine soluble dans l'eau. L'alcool à 95 centièmes en absorbe vingt fois son volume à zéro et l'éther soixante-dix fois. Ce gaz répand à l'air d'épaisses fumées blanches, sans toutefois s'enflammer ni faire explosion. La combustion de la méthylphosphine dans l'air peut s'effectuer par le contact d'une baguette chauffée au rouge sombre. Elle s'enflamme au contact du chlore, du brome et de l'acide azotique.

Elle forme des sels bien définis que l'eau décompose et qui blanchissent les matières colorantes à la manière du chlore. La base libre ne possède pas cette action décolorante.

Sa composition est représentée par la formule

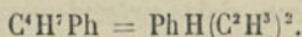


La *diméthylphosphine* est un liquide incolore et transparent, plus léger que l'eau. Elle bout à 25 degrés, comme son isomère, l'éthylphosphine. Elle s'enflamme à l'air et brûle avec une flamme blanche très-éclairante. L'inflammabilité spontanée de cette substance donne lieu souvent à des explosions.

Cette base s'unit facilement aux acides, avec lesquels elle forme des sels solubles non décomposables par l'eau.

Le chlorhydrate produit avec le bichlorure de platine une combinaison très-bien cristallisée.

Sa composition est représentée par la formule



§ 979. La *triméthylphosphine*, qui se produit également par

l'action de l'iodure de méthyle sur le phosphure de zinc, à la température de 180 degrés, est un liquide incolore, d'une saveur chaude et amère, dont l'odeur des plus désagréables a tout à la fois quelque chose d'alliacé et d'ammoniacal. Elle ramène au bleu le tournesol rougi par les acides, bout à 42 degrés et sature parfaitement les acides, avec lesquels elle forme des sels cristallisables, que la potasse et la chaux décomposent même à froid.

Elle fume à l'air et s'y enflamme quelquefois. Par son oxydation lente, elle se transforme en *oxyde de triméthylphosphine*.

Elle brûle avec explosion lorsqu'on la projette dans un flacon rempli d'oxygène pur. Elle réduit l'oxyde de mercure en s'échauffant et produit un sublimé d'aiguilles blanches d'oxyde de triméthylphosphine.

Les iodures de méthyle, d'éthyle et d'amyle s'échauffent fortement par leur contact avec la triphosphométhyline et donnent naissance à de belles combinaisons cristallisées.

#### SÉRIE ÉTHYLIQUE.

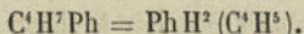
§ 980. La *monéthylphosphine* est un liquide incolore très-limpide et plus léger que l'eau, dans laquelle elle est insoluble.

Elle possède un pouvoir réfringent considérable. Elle bout à 25 degrés. Son odeur, qui est des plus repoussantes, rappelle celle des carbylamines. Sa vapeur fait naître dans la bouche et jusque dans le pharynx une sensation d'amertume qui ne persiste pas en raison de sa facile oxydation et de sa grande volatilité.

Elle répand d'épaisses fumées blanches à l'air et s'enflamme au contact du chlore, du brome et de l'acide nitrique fumant. Elle se combine au soufre et au sulfure de carbone, avec lesquels elle forme des composés liquides.

Elle s'unit aux acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique. Le chlorhydrate forme avec le bichlorure de platine un magnifique sel qui cristallise en aiguilles cramoisies. Le plus beau sel est l'iodhydrate, qui se présente sous la forme de tables quadrilatères sublimables à 100 degrés dans un courant d'hydrogène. L'eau le décompose en ses deux éléments.

La composition de la *monéthylphosphine* est représentée par la formule



§ 981. La *diéthylphosphine* est un liquide incolore, mobile, transparent, neutre, fortement réfringent, surnageant l'eau, dans laquelle elle est insoluble.

Elle bout à 85 degrés. Son odeur pénétrante et persistante ne rappelle en rien celle de l'éthylphosphine.

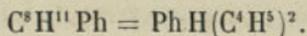
Elle s'échauffe au contact de l'air au point de s'enflammer quelquefois. Elle s'unit au soufre et au sulfure de carbone en formant des composés liquides.

Elle se dissout aisément dans tous les acides et forme des sels qui cristallisent difficilement, à l'exception de l'iodhydrate.

Le chloroplatinate cristallise en gros prismes orangés.

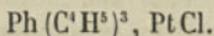
Ses sels résistent à l'action de l'eau.

La composition de la diéthylphosphine est représentée par la formule



§ 982. La *triéthylphosphine* est un liquide incolore, doué d'une odeur alliagée particulière, bouillant à la température de 128 degrés, formant avec les divers acides des composés cristallisables et bien définis. Le chlorhydrate de triéthylphosphine donne avec le bichlorure de platine un composé qui cristallise parfaitement bien.

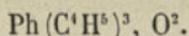
En chauffant la triéthylphosphine avec du bichlorure de platine, la liqueur brune produite par le contact de ces corps se décompose promptement et l'on obtient, ainsi que nous l'avons observé, M. Gal et moi, un dichlorure de triéthylphosphine et une magnifique substance qui cristallise en prismes très-volumineux, jaune de soufre, dont la composition, analogue à celle du sel vert de Magnus, est représentée par la formule



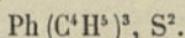
Chauffée légèrement au contact de l'air, elle s'y enflamme.

Par une oxydation très-lente, elle se change en une belle matière cristallisée qui n'est autre qu'un *oxyde de triéthylphos-*

phine



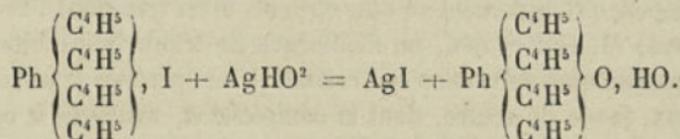
Le soufre se combine également à chaud à la triéthylphosphine, en produisant un composé semblable au précédent qui cristallise par le refroidissement et dont la composition est représentée par la formule



§ 983. Lorsqu'on traite la triéthylphosphine par les iodures de méthyle, d'éthyle ou d'amyle, elle s'échauffe fortement et se concrète bientôt en donnant naissance à des produits que l'alcool dissout facilement, surtout à chaud, et qu'il abandonne par l'évaporation sous la forme de cristaux d'une grande beauté.

Ces différents composés, dont j'ai fait avec M. Hofmann une étude approfondie, peuvent être considérés comme des iodures d'un radical à base de phosphore, correspondant à l'ammonium, dans lequel cette substance remplacerait l'azote. Les produits précédents correspondraient donc de la manière la plus évidente à l'iodure de *tétréthylammonium*. En effet, les dissolutions aqueuses de ces substances, traitées par les sels d'argent, donnent naissance à de l'iodure d'argent, ainsi qu'à des sels qui cristallisent facilement par l'évaporation. Si l'on traite pareillement ces produits par de l'oxyde d'argent précipité récemment, on obtient de l'iodure d'argent et les hydrates de ces mêmes bases, qui présentent les analogies les plus manifestes avec les hydrates des oxydes alcalins.

Si l'on fait agir, par exemple, l'oxyde d'argent sur l'*iodure de tétraphosphéthylum*, on a



Ce composé, qui présente une alcalinité considérable et se comporte avec les dissolutions métalliques à la manière de l'hydrate de potasse, possède, de même que ses homologues, les propriétés d'un véritable radical, ainsi que je vous l'ai fait voir dans le Chapitre spécial consacré à l'histoire des radicaux.

## SÉRIE PROPYLIQUE.

§ 984. L'iodure d'isopropyle, soumis à des traitements semblables à ceux que nous venons de décrire à l'égard des iodures de méthyle et d'éthyle, donne également naissance à trois produits nettement définis, savoir :

L'*isopropylphosphine*, liquide incolore et très-mobile, qui bout à 41 degrés. Ses sels sont décomposés par l'eau.

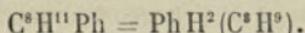
La *diisopropylphosphine*, liquide incolore, mobile et très-réfringent, bouillant à 128 degrés. Ses sels ne sont pas décomposés par l'eau.

La *triisopropylphosphine*, liquide incolore qui, de même que la triéthylphosphine, forme des cristaux rouges avec le sulfure de carbone.

## SÉRIE BUTYLIQUE.

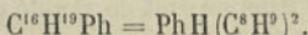
§ 985. La *butylphosphine* est un liquide incolore et mobile qui bout à 62 degrés. Son isomère, la diéthylphosphine, bout à 55 degrés.

Sa composition est représentée par la formule

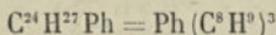


La *dibutylphosphine* est un liquide incolore très-limpide, bouillant à 153 degrés. Elle est très-oxydable et prend feu à l'air.

Sa composition est exprimée par la formule



La *tributylphosphine*



est un liquide incolore qui bout à 215 degrés.

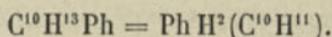
Elle s'unit directement à l'iodure de butyle et donne naissance à l'*iodure de tétrabutylphosphonium*.

## SÉRIE AMYLIQUE.

§ 986. L'*amylyphosphine* est un liquide incolore plus léger que l'eau, dans laquelle elle est insoluble. L'alcool et l'éther la dis-

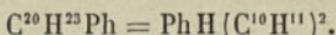
solvent facilement. Elle bout entre 106 et 107 degrés. Elle absorbe l'oxygène avec élévation de température.

Sa composition est exprimée par la formule



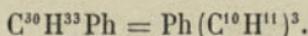
La *diamylphosphine* est un liquide incolore, bouillant entre 210 et 215 degrés. Elle répand à l'air d'abondantes fumées blanches qui sont phosphorescentes dans l'obscurité.

Sa composition est exprimée par la formule



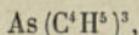
La *triamylphosphine* est un liquide incolore bouillant vers 300 degrés. Elle s'unit à l'oxygène, au soufre, à l'iodure de méthyle.

Sa composition est exprimée par la formule



### Arséniures d'éthyle ou éthylarsine.

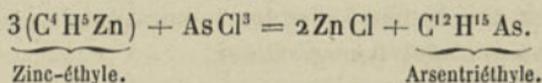
§ 987. Lorsqu'on a fait réagir de l'iodure d'éthyle sur de l'arséniure de sodium, il se dégage une quantité de chaleur très-notable, et l'on obtient à la distillation trois produits distincts dont le plus important est l'*arsentriéthyle*



qu'on peut préparer dans un état de pureté parfaite, ainsi que nous l'avons constaté M. Hofmann et moi, en faisant agir le trichlorure d'arsenic,



sur le zinc-éthyle. En effet, on a



Je ne reviendrai pas sur ces produits, dont je vous ai fait connaître les propriétés principales dans le Chapitre consacré à l'histoire des radicaux.

## CHAPITRE XXIV.

## URÉES.

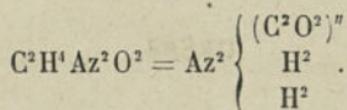
Généralités sur les urées. — Urée normale; préparation, propriétés. — Examen de quelques urées composées. — Éthylurée. — Diéthylurée. — Phénylurée. — Diphénylurée. — Urées azophosphorées. — Urées à radicaux d'acides. — Urée sulfurée ou *sulfurée*.

§ 988. A l'ammoniaque, ainsi qu'à ses dérivés dont je vous ai tracé l'histoire dans le Chapitre précédent, vient se rattacher un groupe de corps dont l'urée normale peut être considérée comme le type, et que pour cette raison on désigne sous le nom d'*urées composées*. Tous ces produits, qui jouent le rôle de bases faibles et qui se caractérisent par la propriété de former avec l'acide nitrique des sels peu solubles et facilement cristallisables, peuvent s'obtenir par le contact direct de l'acide cyanique avec les diverses bases ammoniacales.

Qu'on fasse arriver des vapeurs cyaniques dans de l'ammoniaque ou qu'on porte à l'ébullition la dissolution du cyanate d'ammoniaque provenant de l'action réciproque du sulfate d'ammoniaque et du cyanate de potasse, et bientôt, par une simple transposition moléculaire, le cyanate ammoniacal se change en un isomère qui n'est autre que l'urée.

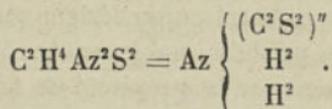
Remplace-t-on l'ammoniaque par une monamine primaire, éthylamine, amyamine, phénylamine, etc., des phénomènes semblables se produisent : les substances mises en présence s'ajoutent et forment par leur juxtaposition une urée plus ou moins complexe, suivant la nature de la base ammoniacale employée.

La production de ces urées au moyen de la réaction de l'acide chlorocarbonique sur l'ammoniaque et ses analogues conduit naturellement à considérer l'urée comme une diamine résultant de la substitution de  $C^2O^2$  à  $H^2$  dans la double molécule d'ammoniaque ou d'une monamine primaire. La constitution de l'urée normale pourrait alors s'exprimer au moyen de la formule



En remplaçant l'hydrogène libre par les radicaux alcooliques ou divers groupements plus ou moins complexes, on donnerait ainsi naissance aux différentes urées composées.

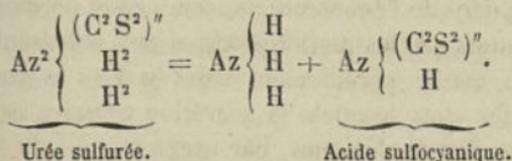
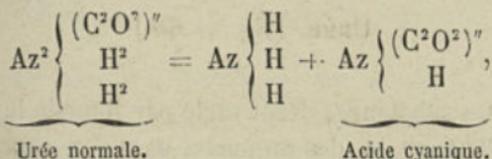
Pareillement, en faisant réagir l'acide sulfocarbonique soit sur l'ammoniaque, soit sur les diverses monamines primaires, on détermine une élimination d'acide sulfhydrique et formation d'un produit dont la composition est entièrement comparable à celle de l'urée correspondante. Dans le cas particulier de l'ammoniaque, la composition du produit est exprimée par la formule



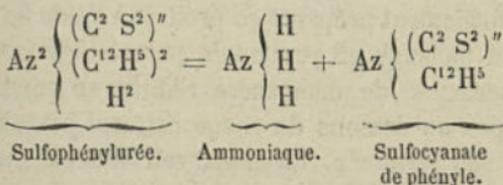
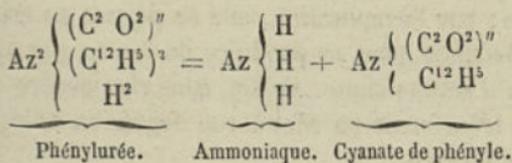
§ 989. Lorsqu'on traite l'urée par des acides ou des alcalis hydratés en ayant soin d'élever la température, cette substance se dédouble en ammoniaque et en acide carbonique; cette transformation exige l'intervention d'une molécule d'eau. Remplace-t-on l'urée normale par une urée composée quelconque, on observe une métamorphose analogue : seulement cette fois l'ammoniaque normale est remplacée par une ammoniaque conjuguée qui varie suivant la nature de l'urée sur laquelle on opère. Ainsi, dans le cas de l'éthylurée, c'est de l'éthylamine qui se dégage : la phénylurée fournirait de la phénylamine, etc.

Fait-on agir de l'acide phosphorique anhydre soit sur l'urée, soit sur la combinaison sulfurée correspondante, ces corps se dédoublent en ammoniaque et acides cyanique ou sulfocyanique,

ainsi que l'expriment les équations suivantes :



Remplace-t-on l'urée normale ou sulfurée par les diverses urées composées, on observe des résultats exactement semblables : c'est ainsi que la phénylurée et la sulfophénylurée se dédoublent, dans les circonstances que nous venons d'examiner précédemment, en cyanate de phényle et sulfocyanate de phényle. En effet, on a



Cette transformation si simple de l'urée normale et des urées composées permettra d'obtenir un grand nombre de combinaisons semblables, que la théorie nous fait prévoir, mais que l'expérience directe n'a pas encore réalisées.

Ces généralités posées, nous allons examiner rapidement les propriétés les plus saillantes de l'urée normale, ainsi que de quelques urées composées.

## URÉE. (Éq. = 60.)

§ 990. Cette substance, découverte par Rouelle le jeune dans l'urine de l'homme et des animaux, et qu'on rencontre dans d'autres liquides de l'économie animale, est le dernier terme des métamorphoses que les matières organiques subissent au sein de l'organisme. On l'a pareillement trouvée dans le sang de quelques malades chez lesquels la sécrétion urinaire est troublée, dans le sang des cholériques, par exemple.

On peut facilement l'extraire de l'urine en l'évaporant en consistance de sirop clair, laissant refroidir et ajoutant peu à peu de l'acide nitrique ; il se précipite bientôt des cristaux de *nitrate d'urée* qu'on décolore à l'aide du charbon animal. On dissout ensuite le sel ainsi purifié dans la plus petite quantité d'eau possible, on le décompose par le carbonate de potasse et l'on évapore à sec. En reprenant le résidu par l'alcool, on dissout l'urée seule ; par l'évaporation, elle se dépose en cristaux.

Cette substance peut se produire de toutes pièces au moyen du cyanate d'ammoniaque. Ce sel, sans rien perdre et sans rien gagner, se transforme en effet à 100 degrés en urée, qui est un produit isomérique.

On peut facilement préparer ce produit à l'aide de la méthode suivante. On mélange 28 parties de prussiate jaune de potasse et 14 de peroxyde de manganèse réduits en poudre fine, on chauffe un peu au-dessous du rouge naissant jusqu'à ce que la combustion soit terminée. La masse refroidie est dissoute dans l'eau, puis on ajoute à la liqueur 20  $\frac{1}{2}$  parties de sulfate d'ammoniaque sec et l'on porte à l'ébullition ; il se dépose du sulfate de potasse. En évaporant à sec et reprenant le résidu par de l'alcool, l'urée se dissout seule et peut être obtenue par l'évaporation.

Suivant M. Williamson, on peut encore obtenir cette substance en chauffant l'oxamide avec de l'oxyde de mercure dans un tube de verre, sur une lampe à alcool. Je vous ai fait connaître cette réaction § 901.

§ 991. A l'état de pureté, l'urée est incolore et inodore. Sa saveur, fraîche et légèrement amère, ressemble à celle du salpêtre.

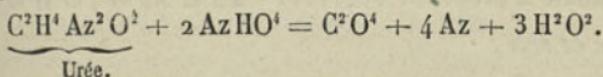
Elle fond vers 120 degrés, se décompose à une température un peu supérieure, dégage de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque, et laisse un résidu blanc auquel on a donné le nom d'*amméline*. La production de cette substance est précédée de celle d'un autre produit que nous étudierons plus loin, sous le nom de *biuret*. Si l'on chauffe plus fortement encore, on obtient de l'acide cyanurique, puis de l'acide cyanique, ainsi que nous l'avons fait l'avoir § 988.

L'urée se dissout dans son propre poids d'eau froide et en toute proportion dans l'eau bouillante. Elle exige pour se dissoudre 4 parties d'alcool froid et 2 seulement d'alcool bouillant.

Le chlore décompose l'urée sous l'influence de l'eau; on obtient de l'acide chlorhydrique, de l'acide carbonique et de l'azote.

Si l'on fait passer du chlore sec sur de l'urée en fusion, il se forme de l'acide cyanurique, de l'acide chlorhydrique, du sel ammoniac et de l'azote.

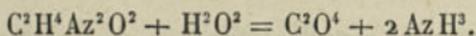
L'acide nitreux décompose instantanément l'urée en gaz carbonique, azote et eau. La réaction peut s'expliquer à l'aide de l'équation



Une solution d'azotate acide d'oxydure de mercure détermine la même métamorphose.

Fondue avec de la potasse caustique ou traitée par de l'acide sulfurique concentré et chaud, l'urée se convertit en acide carbonique et ammoniaque.

Cette réaction peut s'effectuer sous l'influence de l'eau seule, à la condition d'enfermer les matières dans un tube scellé à la lampe, qu'on chauffe à 140 degrés. Cette réaction s'explique au moyen de l'équation



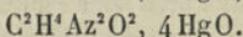
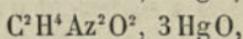
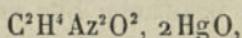
La dissolution aqueuse d'urée s'altère même à la température

ordinaire, quoique très-lentement, lorsqu'on l'abandonne à l'air, et se transforme entièrement en carbonate d'ammoniaque; cette transformation s'effectue rapidement, au contraire, sous l'influence de la petite quantité de matière muqueuse contenue dans les urines.

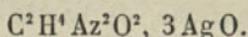
L'urée se combine avec des acides, des oxydes et quelques sels, à la manière de certains alcaloïdes, donnant ainsi naissance à des composés bien définis, en fixant 1 équivalent d'eau.

Ces combinaisons peuvent se représenter par les formules suivantes :

*Urée et oxyde de mercure.* — Il existe trois combinaisons représentées par les formules



*Urée et oxyde d'argent :*



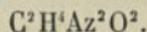
*Urée et acides :*

Chlorhydrate d'urée.....	$\text{C}^2\text{H}^4\text{Az}^2\text{O}^2, \text{ClH},$
Azotate d'urée.. . . . . .	$\text{C}^2\text{H}^4\text{Az}^2\text{O}^2, \text{AzHO}^6,$
Oxalate d'urée.....	$2\text{C}^2\text{H}^4\text{Az}^2\text{O}^2, \text{C}^4\text{H}^2\text{O}^8.$

*Urée et sels :*

Chlorure de sodium et urée.	$\text{C}^2\text{H}^4\text{Az}^2\text{O}^2, \text{NaCl} + \text{H}^2\text{O}^2,$
Chlorure de mercure et urée.	$\text{C}^2\text{H}^4\text{Az}^2\text{O}^2, 2\text{HgCl},$
Nitrate de soude et urée... .	$\text{C}^2\text{H}^4\text{Az}^2\text{O}^2, \text{AzNaO}^6,$
Nitrate de chaux et urée... .	$\text{C}^2\text{H}^4\text{Az}^2\text{O}^2, \text{AzCaO}^6,$
Nitrate de magnésie et urée.	$(\text{C}^2\text{H}^4\text{Az}^2\text{O}^2)^2, \text{AzMgO}^6,$
Nitrate d'argent et urée... .	$\left. \begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^4\text{Az}^2\text{O}^2, \text{AzAgO}^6, \\ \text{C}^2\text{H}^4\text{Az}^2\text{O}^2, 2(\text{AzAgO}^6). \end{array} \right\}$

La composition de l'urée est exprimée par la formule



§ 992. Lorsqu'on maintient de l'urée pure en fusion à la température de 150 à 170 degrés, de l'ammoniaque se dégage, et l'on

obtient un résidu pâteux. Ce dernier, traité par l'eau bouillante, donne une liqueur qui, décomposée par le sous-acétate de plomb, puis évaporée jusqu'à cristallisation, après la séparation préalable de l'excès de métal par l'acide sulfhydrique, laisse déposer de petits cristaux grenus qu'on purifie par de nouvelles cristallisations.

Ce produit, qu'on désigne sous le nom de *biuret*, se dissout dans l'alcool et dans l'eau. Sa dissolution dans le premier de ces liquides l'abandonne sous forme de larges feuillets anhydres ou de longues aiguilles.

Toutes les fois que ce corps se présente sous la forme de cristaux grenus, on peut être assuré qu'il est impur.

L'acide sulfurique au maximum de concentration, ainsi que l'acide azotique ordinaire, le dissout sans l'altérer.

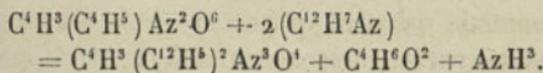
Sa dissolution n'est précipitée ni par les sels de plomb ni par ceux d'argent.

Une température supérieure à 170 degrés le décompose, de l'ammoniaque se dégage, et l'on obtient un résidu d'acide cyanurique.

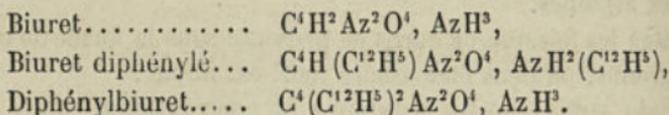
Le biuret pouvant être considéré comme l'amide, de l'acide allophanique devait s'obtenir à l'état de pureté parfaite au moyen de l'action réciproque de l'ammoniaque et de l'éther allophanique: c'est ce que l'expérience confirme pleinement.

§ 993. On pouvait penser d'après cela qu'en faisant agir les ammoniaques composées sur l'éther allophanique on obtiendrait une série de *biurets substitués*. Il n'en est rien cependant en ce qui concerne les amines de la série grasse et, en effet, en chauffant à 160 degrés une dissolution concentrée d'éthylamine avec de l'allophanate d'éthyle, on obtient de l'uréthane, de l'acide carbonique et de l'ammoniaque, dont la formation est déterminée par l'intervention de l'eau.

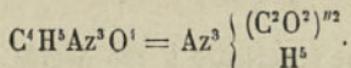
On obtiendrait sans doute un résultat différent avec l'éthylamine anhydre. Ce qu'il y a de certain, c'est qu'en faisant agir l'aniline sur l'allophanate d'éthyle, à la température de 190 degrés, on obtient du *biuret diphenylé*. En effet, on a



Ce produit, dont la composition est identique à celle d'un autre *diphénylbiuret*, dérivé du bicyanate de phényle, jouit de propriétés différentes, ce qui tient à la différence de constitution de ces deux composés, la substitution du phényle dans le biuret diphénylé s'étant effectuée tout à la fois dans l'acide cyanique et dans l'ammoniaque, tandis que dans le diphénylbiuret la substitution de ce même phényle s'est produite en entier dans l'acide cyanique; c'est ce qu'il est facile de comprendre à l'inspection des équations suivantes :



La composition du biuret est représentée par la formule



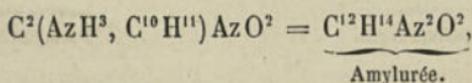
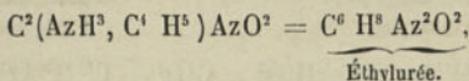
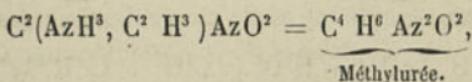
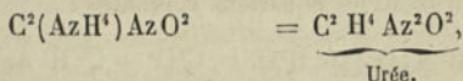
### Urées composées.

§ 994. On donne le nom d'*urées composées* à des produits qui renferment les éléments de l'urée normale, dans laquelle 1 ou plusieurs équivalents d'hydrogène se trouvent remplacés par des radicaux d'alcool. Ces composés forment avec les acides des sels nettement cristallisés et se détruisent à la manière de l'urée normale sous l'influence de l'eau, donnant ainsi naissance à du carbonate d'ammoniaque et à du carbonate d'une monamine primaire.

C'est à M. Chancel qu'on doit la découverte de la première urée composée, la *phénylurée*.

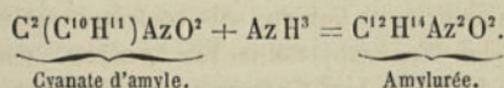
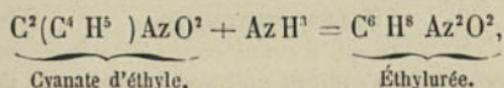
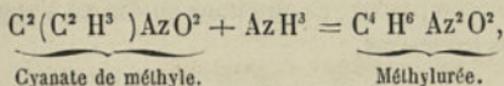
§ 995. Lorsque, au lieu de traiter l'acide cyanique par l'ammoniaque, on fait agir sur ce produit des ammoniaques composées (méthylamine, éthylamine, amylamine, etc.), on obtient des substances (méthylurée, éthylurée, amylurée, etc.) qui ne diffèrent de l'urée normale qu'en ce qu'une molécule d'hydrogène s'y trouve remplacée par les groupements méthyle, éthyle, amyle, etc.;

c'est ce qu'indiquent les équations suivantes :



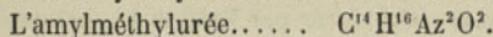
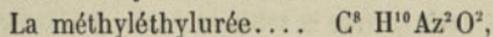
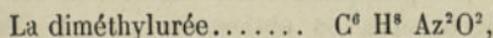
.....

Ces mêmes composés s'obtiennent doués de propriétés identiques, en faisant réagir l'ammoniaque sur les divers éthers cyaniques :



.....

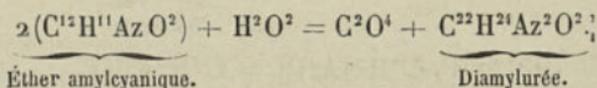
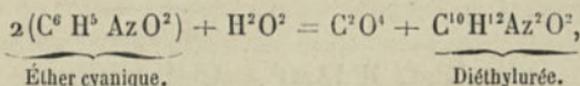
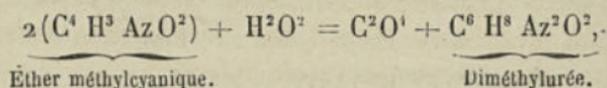
§ 996. Si, au lieu de faire agir de l'ammoniaque sur l'éther méthylcyanique, on fait agir la méthylamine, l'éthylamine, l'amylamine, etc., on obtient



L'action des différentes bases ammoniacales sur l'éther cyanique donne des urées analogues.

L'action de l'eau sur les cyanates de méthyle, d'éthyle, d'a-

myle, etc., donne pareillement naissance aux urées précédentes, ainsi que l'expriment les équations suivantes :



Ces derniers produits sont entièrement identiques à ceux qu'on obtient par la méthode précédente. Nous n'insisterons pas davantage sur ces résultats remarquables, dont on doit la découverte à M. Wurtz.

Nous n'examinerons ici d'une manière particulière que deux ou trois urées composées; ce que nous en dirons s'appliquera du reste à toutes les autres.

### URÉES ÉTHYLIQUES.

§ 997. *L'éthylurée* s'obtient soit en faisant agir l'éther cyanique sur l'ammoniaque liquide, soit en faisant arriver des vapeurs cyaniques dans l'éthylamine. Elle se sépare de ses dissolutions sous la forme de beaux prismes un peu striés. L'alcool et l'éther la dissolvent avec facilité. Une température de 200 degrés la décompose en dégageant de l'ammoniaque.

La potasse la transforme à l'aide de la chaleur en carbonate, en dégageant de l'éthylamine et de l'ammoniaque.

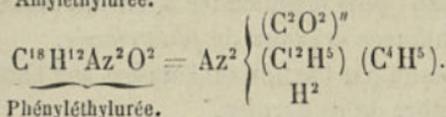
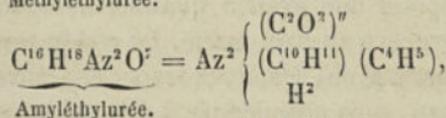
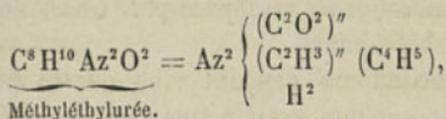
Elle n'est pas précipitée d'une dissolution concentrée par l'acide azotique, mais on obtient un nitrate d'éthylurée en abandonnant dans le vide la solution acide des deux substances.

On obtient la *diéthylurée* par l'action réciproque de l'éthylamine et de l'éther cyanique. Cette même substance prend également naissance lorsqu'on fait agir l'eau sur l'éther cyanique, ainsi que nous l'avons vu précédemment.

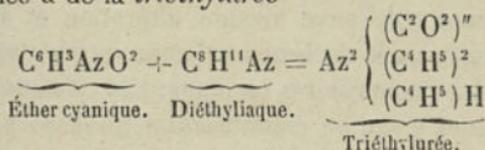
Lorsqu'on chauffe un bain d'eau bouillante un mélange de

cette substance et d'acide nitrique, on obtient le nitrate de diéthylurée sous la forme de prismes rhomboïdaux aplatis.

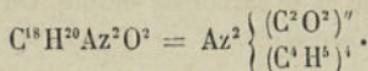
§ 998. Fait-on agir sur l'éther cyanique la méthylamine, l'amylamine ou l'aniline, on obtient des urées mixtes, à radical d'éthyle et de méthyle, d'amyle et de phényle :



L'action de la diéthyliaque sur l'éther cyanique donne à son tour naissance à de la *triéthylurée*



Enfin, lorsqu'on fait arriver des vapeurs cyaniques sur l'hydrate de tétréthylammonium, on obtient une substance cristalline qui ne diffère de l'urée normale qu'en ce que les 4 équivalents d'hydrogène de cette substance se trouvent remplacés par 4 équivalents d'éthyle : c'est par conséquent la *tétréthylurée*. La composition de cette substance est représentée par la formule



## URÉES PHÉNYLIQUES.

§ 999. La phénylurée, qu'on désigne aussi sous le nom de *carbanilamide*, s'obtient soit en traitant l'aniline par l'acide cyanique ou le gaz chloroxycarbonique, soit en faisant agir de

l'oxyde d'argent sur la sulfocarbanilide, ou bien encore en traitant la nitrobenzamide par le sulfhydrate d'ammoniaque.

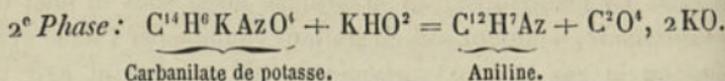
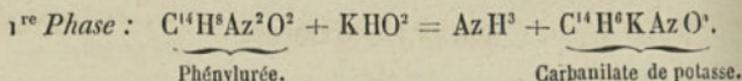
M. Chancel opère de la manière suivante : il dissout la nitrobenzamide dans l'eau bouillante, puis ajoute au liquide du sulfhydrate d'ammoniaque. Lorsque ce réactif a été employé en quantités suffisantes, il ne se dépose plus traces de nitrobenzamide par le refroidissement.

Le mélange abandonné pendant vingt-quatre heures à lui-même laisse déposer une grande quantité de soufre. On filtre alors, puis on évapore au bain-marie. Le résidu repris par l'eau chaude est débarrassé des dernières traces de soufre. La liqueur filtrée de nouveau, puis abandonnée à l'évaporation spontanée, fournit de magnifiques cristaux de *phénylurée*.

Le produit obtenu par l'action de l'aniline sur l'acide cyanique n'est qu'un isomère de ce dernier.

Cette substance se dissout facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther. Les deux dernières dissolutions s'altèrent à l'air. La dissolution aqueuse n'éprouve aucune altération et fournit par l'évaporation spontanée de beaux prismes aplatis, transparents, volumineux et à peine colorés en jaune. Ces cristaux, qui renferment 2 atomes d'eau de cristallisation, fondent à 72 degrés et ne perdent leur eau qu'entre 100 et 120 degrés.

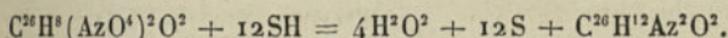
Chauffée soit avec de la potasse caustique, soit avec de la chaux potassée, la phénylurée se dédouble en aniline et ammoniaque; on retrouve dans la cornue du carbonate de potasse. Si l'on chauffe avec modération, il ne se dégage que de l'ammoniaque, et l'on obtient du *carbanilate de potasse*; c'est la décomposition de ce sel sous l'influence d'une température plus élevée qui fournit l'aniline et le carbonate alcalin. On peut se rendre compte de ces métamorphoses au moyen des équations suivantes :



La phénylurée possède tous les caractères d'un alcaloïde; elle se combine avec les acides, le nitrate d'argent, les chlorures de mercure et de platine.

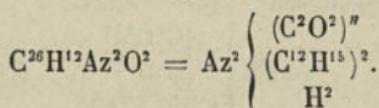
Les sels de phénylurée possèdent une réaction acide. Ils cristallisent en général avec facilité.

La *diphénylurée*, qu'on désigne sous le nom de *flavine*, s'obtient par l'action réciproque de la binitrobenzone et du sulfhydrate d'ammoniaque :

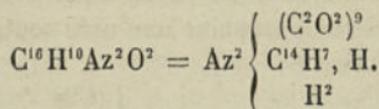


Cette matière se présente sous la forme d'aiguilles d'un jaune pâle, presque insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther. La potasse en fusion la décompose en dégageant de l'aniline.

Sa constitution est exprimée par la formule

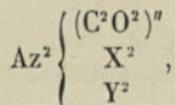


L'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur la nitrotoluamide permet d'obtenir l'*urée tolylique* ou *tolylurée*, dont la composition est exprimée par la formule

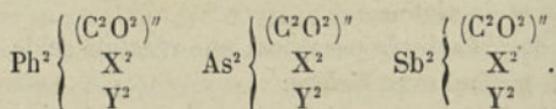


#### URÉES A BASE DE PHOSPHORE.

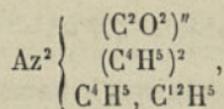
§ 1000. On doit aux recherches si intéressantes de M. Hofmann la connaissance d'urées composées à base d'azote et de phosphore, ce qui permet évidemment de prévoir la production d'urées à base de phosphore et d'arsenic. Ainsi, de même que les diverses urées peuvent être représentées par la formule générale



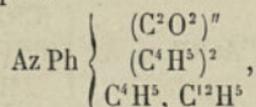
de même on peut concevoir la formation d'urées représentées par des formules parallèles



Or l'action du cyanate de phényle sur la triéthylamine engendrant une urée composée, représentée par la formule

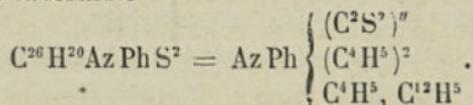


on devait penser qu'en remplaçant la triéthylamine par la triéthylphosphine on obtiendrait un résultat parfaitement semblable; c'est ce que l'expérience confirme : on obtient en effet, dans ces circonstances, le composé



qui ne diffère du précédent qu'en ce que 1 équivalent d'azote se trouve remplacé par 1 équivalent de phosphore.

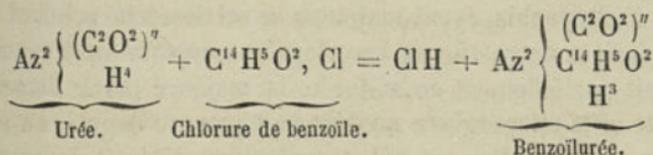
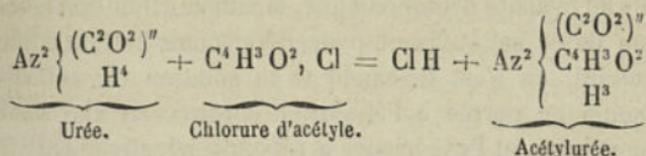
En remplaçant le cyanate de phényle par le sulfocyanure, on obtient avec la triéthylphosphine une urée toute semblable, représentée par la formule



La formation des composés précédents présente de l'intérêt en ce qu'elle nous démontre l'existence d'urées dans lesquelles les 4 équivalents d'hydrogène de cette substance sont remplacés par des molécules binaires. Quoique d'une composition très-complexe, ces urées se dédoublent à la manière de l'urée normale en leurs principes constituants, sous l'influence des acides et des alcalis.

## URÉES A RADICAUX D'ACIDES.

§ 1001. M. Zinin a découvert une nouvelle classe d'urées dans lesquelles une partie de l'hydrogène, au lieu d'être remplacée par des radicaux alcooliques, le serait par des radicaux d'acides. On n'a pu jusqu'à présent remplacer plus de 1 équivalent d'hydrogène par ces divers groupements. Ces produits s'obtiennent facilement par l'action des chlorures des radicaux d'acides sur l'urée : c'est ce qu'expriment les équations suivantes :

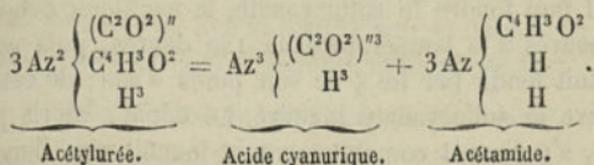


L'*acétylurée* se dépose de sa dissolution alcoolique bouillante en longues aiguilles soyeuses et de sa dissolution aqueuse en prismes rhomboïdaux groupés en étoiles ou en aiguilles.

La *benzoïlurée* cristallise dans l'alcool bouillant en lames quadrangulaires minces et allongées, souvent réunies par groupes.

On connaît pareillement une *butyrylurée* et une *valérylurée*.

Tous ces corps cristallisent avec facilité, mais ils sont incapables de s'unir aux acides à la manière des autres urées. La chaleur les décompose en acide cyanurique et amides primaires, ainsi que le démontre l'équation suivante :



## URÉE SULFURÉE. (Éq. = 76.)

§ 1002. De même que le cyanate d'ammoniaque est l'isomère de l'urée, de même le sulfocyanate d'ammoniaque est l'isomère d'une urée qui ne différerait de l'urée normale qu'en ce que la totalité de son oxygène serait remplacée par une quantité de soufre équivalente et que, pour cette raison, on désigne sous le nom de *sulfurée*.

Une température de 100 degrés appliquée pendant quelques instants au cyanate d'ammoniaque, la simple ébullition d'une dissolution de ce sel suffisant pour déterminer cette modification moléculaire, on s'est demandé si la solution du sulfocyanate d'ammoniaque portée à l'ébullition éprouverait une semblable métamorphose, et l'expérience a répondu négativement.

M. E. Reynolds, ayant maintenu ce sel desséché pendant quelques heures entre 160 et 170 degrés, constata qu'il se transformait partiellement en sulfurée, la majeure partie demeurant intacte si la température ne dépassait pas 170 degrés, ou se décomposant partiellement si la température s'élevait davantage.

M. Volhard, qui vient de reprendre tout récemment ces expériences, a démontré que, pour obtenir le rendement maximum en sulfurée, il ne fallait pas dépasser la température de fusion du sulfocyanate, c'est-à-dire environ 140 degrés. Si l'on chauffe plus fortement en effet, une portion de la sulfurée produite éprouve une transformation inverse, de telle sorte qu'il s'établit à un moment donné un état d'équilibre tel, que la proportion du sulfocyanate transformée en sulfurée est égale à celle de la sulfurée transformée en sulfocyanate.

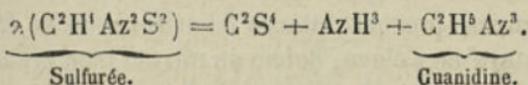
Afin donc d'obtenir la sulfurée en plus forte proportion possible, il faut fondre le sulfocyanate, le maintenir pendant huit à dix heures à la température de 140 degrés, puis reprendre le produit fondu par les  $\frac{2}{3}$  de son poids d'eau; de cette façon on enlève le sulfocyanate inaltéré. Le dépôt, repris par l'eau chaude, s'y dissout complètement et fournit une liqueur qui, abandonnée à l'évaporation, laisse déposer au bout de quelque

temps de longs cristaux soyeux qu'on débarrasse de l'eau mère et qu'on purifie par de nouvelles cristallisations.

§1003. L'urée sulfurée se présente soit sous la forme de longues aiguilles, soit en prismes courts et épais. Ceux-ci ne s'altèrent pas à l'air, à moins qu'il ne soit très-humide. Ils sont très-solubles dans l'eau et dans l'alcool, à peine solubles dans l'éther. La solution aqueuse est neutre et possède une saveur amère; elle ne colore pas en rouge, comme le sulfocyanate, les dissolutions de sels de peroxyde de fer.

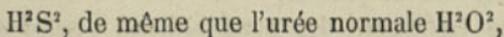
L'urée sulfurée fond à 149 degrés. Chauffée plus fortement, elle se boursoufle et laisse dégager du sulfhydrate d'ammoniaque. Porte-t-on la température à 190 degrés et au delà, on perçoit l'odeur du sulfure de carbone; il se forme alors du sulfocarbonate d'ammoniaque que l'on peut facilement recueillir, si la distillation s'opère dans une cornue. Si l'on a soin de ne pas dépasser la température de 190 degrés, le résidu renferme en majeure partie du sulfocyanate de guanidine, qu'on peut séparer par la dissolution et l'évaporation sous la forme de lamelles flexibles, et d'où l'on peut facilement extraire la guanidine en décomposant le produit précédent par le sulfate d'argent, puis le sulfate de guanidine formé par la baryte.

La formation de la guanidine dans cette circonstance s'explique de la manière la plus simple, lorsqu'on songe qu'il se produit en même temps du sulfure de carbone et de l'ammoniaque; l'équation suivante en rend parfaitement compte :

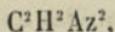


La proportion de cette substance formée dans la chauffe du sulfocyanate d'ammoniaque est très-notable et constitue, sans contredit, l'un de ses meilleurs modes de préparation.

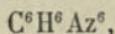
Si l'on pousse plus loin la distillation, on obtient de nouveaux produits; c'est ainsi que la sulfurée doit, en perdant



se changer en cyanamide

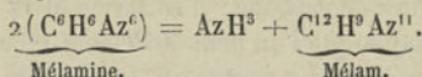


laquelle, ne pouvant exister à cette température, se polymérise en se changeant en *mélamine* ou *cyanoxamide*



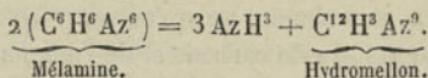
substance qui jouit des propriétés d'une base faible et s'unit aux divers acides avec lesquels elle forme des combinaisons nettement cristallisées. Par ébullition avec les acides concentrés, elle décompose facilement  $\text{H}^2\text{O}^2$ ,  $2\text{H}^2\text{O}^2$ ,  $3\text{H}^2\text{O}^2$ , avec séparation de 1, 2 ou 3 molécules d'ammoniaque et formation successive d'*amméline*, d'*ammélide* et d'*acide cyanurique*.

Cette substance est accompagnée d'un autre produit désigné sous le nom de *mélam*, qui en dériverait très-simplement par perte d'ammoniaque. En effet, on a

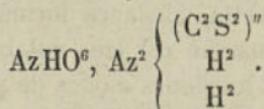


En perdant une quantité d'ammoniaque triple de la précédente, la mélamine se change en un autre produit qui se présente sous la forme d'une poudre jaune insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther dans les acides et les alcalis étendus.

La formation de ce produit, désigné sous le nom d'*hydromellon* et dans l'étude duquel nous ne saurions entrer, s'explique facilement au moyen de l'équation



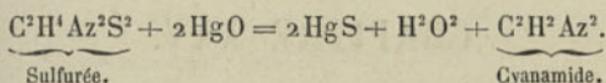
§ 4004. L'acide nitrique d'une densité de 1,25, versé dans une solution aqueuse presque saturée de sulfurée et en évitant que la température ne s'élève, donne un nitrate bien cristallisé dont la composition est représentée par la formule



La sulfurée donne naissance à plusieurs combinaisons définies avec le bichlorure de platine.

Elle forme également des combinaisons cristallisées avec le chlorure d'or et l'oxyde d'argent. Cette dernière se dépose par le refroidissement de sa dissolution en longues aiguilles soyeuses.

L'oxyde de mercure en présence de l'eau détermine la désulfuration immédiate de la sulfurée, même à froid, et sa transformation en cyanamide, ainsi que l'explique l'équation



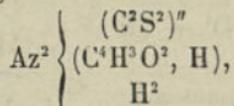
On reconnaît que la désulfuration est complète en prenant une goutte de la liqueur et y ajoutant une goutte d'une solution ammoniacale de nitrate d'argent.

Si la sulfurée n'est pas entièrement décomposée, on obtient une coloration brune; dans le cas contraire, on obtient une coloration jaune due à la formation de la *cyanamide argentine*.

Les principales réactions de la sulfurée sont calquées sur celles de l'urée normale, et, par l'action de certains réactifs, on peut faire naître une série de dérivés analogues à ceux que fournit cette substance, dans l'étude desquels nous ne saurions entrer ici et qui n'en diffèrent au point de vue de la composition qu'en ce que le soufre qu'elles renferment remplace une proportion équivalente d'oxygène dans les dérivés de l'urée.

On connaît, en effet, une méthylsulfurée, une éthyl, une amyl, une phénylsulfurée, etc. De même on peut remplacer dans la sulfurée de l'hydrogène par des radicaux d'acides et donner naissance à de véritables *uréides sulfurés*.

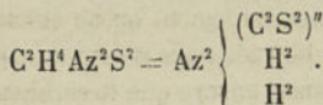
C'est ainsi que l'anhydride acétique dissout à chaud la sulfurée pour laisser déposer par le refroidissement une substance qui, purifiée par plusieurs cristallisations, présente une composition répondant à la formule



qui est celle de la *sulfurée acétylique*.

On connaît également une glycolylsulfurée, qui n'est autre que l'*acide hydantoïque sulfuré*, etc.

La composition de la sulfurée est représentée par la formule



## CHAPITRE XXV.

## ÉTHERS CARBAMIQUES OU URÉTHANES.

Examen de divers modes de production de ces composés. — Carbamate d'ammoniaque.

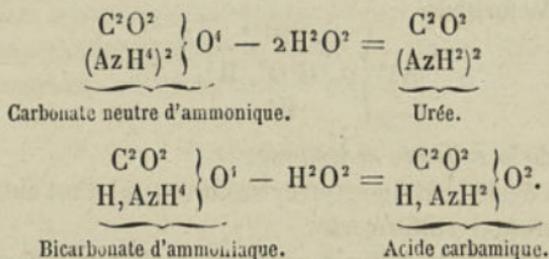
— Etude de quelques uréthanes. — Carbamate de méthyle ou uréthylane. —

Uréthane. — Propyluréthane. — Butyluréthane. — Amyluréthane. — Phényl-

uréthane. — Tolyuréthane. — Nyluréthane. — Naphtyluréthane.

Acides carbamiques et éthers carbamiques  
ou uréthanes.

§ 1005. L'acide carbonique étant diatomique est susceptible d'engendrer deux amides, l'une neutre, dérivant du carbonate neutre par la séparation de  $2\text{H}^2\text{O}^2$ , n'est autre que l'urée normale dont nous venons de tracer l'histoire dans le Chapitre précédent; la seconde, acide, non encore isolée, l'*acide carbamique*, correspond au carbonate acide d'ammoniaque, dont elle dériverait par la perte de  $\text{H}^2\text{O}^2$ . En effet, on aurait

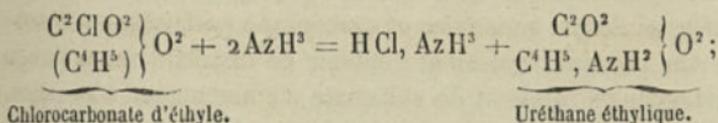


Jusqu'à présent, non-seulement on ne connaît pas l'acide carbamique à l'état de liberté, mais même aucun sel métallique de cet acide. On ne connaît encore que le carbamate d'ammoniaque

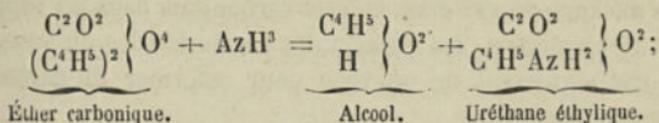
et les éthers carbamiques qui constituent le groupe des uréthanes.

Ces derniers peuvent s'obtenir :

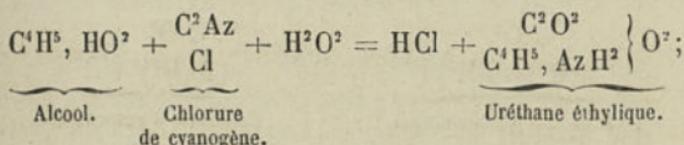
1° Par l'action de l'ammoniaque sur les éthers chlorocarbamiques (chloroformiques) des différents alcools



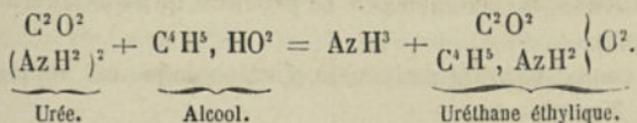
2° Par l'action de l'ammoniaque sur les éthers carboniques correspondants :



3° Par l'action du chlorure de cyanogène sur les alcools



4° En chauffant un mélange d'alcool et d'urée au réfrigérant ascendant. On observe dans ce cas un dégagement d'ammoniaque



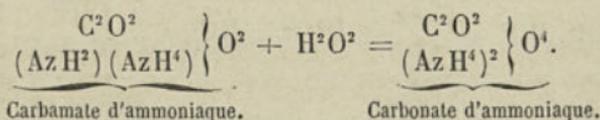
Dans le dernier mode de préparation que l'on doit à M. Hofmann, il se produit tout à la fois des uréthanes et des allophanates, ceux-ci se formant en plus forte proportion lorsqu'on fait intervenir un excès d'urée, les premières, au contraire, lorsqu'on emploie l'alcool en excès. Nous reviendrons sur cette réaction dans le prochain Chapitre.

## CARBAMATE D'AMMONIAQUE. (Éq. = 78.)

§ 1006. Ce composé, désigné dans la plupart des Traités de Chimie sous le nom de *carbonate anhydre d'ammoniaque*, s'obtient en faisant arriver dans des tubes soigneusement refroidis un mélange de gaz ammoniac et carbonique parfaitement desséchés. On pourrait également l'obtenir en distillant un mélange de carbonate de soude et de sulfamate d'ammoniaque bien secs.

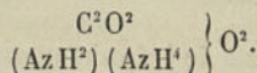
C'est une masse blanche dont l'odeur est ammoniacale et la réaction fortement alcaline. Il se volatilise vers 60 degrés et se condense intact par le refroidissement. La chaleur le décompose en un mélange de gaz ammoniac et carbonique dans les rapports de 2 à 1 en volumes. Au contact des parois froides du vase, ces deux gaz s'unissent de nouveau pour reformer du carbamate d'ammoniaque.

Ce composé dissous dans l'eau s'en assimile 1 molécule et re-produit du carbonate d'ammoniaque



Cette fixation d'eau par le carbamate d'ammoniaque ne se fait pas immédiatement: il suffit, pour s'en convaincre, de verser dans la liqueur la solution d'un sel de baryte; la précipitation du carbonate ne commence à se produire qu'au bout d'un certain temps.

La composition du carbamate d'ammoniaque est représentée par la formule



## CARBAMATE DE MÉTHYLE OU URÉTHYLANE. (Éq. = 75.)

§ 1007. Ce composé peut s'obtenir soit par l'action de l'ammoniaque sur le chlorocarbonate de méthyle, soit par l'action du chlorure de cyanogène sur l'alcool méthylique.

Purifiée par distillation et évaporation, l'uréthylane se présente sous la forme de tables allongées dérivant d'un prisme rhomboïdal oblique. Elle fond entre 52 et 55 degrés et se solidifie à 52 quand elle est bien sèche. Elle bout à 177 degrés. Sa densité sous forme gazeuse est de 2,62.

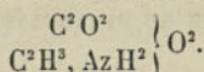
Elle est fort soluble dans l'eau, moins dans l'alcool et moins encore dans l'éther.

L'acide sulfurique étendu la décompose avec production de sulfate d'ammoniaque et d'esprit-de-bois; il se dégage en outre de l'acide carbonique.

Une solution de potasse détermine le même dédoublement.

L'acide sulfurique concentré la noircit avec dégagement d'acide sulfureux et de gaz inflammables.

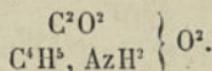
La composition de l'uréthylane est représentée par la formule



CARBAMATE D'ÉTHYLE OU URÉTHANE. (Éq. = 89.)

§ 1008. L'uréthane se prépare à la manière du composé précédent. C'est une substance blanche, fondant vers 55 degrés et distillant vers 180 degrés sans éprouver d'altération. Humide, elle se décompose à la distillation en dégageant de grandes quantités d'ammoniaque. L'eau la dissout très-bien à froid comme à chaud. L'alcool et l'éther la dissolvent en fortes proportions. Sa tendance à la cristallisation est si grande que quelques gouttes d'une dissolution de cette substance, abandonnées à l'évaporation spontanée, laissent déposer de grands cristaux d'une transparence parfaite.

Sa composition est représentée par la formule



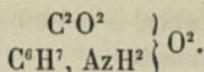
CARBAMATE DE PROPYLE OU PROPYLURÉTHANE. (Éq. = 103.)

§ 1009. Je me suis procuré ce produit soit en abandonnant à lui-même, dans un flacon bouché, du carbonate de propyle avec une

solution aqueuse d'ammoniaque, soit en maintenant pendant quelques heures au bain-marie un mélange d'alcool propylique et d'urée disposé dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Dans ce dernier cas, la formation de la propyluréthane est accompagnée de celle d'une petite quantité d'allophanate de propyle.

Cette substance, qui présente la plus parfaite ressemblance avec l'uréthane éthylique, cristallise en longs prismes brillants, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle fond entre 51 et 53 degrés et distille sans altération entre 194 et 196 degrés, lorsqu'elle est parfaitement sèche.

Sa composition est représentée par la formule



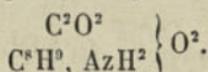
CARBAMATE DE BUTYLE OU BUTYLURÉTHANE. (Éq. = 117.)

§ 1010. M. Humann a préparé cette substance en chauffant en tubes scellés du chlorure de cyanogène avec de l'alcool butylique et distillant ensuite le liquide provenant de cette réaction. Les portions qui passent entre 200 et 220 degrés se solidifient par le refroidissement en une masse cristalline qu'on comprime dans du papier buvard et qu'on fait cristalliser ultérieurement dans l'alcool.

Je me suis procuré de mon côté l'uréthane butylique au moyen de l'action réciproque de l'alcool butylique et de l'urée.

Ce produit cristallise en écailles nacrées, douces au toucher, peu solubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool et l'éther. Elle fond vers 55 degrés et distille sans altération vers 210 degrés lorsqu'elle est très-sèche.

Sa composition est représentée par la formule



CARBAMATE D'AMYLE OU AMYLURÉTHANE. (Éq. = 131.)

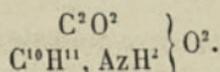
§ 1011. Cette substance, dont on doit la découverte à M. Medlock, s'obtient par l'action réciproque de l'alcool amylique et du

chlorure de cyanogène. M. Hofmann l'a préparée postérieurement en chauffant en vase clos un mélange d'alcool amylique et d'urée entre 160 et 180 degrés. Sa production est accompagnée de celle de l'allophanate d'amyle.

L'uréthane amylique se présente sous la forme de belles lames nacrées ou d'aiguilles soyeuses. Elle fond vers 60 degrés et distille sans altération à 220 degrés. L'eau, l'alcool et l'éther la dissolvent.

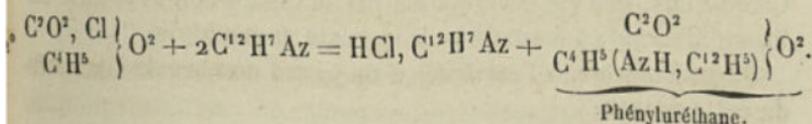
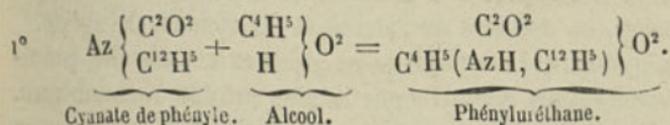
Distillée sur de la baryte caustique, elle dégage de l'ammoniaque et de l'alcool amylique en laissant pour résidu du carbonate de baryte.

L'acide sulfurique la dissout à froid et la décompose à chaud. Sa composition est représentée par la formule



§ 1012. On peut remplacer dans ces composés 1 équivalent d'hydrogène du radical  $\text{AzH}^2$  par 1 équivalent d'un radical d'alcool ou de phénol, et donner ainsi naissance à des uréthanes méthylées, éthylées, tolylées. Pour obtenir ce résultat, on peut employer deux procédés.

Le premier consiste à faire agir un cyanate à radical alcoolique ou phénylique sur les alcools méthylique, éthylique, etc. ; le second à faire agir un éther chlorocarbonique sur les bases ammoniées. Pour me faire mieux comprendre, je vais prendre un exemple. Je suppose qu'on veuille se procurer l'*uréthane phénylée* ou *phényluréthane* : on y pourra parvenir soit en faisant agir le cyanate de phényle sur l'alcool, soit par le contact de l'éther chlorocarbonique et de l'aniline. En effet, on a



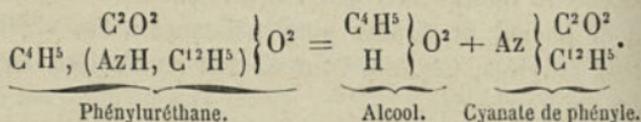
En remplaçant le cyanate de phényle par les cyanates de tolyle, de xylyle, de naphlyle, etc., on obtiendrait les *tolyluréthane*, *xylyluréthane*, etc., qu'on pourrait se procurer pareillement en faisant agir l'éther chlorocarbonique sur la toluidine, la xylydine, etc.

En remplaçant dans la première équation l'alcool par l'esprit-de-bois ou l'un quelconque de ses homologues, ou dans la seconde l'éther chloroxycarbonique, par les chloroxycarbonates de méthyle, propyle, etc., on obtiendrait les uréthylanes phénylés, tolylés, etc., ainsi que ses divers homologues.

Nous n'essayerons pas d'entrer dans l'étude de ces corps, dont les propriétés fondamentales nous sont connues d'avance. Je me propose seulement de vous indiquer en quelques mots leurs propriétés physiques.

§ 1013. La *phényluréthane* se présente sous la forme de beaux prismes qui fondent à 51 degrés. Elle bout à 237 degrés.

La distillation la décompose en cyanate de phényle et en alcool. En effet on a



La *tolyluréthane*, préparée par l'éther chlorocarbonique et la toluidine, se présente sous la forme d'une huile qui se concrète au bout de quelque temps dans un mélange réfrigérant.

Insoluble dans l'eau, cette substance se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Elle se sépare de sa dissolution alcoolique sous la forme de longs prismes qui fondent à 52 degrés.

La *xylyluréthane* cristallise en longs prismes fusibles à 58 degrés. Elle se décompose à la manière de la phényluréthane, par la distillation, en donnant de l'alcool et du cyanate de xylyle.

La *naphtyluréthane* cristallise en prismes comme les précédents, avec lesquels elle présente la plus grande ressemblance. Comme eux, elle est décomposée par la distillation avec mise en liberté d'alcool et formation de cyanate de naphlyle.

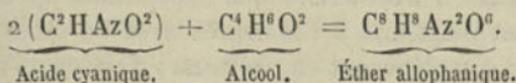
On peut concevoir l'existence d'un grand nombre de composés de cette nature.

## CHAPITRE XXVI.

## ACIDE ALLOPHANIQUE ET ALLOPHANATES.

Acide allophanique. — Éthers allophaniques; modes généraux de préparation. — Allophanate de méthyle. — Allophanates d'éthyle, de propyle, d'amyle. — Allophanates d'éthylène, d'eugényle, etc. — Amide allophanique ou biuret. — Allophanates de potasse, de baryte, de chaux.

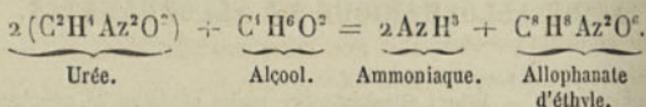
§ 1014. A l'urée se rattache un acide particulier, dont on ne connaît jusqu'à présent que les combinaisons salines et les éthers, auquel on a donné le nom d'*acide allophanique*. Essaye-t-on de l'isoler, il se dédouble immédiatement en acide carbonique et en urée. On peut le considérer comme résultant de la soudure de 2 molécules d'acide cyanique et de 1 molécule d'eau: c'est une sorte d'*acide dicyanique*. On ne saurait l'obtenir toutefois par l'union directe de ces corps, et l'on sait, en effet, que ces deux substances, loin de s'unir, se décomposent mutuellement avec production d'acide carbonique et d'urée. Mais remplace-t-on l'eau par un alcool qu'on peut considérer comme son équivalent, les deux corps se soudent peu à peu et l'on voit se séparer une belle substance cristallisée qui n'est autre que l'éther allophanique de l'alcool que l'on fait intervenir. C'est ainsi que, dans le cas de l'alcool vinique, on a



§ 1015. M. Hofmann a démontré récemment qu'on peut engendrer pareillement cet allophanate d'éthyle en faisant agir à chaud l'alcool sur l'urée. En chauffant les substances dans un appa-

muni d'un réfrigérant ascendant, il se dégage de grandes quantités d'ammoniaque en même temps qu'on constate la formation d'une très-belle matière cristallisée qui n'est autre que l'*allophanate d'éthyle* (éther allophanique).

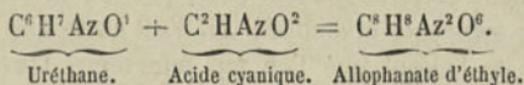
La formation de ce composé, dans les circonstances précédentes, s'explique facilement au moyen de l'équation



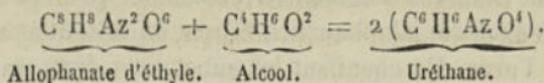
Indépendamment de l'allophanate d'éthyle, il se forme toujours dans cette réaction une certaine quantité d'uréthane.

Toutes les fois, en effet, qu'un alcool se trouve en présence d'un cyanate, il y a toujours formation d'une uréthane ou d'un allophanate. L'alcool est-il en grand excès, c'est l'uréthane qui se produit; dans le cas contraire, c'est l'allophanate qui prend naissance. On conçoit, d'après cela, qu'il est impossible de préparer un allophanate par cette méthode sans qu'il se produise en même temps un peu d'uréthane, et qu'inversement la production d'une uréthane doit être constamment accompagnée de celle d'une petite quantité d'allophanate.

L'uréthane paraît être le premier produit formé par le contact de l'alcool avec l'acide cyanique; c'est par la fixation d'une nouvelle dose d'acide cyanique que l'allophanate prend naissance. Et en effet M. Hofmann a constaté que de l'uréthane parfaitement pure absorbe rapidement l'acide cyanique en se transformant en allophanate. C'est ce qu'exprime l'équation



Inversement il s'est assuré que l'allophanate qu'on fait digérer pendant longtemps à 160 degrés avec un excès d'alcool se transforme complètement en uréthane; c'est ce qu'il est également facile d'expliquer au moyen de l'équation



Interrompt-on la réaction à moitié chemin, l'allophanate indécomposé se dépose par le refroidissement, tandis que l'uréthane reste dans les eaux mères.

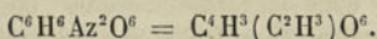
En remplaçant dans les réactions précédentes l'alcool par ses divers homologues, esprit-de-bois, alcools propylique, amylique, etc., on obtiendrait les divers éthers allophaniques correspondants.

Nous nous bornerons à parler ici des allophanates de méthyle, d'éthyle, de propyle et d'amylole, en insistant plus particulièrement sur la combinaison éthylique, ce que nous en dirons s'appliquant à toutes les autres.

§ 1016. *L'allophanate de méthyle* s'obtient soit en faisant arriver des vapeurs d'acide cyanique dans de l'esprit-de-bois anhydre, soit en chauffant pendant longtemps un excès d'urée avec de l'alcool méthylique au réfrigérant ascendant.

A l'état de pureté, ce corps cristallise en longues aiguilles incolores. L'eau, l'alcool et l'éther le dissolvent assez bien, surtout à chaud. Les hydrates de potasse et de baryte le décomposent à l'ébullition en alcool méthylique et cyanate. A froid ils le convertissent en allophanate avec mise en liberté d'esprit-de-bois.

La composition de l'allophanate de méthyle est représentée par la formule



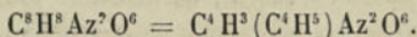
§ 1017. *L'allophanate d'éthyle* s'obtient, ainsi que nous l'avons vu précédemment, soit en faisant arriver des vapeurs d'acide cyanique dans de l'alcool anhydre, soit en chauffant pendant quelques heures de l'alcool avec un excès d'urée.

Ce composé se présente sous la forme d'aiguilles blanches, transparentes, douées de beaucoup d'éclat. Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout en assez fortes proportions dans l'eau bouillante. L'alcool le dissout assez bien, surtout à chaud.

Chauffé au contact de l'air, l'allophanate d'éthyle fond et donne des vapeurs qui se condensent sous forme de flocons lanugineux. La distillation le décompose en alcool et acide cyanurique.

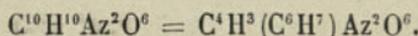
Une solution de potasse caustique le saponifie à froid en produisant un allophanate avec séparation d'alcool; une dissolution aqueuse de baryte se comporte de la même manière. A chaud, ces alcalis le dédoublent en alcool et cyanurate alcalin. L'ammoniaque et les bases ammoniacales exercent sur l'allophanate d'éthyle et sur ses homologues une action remarquable sur laquelle nous reviendrons tout à l'heure.

La composition de l'allophanate d'éthyle est représentée par la formule



§ 1018. L'*allophanate de propyle* se prépare comme les précédents. Il se dépose de sa dissolution alcoolique sous la forme de lames nacrées qui fondent entre 150 et 160 degrés. A peine soluble dans l'eau froide, il se dissout passablement dans l'eau bouillante. L'alcool le dissout assez bien à chaud. Il présente la plus grande ressemblance avec l'allophanate d'éthyle.

Sa composition est représentée par la formule



§ 1019. L'*allophanate d'amyle* s'obtient de la même manière que les précédents. On le purifie par une ou deux cristallisations dans l'eau bouillante.

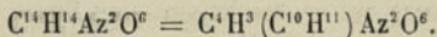
Il se présente sous la forme d'écaillés nacrées douces au toucher. Insoluble dans l'eau froide, il se dissout facilement dans l'eau bouillante. L'alcool et l'éther le dissolvent assez bien; l'eau le précipite de ces solutions.

L'ammoniaque et les bases ammoniées agissent sur ce produit comme sur l'allophanate d'éthyle.

Ce composé fond et peut se sublimer sans altération si l'on opère avec précaution.

Chauffé au-dessus de son point de fusion, il laisse un résidu d'acide cyanurique avec dégagement d'alcool amylique.

La composition de l'allophanate d'amyle est représentée par la formule



§ 1020. Le glycol, la glycérine et l'eugénol absorbent les vapeurs

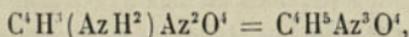
cyaniques à la manière des alcools. 2 molécules d'acide cyanique se soudant pareillement à une molécule de ces composés donnent également naissance à des produits qui présentent l'analogie la plus parfaite avec les allophanates. Parmi ces derniers, l'allophanate d'eugényle se fait particulièrement remarquer par sa grande tendance à la cristallisation.

On obtient, en effet, de très-beaux cristaux, alors même qu'on opère sur de très-petites quantités de matière.

§ 1021. Je vous ai dit précédemment que l'ammoniaque normale, ainsi que les ammoniaques composées, exerçaient une action sur l'éther allophanique.

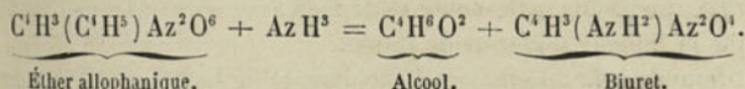
Vous allez pouvoir en juger par les lignes suivantes, qui résumement les recherches si pleines d'intérêt de M. Hofmann sur ce sujet.

Si l'on se demande, d'une part, quelle est la composition de l'amide allophanique, on trouvera qu'elle doit être exprimée par la formule



qui n'est autre que celle du biuret.

Si l'on songe que, d'une autre part, on peut obtenir les amides des divers acides en faisant agir l'ammoniaque sur leurs éthers, on conçoit qu'il sera bien facile de vérifier l'hypothèse précédente. Or il résulte des expériences de M. Hofmann qu'en faisant digérer pendant quelques heures, en tubes scellés à 100 degrés, de l'ammoniaque avec de l'éther allophanique, ce dernier se dédouble en biuret avec formation d'alcool, ainsi que l'exprime l'équation



Le biuret est donc à l'acide allophanique ce que l'oxamide est à l'acide oxamique.

Quand on fait bouillir pendant longtemps de l'aniline avec de l'éther allophanique, le liquide se prend par le refroidissement en une masse d'aiguilles enchevêtrées qu'on débarrasse de l'excès d'aniline en traitant le produit brut par l'acide chlorhydrique et

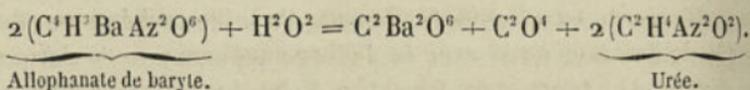
lui faisant ensuite subir plusieurs cristallisations dans l'alcool. Je vous ai parlé, dans le Chapitre précédent, de ce produit qui n'est autre que le biuret diphénylé.

§ 1022. Nous avons vu précédemment qu'en saponifiant à froid les divers éthers allophaniques par les alcalis, on donnait naissance à des allophanates métalliques avec mise en liberté de l'alcool correspondant. Nous nous bornerons à dire un mot de quelques-uns de ces sels qui présentent peu de stabilité.

L'*allophanate de potasse* se présente sous la forme de lames brillantes qui rappellent le chlorate de potasse. On l'obtient en traitant l'éther allophanique par une solution concentrée de potasse.

L'*allophanate de baryte* s'obtient en dissolvant à froid de l'éther allophanique dans de l'eau de baryte ou mieux en broyant de l'hydrate de baryte dans un mélange d'éther allophanique et d'eau de baryte. Le mélange étant abandonné à lui-même, pendant plusieurs jours, au frais, dans un flacon bien bouché, il s'y dépose peu à peu des mamelons cristallins d'allophanate de baryte.

Les solutions de ce sel présentent toujours une réaction alcaline. Chauffées, elles se troublent; toute leur baryte se précipite à l'état de carbonate, de l'acide carbonique se dégage avec effervescence et la liqueur renferme de l'urée parfaitement pure. C'est ce qu'exprime l'équation

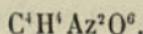


L'acide sulfurique décompose l'allophanate de baryte, même à froid; de l'acide carbonique se dégage avec effervescence, tandis que la liqueur renferme de l'urée.

Soumis à la distillation, l'allophanate de baryte perd du carbonate d'ammoniaque et laisse pour résidu du cyanate de baryte fondu.

L'*allophanate de chaux* se prépare de même que le précédent. Il est cristallisable et peu soluble dans l'eau.

La composition de l'acide allophanique est représentée par la formule



## CHAPITRE XXVII.

## URÉIDES. — SÉRIE URIQUE.

Acide urique. — Dérivés de l'acide urique. — Série parabanique : acide parabanique, acide oxalurique, oxalantine, hydantoïne, allantoïne, etc. — Série de l'alloxane : alloxane, acide alloxanique, murexide, acide dialurique, malonylurée, uramile, murexide, acide pseudo-urique, acide iso-urique. — Congénères de l'acide urique. — Sarcine. — Xanthine. — Guanine. — Théobromine. — Caféine.

## ACIDE URIQUE.

§ 1023. Découvert par Scheele en 1776, l'acide urique se rencontre, soit à l'état libre, soit à l'état d'urate, dans les urines de l'homme et de différents mammifères ; il constitue la plus grande partie des excréments des serpents, des oiseaux et des insectes. Le guano renferme une grande quantité d'urate d'ammoniaque.

On extrait ordinairement cet acide des excréments de serpents boas, en les faisant bouillir avec un poids égal de potasse caustique étendue de 14 parties d'eau. La solution est filtrée chaude et versée dans un mélange de 2 parties d'acide sulfurique et de 8 parties d'eau. L'urate de potasse, décomposé par l'acide minéral, laisse alors déposer de l'acide urique qu'on lave par décantation.

On peut aussi retirer l'acide urique du guano, mais, dans ce cas, il est plus difficile à purifier.

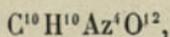
§ 1024. L'acide urique se présente sous la forme d'une poudre blanche formée de paillettes satinées, renfermant 2 molécules d'eau qu'il perd par la dessiccation, même à la température ordinaire. Il est très-peu soluble dans l'eau ; il exige, en effet, pour se dissoudre, 1900 parties d'eau bouillante et 15000 parties d'eau froide ; il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther.

Soumis à l'action de la chaleur, il se décompose sans fondre, en donnant de l'acide cyanurique, de l'acide cyanhydrique, du cyanhydrate d'ammoniaque, du carbonate d'ammoniaque, de l'urée et du charbon.

Il forme avec les alcalis des sels acides et des sels neutres. Ces derniers sont peu stables; traitée par l'acide carbonique, leur solution laisse déposer des sels acides.

§ 1025. L'acide urique fournit, par son contact avec les réactifs, plusieurs dérivés qui eux-mêmes se transforment en un grand nombre de composés nouveaux. Leur étude est due principalement à MM. Liebig et Wöhler, qui, dans leur remarquable Mémoire de 1856, ont décrit les principaux termes qu'on obtient en partant de l'acide urique, tels que l'*alloxane*, les *acides parabanique*, *oxalurique*, l'*uramile*, l'*acide dialurique*, l'*allantoïne*, etc. M. Baeyer, dans des Mémoires plus récents et du plus haut intérêt, a décrit de nouveaux dérivés uriques, tels que la *malonylurée*, l'*hydantoïne*, l'*acide hydantoïque*, et classé ces nombreux composés.

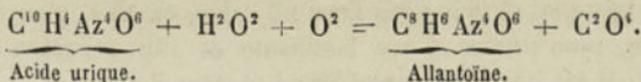
La potasse caustique et bouillante dissout l'acide urique sans l'altérer sensiblement; cependant, par une ébullition prolongée, cette base le décompose en donnant du formiate, de l'oxalate, de l'urée, et, en très-petite quantité, le sel de potasse d'un nouvel acide, l'acide *uroxanique*,



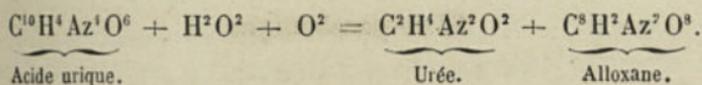
qui renferme 6 équivalents d'eau de plus que l'acide urique.

L'acide chlorhydrique n'attaque pas l'acide urique à l'ébullition; l'acide sulfurique concentré le dissout à chaud; par le refroidissement de la liqueur il se sépare une combinaison d'acide urique et d'acide sulfurique en gros cristaux déliquescents, qui sont immédiatement décomposés par l'eau.

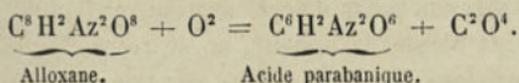
Oxydé à chaud par le bioxyde de plomb ou à froid par le permanganate de potasse, l'acide urique fournit de l'acide carbonique et de l'allantoïne, ainsi que l'exprime l'équation



L'acide azotique concentré le dissout avec effervescence en le transformant en alloxane et urée



Par une ébullition prolongée avec l'acide azotique, l'alloxane elle-même se détruit, et l'on obtient de l'acide parabanique comme produit final de la réaction



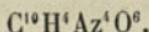
La solution de l'acide urique dans l'acide azotique concentré se colore en rouge par l'addition de l'ammoniaque; il se forme, dans ce cas, de la *murexide* ou *purpurate d'ammoniaque*, ainsi que nous le verrons plus loin.

Cette réaction permet de caractériser l'acide urique.

L'alloxane et l'acide parabanique sont les premiers termes de deux séries qui comprennent l'une et l'autre un grand nombre de dérivés complexes. Tous ces dérivés peuvent être considérés comme des urées composées analogues à l'acétylurée, à la benzoylurée (*voir* p. 299), mais provenant d'acides polyatomiques; ces composés résultent, en effet, de l'union d'un ou plusieurs équivalents d'acides polyatomiques à un ou plusieurs équivalents d'urée avec élimination d'eau.

La série dite *parabanique* comprend les corps dans la constitution desquels entrent des acides polyatomiques à 4 équivalents de carbone (acides oxalique, glycolique, glyoxylique). La série de l'*alloxane* renferme des acides également polyatomiques à 6 équivalents de carbone (acides mésoxalique, malonique, tartronique).

La composition de l'acide urique est représentée par la formule

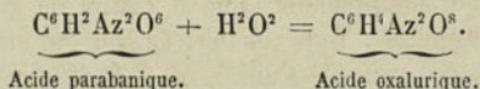


## Série parabanique.

## ACIDE PARABANIQUE.

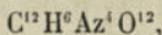
§ 1026. On le prépare en faisant dissoudre à chaud l'acide urique dans 8 fois son poids d'acide azotique ordinaire; on évapore doucement, et bientôt la liqueur, en se refroidissant, laisse déposer des cristaux que l'on essore sur une plaque poreuse et que l'on purifie par cristallisation dans l'eau.

L'acide parabanique se présente sous la forme de prismes à six pans, incolores, transparents, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Sa saveur est fortement acide. Dissous dans les alcalis ou bouilli avec les carbonates, il s'assimile 2 équivalents d'eau et se convertit en acide oxalurique ou mieux en oxalurate :



Bouilli avec une solution aqueuse d'ammoniaque, il se convertit pareillement en oxalurate. Chauffé avec de l'aniline anhydre, il se change en *phényloxaluramide*.

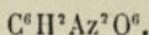
Traité par l'hydrogène naissant, il donne naissance à l'*oxalantine*



composé résultant de l'accouplement de 2 équivalents d'acide parabanique, qui ont fixé chacun 1 équivalent d'hydrogène.

On connaît un acide *méthylparabanique* ainsi qu'un acide *diméthylparabanique*. Ce dernier, sur lequel nous reviendrons plus loin, se rattache à la caféine. On connaît pareillement un acide *diphénylparabanique*.

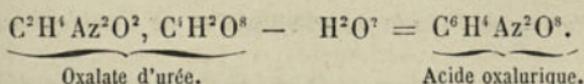
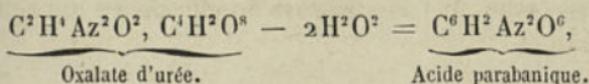
La composition de l'acide parabanique est représentée par la formule



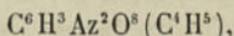
## ACIDE OXALURIQUE.

§ 1027. C'est une poudre blanche, cristalline, presque insoluble dans l'eau, qu'on obtient en décomposant l'oxalurate d'ammoniaque par l'acide chlorhydrique. On prépare l'oxalurate d'ammoniaque lui-même en dissolvant l'acide parabanique dans l'ammoniaque et évaporant jusqu'à cristallisation.

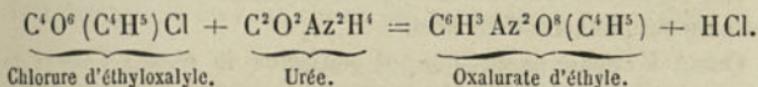
Par l'ébullition avec les alcalis, l'acide parabanique se convertit d'abord en acide oxaluri que qui, ensuite, se dédouble en acide oxalique et en urée. Cette réaction prouve que l'un et l'autre représentent de l'oxalate d'urée, moins de l'eau Gerhardt). En effet



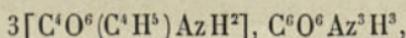
L'oxalurate d'argent traité par l'iodure d'éthyle fournit l'oxalurate d'éthyle



cristallisé en belles aiguilles blanches, ainsi qu'il résulte des recherches de M. Grimaux. La synthèse totale de cet éther a été réalisée par M. Henry, en faisant réagir sur l'urée le *chlorure d'éthyloxalyle*, produit qui prend naissance par l'action du perchlore de phosphore sur l'acide éthyloxalique

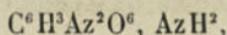


L'oxalurate d'éthyle pourrait être considéré comme une combinaison d'oxaméthane  $C^4O^6(C^4H^5)AzH^2$ , et d'acide cyanique  $C^2O^2AzH$ ; mais M. Grimaux s'est assuré qu'en faisant réagir l'acide cyanique sur l'oxaméthane on obtenait seulement un isomère, le *cyanurate d'oxaméthane*



et non l'oxalurate d'éthyle.

§ 1028. A l'acide oxalurique se rattache une amide, l'*oxaluramide*



dont M. Carstanjen a réalisé la synthèse, en chauffant à 20 degrés un mélange d'oxaméthane et d'urée.

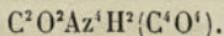
L'oxaluramide est amorphe, très-peu soluble dans l'eau, ressemblant beaucoup à l'oxamide : par une ébullition prolongée avec l'eau, elle se convertit en oxalurate d'ammoniaque.

Nous avons vu que l'acide parabanique se convertit en acide oxalurique en fixant 2 équivalents d'eau ; inversement on peut enlever à ce dernier ces 2 équivalents d'eau et régénérer l'acide parabanique. C'est ce qu'a fait M. Grimaux en chauffant l'acide oxalurique avec de l'oxychlorure de phosphore qui agit comme déshydratant.

*Constitution de l'acide parabanique et de l'acide oxalurique.*

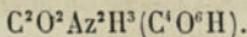
§ 1029. Le dédoublement de ces corps en acide oxalique et en urée, par fixation d'eau, prouve que ce sont des uréides oxaliques.

L'acide oxalique étant  $C^4 O^4, H^2 O^4$ , la substitution du résidu  $C^4 O^4$  à 2 équivalents d'hydrogène de l'urée donne naissance à l'acide parabanique : c'est donc l'*oxalylurée* ; la formule suivante rappelle cette constitution :



Les corps, ainsi constitués, portent le nom de *mono-uréides* ou plus simplement d'*uréides*.

Quant à l'acide oxalurique, il renferme le résidu  $C^4 O^6 H$  de l'acide oxalique, et comme les 2 équivalents d'hydrogène de l'acide oxalique, qui sont susceptibles d'être remplacés par des métaux, sont considérés comme de l'*hydrogène basique*, il en résulte que l'acide oxalurique est un véritable acide monobasique

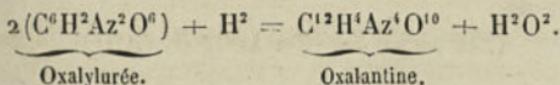


Cet acide est à l'oxalate d'urée ce que l'acide oxamique est à l'oxalate d'ammoniaque.

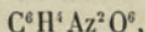
Les uréides ainsi constituées sont appelées *acides uramiques*.

## OXALANTINE.

§ 1030. Cette substance, appelée aussi acide *leucoturique*, se produit par l'hydrogénation de l'oxalylurée

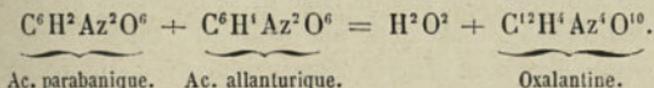


Elle se présente sous la forme de croûtes cristallines, peu solubles dans l'eau. L'alcool et l'éther ne la dissolvent pas sensiblement. Elle renferme les éléments de 2 équivalents d'urée; c'est ce qu'on appelle une *diuréide*. On peut la considérer comme formée par l'union de 1 équivalent d'acide parabanique et de 1 équivalent d'acide allanturique (*oxyglycolylurée*)



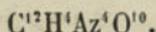
avec élimination de 1 molécule d'eau.

En effet, on aurait



Les autres composés de la série parabanique comprennent des uréides formées par des résidus de l'acide glycolique. Ce sont l'*acide allanturique*, l'*allantoïne*, l'*hydantoïne*, le *glycoluryle* et l'*acide alliturique*.

La composition de l'oxalantine est représentée par la formule



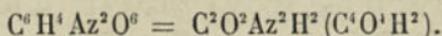
## ACIDE ALLANTURIQUE.

§ 1031. Ce composé prend naissance lorsqu'on fait agir l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique dilué sur l'allantoïne. Il prend également naissance lorsqu'on le chauffe en tubes scellés avec de l'eau à 140 degrés.

L'acide allanturique est blanc, déliquescent, légèrement acide

et presque insoluble dans l'alcool. Il précipite en blanc l'acétate de plomb et l'azotate d'argent.

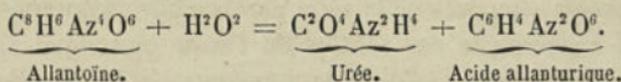
C'est une uréide résultant de la substitution du résidu  $C^1O^1H^2$  de l'acide glycolique  $C^4O^6H^4$  à 2 équivalents d'hydrogène de l'urée; c'est l'oxyglycolylurée. Sa composition est représentée par la formule



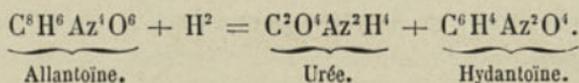
## ALLANTOÏNE.

§ 1032. L'allantoïne découverte par Vauquelin et Buniva dans l'eau de l'amnios de la vache, et qu'on rencontre en petite quantité dans l'urine de l'homme, est un produit d'oxydation de l'acide urique qu'on peut obtenir en chauffant cet acide avec de l'eau et du bioxyde de plomb ou du permanganate de potassium.

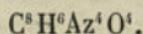
Elle cristallise en prismes brillants, incolores et d'un aspect vitreux, solubles dans l'eau. Chauffée en solution aqueuse avec de l'acide azotique, elle fixe de l'eau et se dédouble en urée et acide allanturique. C'est donc une *diuréide*, représentant une combinaison d'urée et d'acide allanturique avec élimination de 1 molécule d'eau :



Traitée par l'acide iodhydrique, elle fixe 2 équivalents d'hydrogène et se dédouble en urée et en hydantoïne

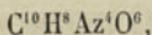


Dans d'autres conditions l'hydrogène naissant enlève simplement 2 équivalents d'oxygène à l'allantoïne et la convertit en *glycoluryle*

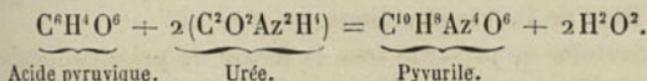


L'allantoïne représente une *diuréide glyoxylique*, résultant de l'union de 1 équivalent d'acide glyoxylique et de 2 équivalents d'urée, en même temps qu'il s'élimine 2 molécules d'eau.

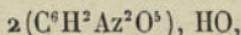
§ 1033. En chauffant l'acide pyruvique, homologue de l'acide glyoxylique, avec l'urée, M. Grimaux vient d'obtenir un homologue de l'allantoïne, le *pyvurile*



formé de la même façon :

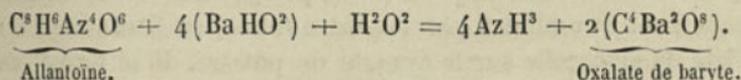


Le pyvurile cristallise en tables losangiques, brillantes, solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide. Chauffé avec l'acide azotique concentré, il donne de l'urée et un corps analogue à l'acide allanturique, l'*acide glyoxalorique*

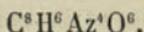


cristallisant en grands prismes jaunes, et se dédoublant par la baryte en acide oxalique et urée.

§ 1034. Lorsqu'on fait bouillir l'allantoïne avec une solution aqueuse de baryte, de l'ammoniaque se dégage en même temps qu'il se précipite de l'oxalate de baryte; c'est ce qu'exprime l'équation



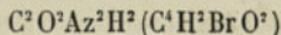
La composition de l'allantoïne est représentée par la formule



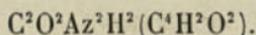
### HYDANTOÏNE.

§ 1035. L'hydantoïne, qui se produit dans l'action réciproque de l'acide iodhydrique et de l'allantoïne, se rencontre encore parmi les produits de la décomposition de l'acide alloxanique, opérée sous l'influence de la chaleur.

M. Baeyer en a réalisé la synthèse en traitant la bromacétylurée par l'ammoniaque alcoolique; la bromacétylurée

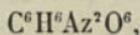


perd dans ces circonstances de l'acide bromhydrique et se convertit en *hydantoïne*. Cette réaction établit la constitution de l'hydantoïne et montre quelle est la glycolylurée



2 équivalents d'hydrogène de l'urée sont remplacés par le résidu  $\text{C}^4\text{H}^2\text{O}^2$  de l'acide glycolique.

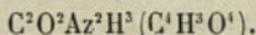
L'hydantoïne se présente sous la forme de prismes incolores, fusibles à 160 degrés. Bouillie avec l'eau de baryte, elle se convertit en hydantoate de baryum, d'où l'on retire l'*acide hydantoïque*



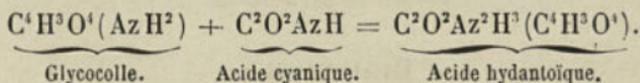
qui ne diffère de l'hydantoïne qu'en ce qu'il renferme une molécule d'eau de plus.

On connaît une *méthyl* et une *éthylhydantoïne*.

§ 1036. L'*acide hydantoïque* représente de l'urée dans laquelle 1 équivalent d'hydrogène est remplacé par le résidu  $\text{C}^4\text{H}^3\text{O}^4$  de l'acide acétique  $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4$ . C'est un acide uramique, l'acide *oxacétylurique*



§ 1037. Nous avons déjà vu (t. II, p. 194) que l'acide hydantoïque peut être obtenu par synthèse totale, en faisant agir du sulfate de glyocolle sur le cyanate de potasse. Il se forme, en effet, du sulfate de potasse et de l'acide hydantoïque, en vertu d'une réaction toute semblable à celle qui fournit l'urée au moyen du cyanate de potasse et du sulfate d'ammoniaque

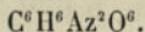


Le glyocolle et l'acide hydantoïque renferment un même groupe  $\text{C}^4\text{H}^3\text{O}^4$ , l'*oxacéthyle*, substitué dans le premier à 1 équivalent d'hydrogène de l'ammoniaque et dans le second à 1 atome d'hydrogène de l'urée.

Les homologues du glyocolle, alanine, leucine, etc., de même que le méthylglyocolle, l'éthylglyocolle, fournissent avec l'acide cyanique des acides qui présentent une constitution semblable à celle de l'acide hydantoïque.

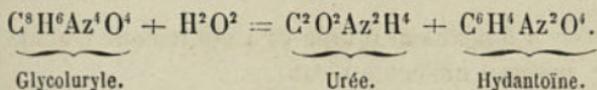
Les acides amidés du groupe aromatique engendrent dans de semblables conditions, ainsi que nous l'avons vu § 536, des acides hydantoïques qui sont aux acides benzoïque, toluïque, etc., ce que l'acide hydantoïque normal est à l'acide acétique.

La composition de l'acide hydantoïque est représentée par la formule

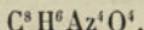


## GLYCOLURYLE.

§ 1038. Ce composé renferme 2 équivalents d'oxygène de moins que l'allantoïne. C'est une diuréide qu'il est permis de regarder comme formée par l'union de l'hydantoïne et de l'urée, avec élimination de 1 molécule d'eau. En effet, le glycoluryle, soumis à l'action des alcalis, se dédouble en urée et en hydantoïne, qui elle-même se convertit ensuite en acide hydantoïque

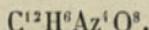


La composition du glycoluryle est représentée par la formule



## ACIDE ALLITURIQUE.

§ 1039. Ce corps prend naissance dans une décomposition complexe de l'acide alloxanique. C'est une diuréide qui paraît être formée par l'union de l'acide allanturique (oxyglycolylurée) et de l'hydantoïne (glycolylurée), avec élimination d'eau. Sa composition est représentée par la formule



Tels sont les principaux termes de la série parabanique que nous réunissons dans le tableau suivant :

*Uréides :*

*Hydantoïne* (glycolylurée).  $C^6H^4Az^2O^4 = C^2O^2Az^2H^2 (C^4H^2O^2)$ ,

*Acide allanturique* (oxyglycolylurée).....  $C^6H^4Az^2O^6 = C^2O^2Az^2H^2 (C^4H^2O^4)$ ,

*Acide parabanique* (oxalylurée).....  $C^6H^2Az^2O^6 = C^2O^2Az^2H^2 (C^4O^4)$ .

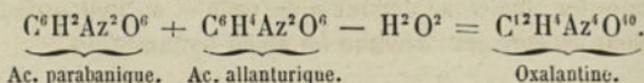
*Acides uramiques :*

*Acide hydantoïque* (oxacétylurée).....  $C^6H^6Az^2O^6 = C^2O^2Az^2H^3 (C^4H^3O^4)$ ,

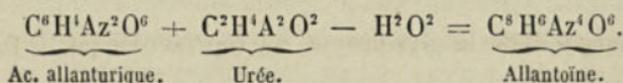
*Acide oxalurique*.....  $C^6H^4Az^2O^8 = C^2O^2Az^2H^3 (C^4HO^6)$ .

*Diuréides :*

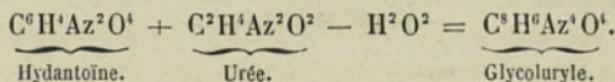
*Oxalantine* (1 équivalent d'acide parabanique et 1 équivalent d'acide allanturique, moins 1 molécule d'eau)



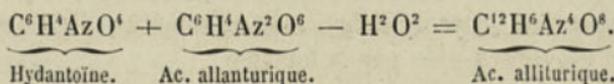
*Allantoïne* (1 équivalent d'urée et 1 équivalent d'acide allanturique, moins 1 molécule d'eau)



*Glycoluryle* (1 équivalent d'urée et 1 équivalent d'hydantoïne, moins 1 molécule d'eau)



*Acide alliturique* (1 équivalent d'hydantoïne et 1 équivalent d'acide allanturique, moins 1 molécule d'eau)

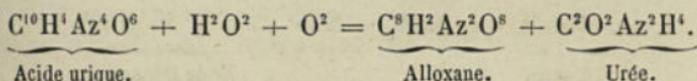
*Uramides :*

*Oxaluramide*  $C^6H^5Az^3O^6 = C^2O^2Az^2H^3 (C^4O^4, AzH^2)$ .

## Série de l'alloxane.

## ALLOXANE.

§ 1040. L'alloxane est tout à la fois un produit d'oxydation et de dédoublement de l'acide urique, que l'on obtient par l'action ménagée de l'acide azotique

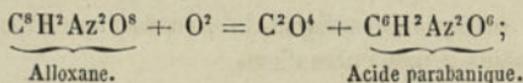


La préparation de cette substance est délicate : elle exige beaucoup de soins.

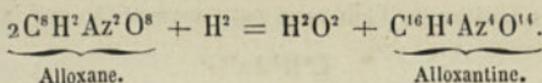
On ajoute par petites portions 60 parties d'acide urique à 75 parties d'acide azotique d'une densité de 1,42 en attendant, pour ajouter une nouvelle portion d'acide urique, que l'effervescence causée par la précédente soit apaisée et empêchant le mélange de s'échauffer ; après vingt-quatre heures, on filtre sur de l'amianta la bouillie d'alloxane, puis on la fait recristalliser dans la moitié environ de son poids d'eau à 60 degrés.

L'alloxane cristallise par le refroidissement en prismes volumineux qui appartiennent au système clinorhombique, renfermant 4 molécules d'eau ; à l'air, ils s'effleurissent et à 100 degrés ne retiennent plus que 1 molécule d'eau. Elle se dissout dans l'eau et dans l'alcool ; sa solution est incolore, mais communique à l'épiderme une couleur pourpre.

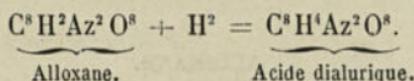
L'acide azotique la convertit à chaud en acide carbonique et oxyalylurée (acide parabanique), ainsi que l'établit l'équation



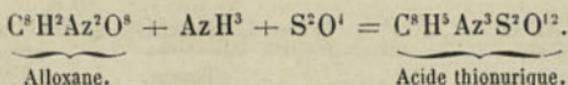
Avec les agents réducteurs, hydrogène naissant, hydrogène sulfuré, elle double sa molécule en perdant 2 équivalents d'oxygène à l'état d'eau, et donne l'*alloxantine*



Par l'action prolongée de l'hydrogène naissant, la réduction va plus loin, et fournit l'acide dialurique

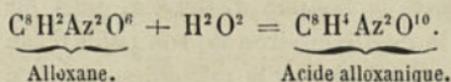


Sous la double influence de l'acide sulfureux et de l'ammoniaque, l'alloxane se change en acide thionurique, ainsi que l'exprime l'équation

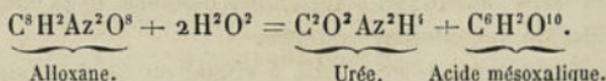


Une solution bouillante d'alloxane dans l'ammoniaque se prend par le refroidissement en une gelée jaunâtre de *mycomélate d'ammoniaque*; la liqueur retient en dissolution de l'alloxanate et du mésoxalate d'ammoniaque.

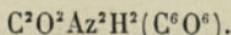
Chauffée (vers 80 degrés) avec l'eau de baryte, l'alloxane s'assimile 1 molécule d'eau et se convertit en alloxanate de baryum, d'où l'on retire l'acide alloxanique



Par l'ébullition avec les alcalis, de nouveaux équivalents d'eau se fixent sur de l'alloxane, et la dédoublent en urée et en acide mésoxalique  $C^6H^2O^{10}$

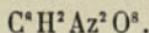


Cette réaction permet d'établir la constitution de l'alloxane: c'est une uréide mésoxalique, la *mésoxalylurée* ou mésoxalate d'urée, moins 2 molécules d'eau,



L'alloxane donne avec les solutions de sels de protoxyde de fer une coloration bleu foncé sans formation de précipité.

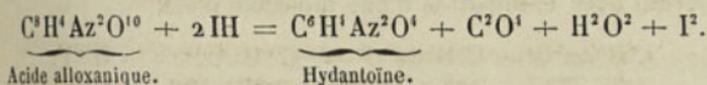
La composition de l'alloxane est représentée par la formule



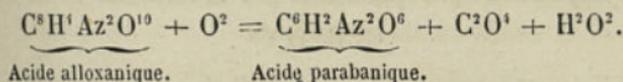
## ACIDE ALLOXANIQUE.

§ 1041. Obtenu à l'état de sel de baryte, comme nous venons de le dire, par l'action de la baryte sur l'alloxane, l'acide alloxanique se présente sous la forme de petits mamelons blancs, très-solubles dans l'eau et l'alcool.

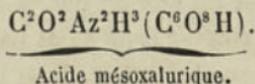
Traité par l'acide iodhydrique, l'acide alloxanique se change en hydantoïne qui, comme on sait, est le produit de réduction le plus avancé de l'acide parabanique. En effet, on a



Chauffé avec de l'acide nitrique, l'acide alloxanique se transforme en acide parabanique, dont la production est accompagnée d'une séparation d'eau et d'acide carbonique



Tous les alloxanates se dédoublent par l'ébullition en acide mésoxalique et urée. C'est l'*acide mésoxalylurique*, représentant de l'urée dans laquelle 1 équivalent d'hydrogène est remplacé par le résidu  $\text{C}^6\text{O}^8\text{H}$  de l'acide mésoxalique



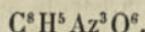
Il présente avec l'alloxane les mêmes relations que l'acide oxalurique avec l'acide parabanique.

## ALLOXANTINE.

§ 1042. L'alloxantine se précipite en même temps que du soufre, lorsqu'on dirige un courant d'acide sulfhydrique dans une solution d'alloxane. Elle cristallise en prismes obliques, incolores ou jaunâtres, renfermant 3 molécules d'eau. L'ammoniaque

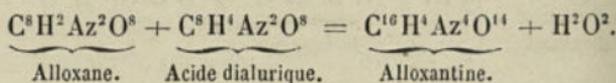
colore ses solutions en pourpre, par suite de la formation de *murexyde* (purpurate d'ammonium). (*Voir plus loin.*)

Lorsqu'on mélange une solution d'alloxantine avec une solution de sel ammoniac, il se sépare des aiguilles blanches de *dialuramide*



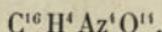
Il se forme en même temps de l'alloxane et de l'acide chlorhydrique.

L'alloxantine est une diuride formée par l'union de 1 équivalent d'alloxane et de 1 équivalent d'acide dialurique (oxymalonylurée) avec élimination d'une molécule d'eau



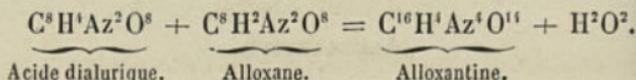
Elle est à l'alloxane (mésoxalylurée) ce que l'oxalantine est à l'acide parabanique (oxalylurée).

Sa composition est représentée par la formule



#### ACIDE DIALURIQUE.

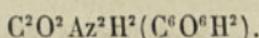
§ 1043. Ce composé, qui vient se placer entre l'alloxane et l'acide barbiturique, dérive du premier par la fixation de 2 molécules d'hydrogène et du second par la fixation de 2 molécules d'oxygène. On peut l'obtenir facilement par l'action prolongée de l'hydrogène naissant sur l'alloxane. Il se présente sous la forme d'aiguilles blanches qui se transforment partiellement à l'air en alloxane, laquelle, s'unissant à une autre partie d'acide dialurique, fournit de l'alloxantine, ainsi que l'exprime l'équation



Le dialurate d'ammoniaque, chauffé à 100 degrés, absorbe de l'oxygène, élimine de l'eau et se convertit en *murexyde*.

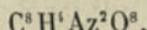
Traité par les alcalis bouillants, l'acide dialurique donne de l'urée et de l'acide *oxymalonique* (tartronique). On doit donc le

considérer comme l'oxymalonylurée, résultant du remplacement de 2 molécules d'hydrogène de l'urée par le résidu  $C^6O^6H^2$



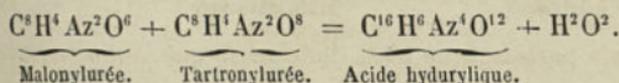
Tartronylurée.

La composition de l'acide dialurique est représentée par la formule



## ACIDE HYDURYLIQUE.

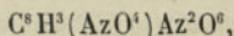
L'acide dialurique, chauffé à 140 degrés, se transforme en *hydurylate d'ammoniaque*. L'acide hydurylique est une diurée formée par l'union, avec élimination de 1 molécule d'eau, de l'acide dialurique (tartronylurée) et de l'acide barbiturique (malonylurée).



Il correspond, dans la série de l'alloxane, à l'acide alliturique de la série parabanique; aussi est-il le point de départ de dérivés nombreux de l'acide dialurique et permet-il d'obtenir la malonylurée.

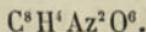
En effet, soumis à l'action de l'acide azotique, il se dédouble en ses éléments, malonylurée et tartronylurée.

Cette dernière s'oxyde et donne de l'alloxane, tandis que la malonylurée, rencontrant de l'acide nitrique au moment de sa mise en liberté, donne un dérivé nitré, la *nitromalonylurée*,



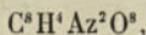
appelée aussi *acide nitrobarbiturique* ou *diliturique*.

Cet acide nitré, soumis à l'action du brome, perd son groupe azoté substitué et fournit l'acide bibromobarbiturique qui, par l'hydrogène naissant, engendre à son tour l'acide barbiturique

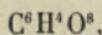


## ACIDE BARBITURIQUE.

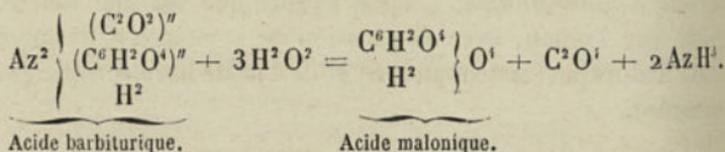
§ 1044. Cet acide, qu'on obtient en réduisant l'acide *dibromobarbiturique*, soit par l'amalgame de sodium, soit par un excès d'acide iodhydrique, et qu'on peut faire dériver de l'acide dialurique



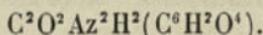
par une série de réactions, se dédouble, sous l'influence des alcalis, en acide malonique



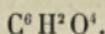
et en urée, ou mieux en produits de sa destruction, ainsi que l'exprime l'équation



L'acide barbiturique n'est donc autre que la *malonylurée*

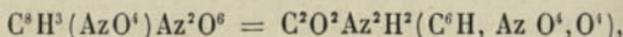


§ 1045. A la malonylurée se rattache une série de dérivés provenant de l'introduction de divers groupes dans le résidu malonyle



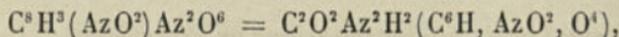
Ce sont :

1° La *nitromalonylurée* (*acide diliturique*)



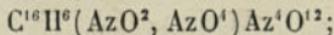
qui se forme par l'action de l'acide azotique sur l'acide hydruylique ;

2° La *nitrosomalonylurée* (*acide violurique*)

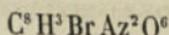


qui prend naissance dans la même réaction ;

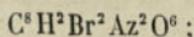
3° La *violantine*, combinaison des deux corps précédents, et qui renferme, par conséquent,



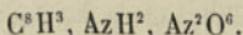
4° La bromomalonylurée



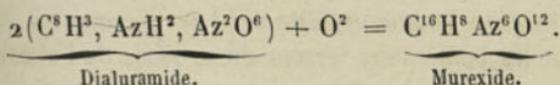
et la bibromomalonylurée



5° L'amidomalonylurée, appelée aussi dialuramide et uramyle,



L'amidomalonylurée se produit par l'action de l'alloxantine sur le sel ammoniac ou par réduction de la nitromalonylurée. Traitée par l'oxyde de mercure, elle se convertit en murexyde



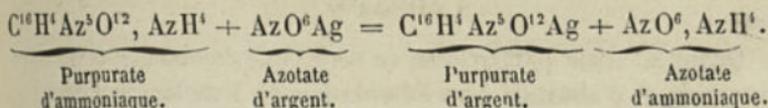
#### MUREXIDE (PURPURATE D'AMMONIAQUE).

§ 1046. La murexide est un des composés de la série urique, dont la constitution est peu connue. Elle se produit toutes les fois qu'on traite l'alloxantine ou l'alloxane par l'ammoniaque; elle se forme également quand on oxyde la dialuramide au moyen des oxydes de mercure ou d'argent.

La murexide cristallise en prismes quadrilatères d'un beau vert doré, qui paraissent d'un rouge grenat par transparence. Insoluble dans l'alcool et dans l'éther, elle se dissout un peu dans l'eau froide qu'elle colore en rouge. L'acide azotique la convertit en alloxane. Chauffée avec de la potasse, elle dégage de l'ammoniaque, et la solution renferme de l'alloxane et de la dialuramide.

Chauffée avec du cyanate de potasse, la murexyde se transforme en *pseudo-urate de potasse*.

La murexide est le sel d'ammonium d'un acide non isolé, l'acide purpurique; ses solutions donnent avec les sels de baryum, d'argent, de mercure, des précipités rouges insolubles



Mais on ne peut pas isoler l'acide purpurique ; quand on traite soit la murexide, soit un autre purpurate par un acide, l'acide purpurique, dont on admet l'existence dans les sels précédents, fixe 2 équivalents d'eau et se dédouble en alloxane et dialuramide.

On a fait usage de la murexide en teinture, avant la découverte des couleurs d'aniline ; on la fixait sur la laine à l'état de purpurate de mercure. Elle se préparait industriellement par l'action à 60 degrés de l'ammoniaque sur le mélange d'alloxane et d'alloxantine obtenu au moyen de l'acide urique et de l'acide azotique.

La constitution de la murexide n'est pas connue.

Tels sont les principaux termes de la série de l'alloxane, que nous réunissons dans le tableau suivant :

*Uréides :*

Alloxane (mésoxalylurée).	$C^8H^2Az^2O^8 = C^2O^2Az^2H^2(C^6O^6).$
Acide dialurique tartronylurée.....	$C^8H^4Az^2O^8 = C^2O^2Az^2H^2(C^6H^2O^6).$
Acide barbiturique (malonylurée.....)	$C^8H^4Az^2O^6 = C^2O^2Az^2H^2(C^6O^4H).$

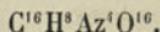
(Et les dérivés de la malonylurée.)

*Acide uramique :*

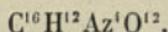
Acide alloxanique (mésoxalurique).....	$C^8H^4Az^2O^{10} = C^2O^2Az^2H^3(C^6O^8H).$
--	--

*Diuréides :*

Alloxantine (1 équivalent d'acide dialurique, plus 1 équivalent d'alloxane, moins 1 molécule d'eau)

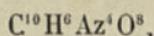


Acide hydurylique (1 équivalent d'acide dialurique, plus 1 équivalent d'acide barbiturique, moins 2 équivalents d'eau)



Quant à l'acide purpurique, ce serait une combinaison de dialuramide et d'alloxane avec élimination de 1 molécule d'eau.

§ 1047. On peut rattacher à la série de l'alloxane deux diurétiques qui ont été obtenues dans des essais de synthèse de l'acide urique. L'une de ces diurétiques est l'*acide pseudo-urique*

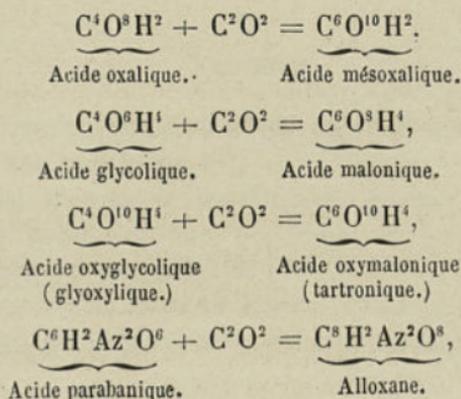


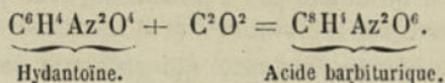
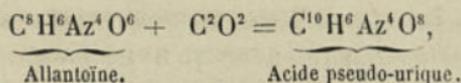
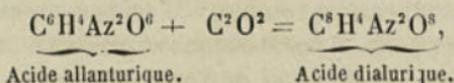
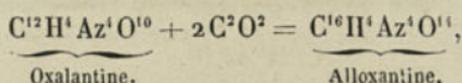
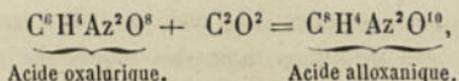
que M. Baeyer a obtenu en combinant l'acide cyanique à l'amido-malonylurée. Cet acide pseudo-urique représente une diurétique, formée par l'union de l'urée et de l'acide dialurique (tartronylurée). Ce corps, qui présente les plus grandes analogies avec l'acide urique, en diffère en ce qu'il ne fournit qu'une série de sels, et qu'il ne donne pas d'allantoïne avec le bioxyde de plomb.

L'autre, l'*acide iso-urique*, qui présente la composition  $C^9H^4Az^4O^6$  de l'acide urique, mais qui en diffère par ses propriétés, s'obtient, d'après M. Mulder, en faisant agir la cyanamide sur l'alloxantine.

§ 1048. Nous avons vu que l'alloxane et ses dérivés renferment des résidus d'acides à 6 équivalents de carbone, tandis que les composés parabaniques dérivent d'acides qui renferment 4 équivalents de carbone.

Les termes de ces deux séries présentent, pour la plupart, le même parallélisme que les acides dont ils renferment les résidus, ceux de la série de l'alloxane ayant  $C^2O^2$  en plus. Les diurétiques, qui ont deux résidus d'acides, diffèrent par  $2C^2O^2$ ; c'est ce que montre le tableau suivant :





Le glycoluryle et l'acide hydantoïque n'ont pas de représentants dans la série de l'alloxane; inversement, on ne connaît pas de dérivés de l'hydantoïne par substitution, analogues aux acides nitro, nitroso, bromo et dibromobarbiturique.

## Congénères de l'acide urique.

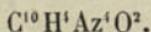
## SARCINE, XANTHINE, GUANINE.

§ 1049. La sarcine, la xanthine et la guanine sont des corps voisins de l'acide urique, soit par leurs réactions, soit par leur composition. La sarcine et la guanine peuvent en effet se transformer en xanthine, et la guanine, par les agents d'oxydation, fournit entre autres produits de l'acide parabanique. De plus elles se forment dans l'action de l'hydrogène naissant sur l'acide urique.

## SARCINE (HYPOXANTHINE).

§ 1050. La sarcine, la xanthine et la guanine ont été découvertes par Schérer, qui les a retirées de la viande. La sarcine est une poudre blanche, très-peu soluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'eau bouillante. Ses solutions, chauffées avec l'acétate de cuivre, donnent un précipité vert floconneux. Elle se dissout dans les acides minéraux et dans l'ammoniaque. Traitée par l'acide azotique, elle donne un corps qui, soumis aux agents réducteurs, se transforme en xanthine.

La composition de la sarcine est représentée par la formule

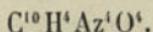


## XANTHINE.

§ 1051. C'est une poudre blanche, fort peu soluble dans l'eau, constituant une base faible.

L'hydrogène naissant la transforme en sarcine. Quand on l'évapore avec l'acide azotique, elle laisse un résidu nitré qui se colore en violet par la soude; ce produit nitré régénère la xanthine par son contact avec les agents réducteurs.

La composition de la xanthine est représentée par la formule

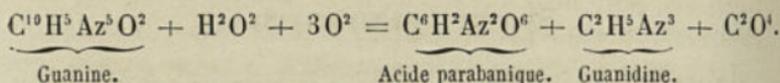


## GUANINE.

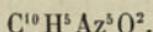
§ 1052. La guanine est une base faible qu'on extrait du guano. Ses sels sont peu stables.

Elle se présente sous la forme d'une poudre jaune insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle se dissout dans les acides, mais mieux encore dans une solution de potasse ou de soude. Traitée par l'acide azoteux, en solution azotique, elle donne le dérivé nitré jaune de la xanthine, lequel se transforme ultérieurement en cette substance par l'action des corps réducteurs.

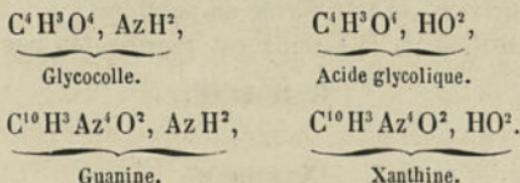
Traitée par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, elle fournit de la guanidine et de l'acide parabanique



La composition de la guanine est représentée par la formule



§ 1053. On voit que la sarcine et la xanthine renferment moins d'oxygène que l'acide urique, et que la guanine est à la xanthine ce que le glycolle est à l'acide glycolique



## CAFÉINE ET THÉOBROMINE.

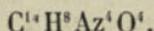
§ 1054. Il me reste, pour terminer ce Chapitre, à vous entretenir sommairement de deux bases, la théobromine et la caféine, qui, par quelques-unes de leurs réactions, semblent se rattacher à l'acide urique.

La *théobromine*, extraite des fèves de cacao, présentant la composition de la xanthine diméthylée, M. Strecker avait pensé

pouvoir la reproduire synthétiquement en faisant agir l'iodure de méthyle sur le composé diargentique formé par cette substance. Ces deux corps réagissent en effet l'un sur l'autre, à l'aide de la chaleur, mais le produit obtenu, tout en présentant la composition de la théobromine, en diffère complètement par les propriétés.

Il ne s'est donc formé dans ces circonstances qu'un isomère de la théobromine.

La composition de cette substance est représentée par la formule



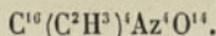
§ 4033. Découverte en 1820, par Runge, la *caféine* fut identifiée par MM. Jobst et Mulder avec la *théine*, extraite postérieurement du thé par M. Oudry.

La caféine se sépare de sa dissolution aqueuse sous la forme de fines aiguilles blanches d'apparence soyeuse.

Sa saveur est légèrement amère. Elle fond à 178 degrés et se sublime sans altération appréciable à 185 degrés. Bouillie avec une solution concentrée de potasse ou chauffée avec de l'hydrate de baryte, elle laisse dégager de la méthylamine.

Traitée par l'acide nitrique fumant, à chaud, la caféine donne un liquide jaune, qui prend une teinte pourpre par l'addition de quelques gouttes d'ammoniaque. Continue-t-on à faire bouillir le mélange, la liqueur se décolore, ne réagit plus sur l'ammoniaque et fournit par l'évaporation des cristaux blancs qui se séparent d'une eau mère chargée d'un sel de méthylamine. Cette substance, désignée sous le nom de *cholesthophane*, n'est autre que l'acide *parabanique diméthylé*. Strecker l'a reproduite, en effet, synthétiquement en traitant le parabanate diargentique soigneusement desséché par l'iodure de méthyle. La substance qui prend naissance dans ces circonstances en possède en effet la composition et toutes les propriétés.

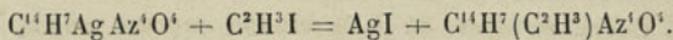
L'action du chlore, en faible proportion, sur une bouillie de caféine et d'eau, donne naissance à plusieurs substances, parmi lesquelles figure l'*alloxantine-tétraméthylée*



Par l'action prolongée de ce gaz, il se forme également de l'acide *diméthylparabanique*, comme dans le contact de l'acide nitrique.

Chauffée avec de l'acide chlorhydrique et une solution de chlorate de potasse, la caféine donne naissance à de l'alloxane, ainsi qu'à une substance analogue qui colore la peau en rouge et qui prend elle-même une belle couleur rouge sous l'influence de l'ammoniaque.

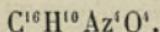
§ 1056. La caféine se rattache de la manière la plus étroite à la théobromine, dont on peut la faire dériver, en remplaçant dans cette substance 1 équivalent d'hydrogène par 1 équivalent de méthyle, résultat auquel on parvient facilement en faisant agir en tubes scellés l'iodure de méthyle sur la *théobromine argentine*. En effet, on a



Théobromine argentine.

Caféine.

La composition de la caféine est représentée par la formule



## CHAPITRE XXVIII.

### CELLULOSE; AMIDON; DEXTRINE; GOMMES; PRINCIPES GÉLATINEUX DES FRUITS.

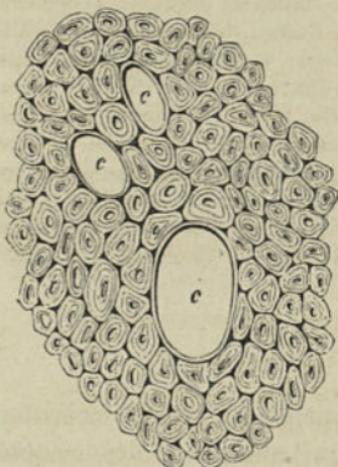
Principes immédiats ternaires des végétaux. — Cellulose; propriétés, préparation; action de l'eau, des acides et des alcalis. — Examen chimique des bois. — Altération spontanée des matières ligneuses; moyens de préservation. — Fabrication du papier. — Amidon; constitution du grain d'amidon. — Propriétés de l'amidon; action de la chaleur; action de l'eau; empois; action des bases et des acides; conversion en dextrine. — Extraction de l'amidon: 1<sup>o</sup> des pommes de terre; 2<sup>o</sup> des céréales. — Dextrine; préparation, propriétés, applications. — Gommés; principes constituants des diverses gommés arabine, cérasine, bassorine. — Principes gélatineux des fruits: pectose, pectine, métapectine; acides pectosique, pectique, parapectique, métapectique. — Pectase. — Théorie de la formation des gelées végétales.

§ 1037. Après vous avoir fait connaître le mode de formation, la composition, les propriétés et les métamorphoses des composés organiques les plus importants, substances qui, par leur manière d'être, présentent tous les caractères des combinaisons de la nature minérale avec lesquelles ils se confondent en quelque sorte, je me propose de vous tracer l'histoire sommaire de quelques substances d'une composition beaucoup plus complexe, sur le véritable équivalent desquelles il règne encore une assez grande incertitude. Ces produits, qui sont neutres et généralement incristallisables, jouent pour la plupart un rôle considérable dans l'économie de la nature. Ils intéressent vivement les physiologistes et les industriels, mais n'offrent au chimiste qu'un intérêt secondaire. Je me propose de vous les décrire avec beaucoup de soin, en ne fixant, toutefois, particulièrement votre attention que sur ceux qui présentent un intérêt véritable au point de vue des applications.

## CELLULOSE. (Éq. = 162.)

§ 1058. Lorsqu'on examine attentivement les organes des jeunes plantes en s'aidant du microscope, on aperçoit, au milieu des liquides qui constituent la sève du végétal, des points flottants qui se dilatent graduellement en prenant l'aspect de véritables sacs, s'accolant les uns aux autres, et finissant par former un

Fig. 46.



véritable tissu qui présente une certaine régularité (fig. 46). On donne à ce dernier, en raison de cette structure particulière, le nom de *tissu cellulaire*. Quelquefois il s'établit d'une cellule à l'autre, dans le sens de la longueur, une libre communication, par suite de la rupture des diaphragmes qui formaient les surfaces de contact : il en résulte alors de véritables vaisseaux. Tel est le résultat que nous présentent les plantes textiles (lin, chanvre, etc.). On donne à ce tissu,

pour le distinguer du précédent, le nom de *tissu vasculaire*.

Ce tissu, quelle que soit son apparence, présentant la même composition dans tous les végétaux, a reçu des chimistes le nom de *cellulose*. Ce même principe se retrouve comme partie constituante de l'enveloppe et des muscles des animaux appartenant au dernier degré de l'échelle zoologique. Il résulte, en effet, des recherches de Payen, de MM. Læwig et Koliker, et d'un travail plus récent de M. Berthelot, que l'enveloppe de plusieurs animaux inférieurs est formée d'une substance qui présente la composition et les propriétés fondamentales de la cellulose.

Cette matière, [qu'on peut retirer facilement à l'état de purté de la moelle du sureau, du papier de riz et des fibres des plantes textiles, est un produit ternaire formé de carbone, d'hy-

drogène et d'oxygène dans les proportions qui servent à constituer l'eau.

Cette composition est identique à celle de l'amidon et de la dextrine, ainsi que nous aurons l'occasion de le constater dans ce Chapitre. Comme ces produits, par simple fixation d'eau, la cellulose peut se convertir en glucose.

§ 1039. La cellulose à l'état de pureté est blanche, solide, diaphane, insoluble dans l'eau froide, l'alcool, l'éther et les huiles grasses ou volatiles. La chaleur la décompose sans la fondre. Sa pesanteur spécifique est plus grande que celle de l'eau.

La forme, la consistance et l'état d'agrégation de la cellulose varient avec l'organe qui la fournit et sa maturation plus ou moins avancée. Depuis la cellulose dure et compacte des noyaux des fruits du dattier jusqu'à la cellulose en voie de formation des jeunes pousses et des bourgeons, il y a toute une série de nuances. Ces derniers se transforment rapidement, en effet, par simple ébullition avec l'eau, en une substance soluble, tandis que les premiers n'éprouvent, dans ces circonstances, aucune altération.

La liqueur d'un beau bleu violacé, qui prend naissance lorsqu'on abandonne au contact de l'air des copeaux de cuivre imprégnés d'une dissolution d'ammoniaque caustique, et qui, suivant M. Peligot, renferme de l'azotite ammoniacal de cuivre, dissout la cellulose avec la plus grande facilité. Il en est de même du réactif de Schweitzer, qu'on prépare en dissolvant dans l'ammoniaque caustique de l'hyposulfate ou du sulfate basique de cuivre. Cette dernière se sépare, sous la forme de flocons, lorsqu'on sature l'ammoniaque par un léger excès d'acide chlorhydrique. Ce réactif est d'un emploi très-précieux dans l'étude des matières celluliques, en ce qu'il nous permet de séparer dans l'analyse des végétaux la cellulose de matières analogues et d'y démontrer l'existence de celluloses isomériques.

Les dissolutions alcalines étendues, ainsi que celles des carbonates alcalins, n'exercent pas d'action sensible sur la cellulose; il en est de même d'une solution aqueuse de chlore. C'est sur ces propriétés que sont fondées les opérations du blanchiment des étoffes de coton, de chanvre et de lin.

Cette action, quoique se produisant avec lenteur, n'en est pas moins réelle, et l'expérience démontre qu'un contact trop prolongé de ces substances finit par désagréger la cellulose et la détruire complètement.

Un tissu de coton, bouilli avec un lait de chaux, perd peu à peu de sa ténacité s'il n'est pas préservé du contact de l'air.

Les alcalis caustiques n'agissent pas sensiblement sur la cellulose, même à chaud, lorsqu'elle est très-cohérente. Dans ces conditions les tissus deviennent plus serrés, plus denses; leurs dimensions superficielles diminuent dans un rapport assez considérable; de plus, ils acquièrent la propriété de se teindre en nuances beaucoup plus foncées qu'avant le traitement.

Chauffée à 190 degrés avec de la potasse solide, la cellulose se modifie moléculairement. A une température plus élevée il se dégage de l'hydrogène et de l'esprit-de-bois. Élève-t-on encore davantage la température, il se forme des composés ulmiques dont la production est accompagnée d'acétate de formiate et de carbonate de potasse.

L'acide sulfurique concentré la désagrège à froid sans la colorer; elle devient alors soluble dans l'eau par suite de sa conversion en dextrine. La cellulose éprouve au contact de ce réactif des modifications très-curieuses qu'il est facile de suivre en l'employant sous forme de papier à filtre.

Si l'on plonge ce papier pendant trente secondes seulement dans une liqueur formée de 2 volumes d'acide au maximum de concentration pour 1 volume d'eau pure, qu'on le lave avec de l'eau faiblement ammoniacale, puis à l'eau pure, il prend l'aspect et la consistance du parchemin; de là le nom de *parchemin végétal* donné à ce produit par MM. Poumarède et Figuier, à qui l'on en doit la découverte.

Cette substance présente l'aspect, la couleur et la translucidité du parchemin animal. Sa résistance à la rupture est cinq fois plus grande que celle du papier et les deux tiers seulement de celle du parchemin animal.

Plongé dans l'eau il devient mou et gras au toucher. Il ne laisse pas filtrer l'eau à la manière du papier qui a servi à le produire; celle-ci transsude simplement par endosmose; aussi

peut-on l'employer avec avantage pour des expériences de dialyse. On peut s'en servir, en effet, comme membrane osmotique, pour la purification des liquides sucrés et l'élimination des sels.

Par un contact plus prolongé de l'acide et du papier, ce dernier se désagrège plus profondément et jouit de la propriété de se colorer en bleu par l'iode, à la manière des substances amylicées.

L'acide phosphorique en solution concentrée se comporte comme l'acide sulfurique.

Les acides organiques, et particulièrement l'acide oxalique, exerceraient aussi, suivant M. Calvert, une action destructive sur les fibres végétales.

§ 1060. L'acide azotique fumant fournit à froid, par son contact avec la cellulose, une substance fort remarquable qui possède la propriété de faire explosion lorsqu'on la chauffe ou qu'on touche un point de sa masse avec un corps incandescent. Ce produit peut se préparer avec la plupart des matières ligneuses; on le désigne sous le nom de *pyroxyle*, de *pyroxyline* ou de *fulmicoton*.

Il est préférable de substituer à l'acide azotique pur un mélange d'acides azotique et sulfurique au maximum de concentration. Les proportions qui paraissent le mieux convenir sont 3 volumes d'acide azotique pour 5 volumes d'acide sulfurique.

La composition de ces produits varie avec les conditions dans lesquelles ils ont été obtenus. Toutefois, comme il ne se dégage aucun gaz dans la réaction qui leur donne naissance, on peut en conclure qu'ils renferment les éléments de la cellulose, plus un certain nombre de fois les éléments de l'acide azotique, moins un nombre égal d'équivalents d'eau.

Les recherches de M. Béchamp ont démontré de la manière la plus nette que, dans l'action réciproque de la cellulose et de l'acide azotique fumant, il se forme plusieurs produits distincts dont la constitution est entièrement différente de celle des composés qui prennent naissance dans l'action réciproque de ce même acide et de certaines substances, telles que la benzine, la naphthaline, le phénol, l'acide benzoïque, etc., qui échangent une ou plusieurs molécules d'hydrogène contre

un nombre égal de molécules de vapeur nitreuse. Ici la cellulose perd successivement divers équivalents d'eau qui se trouvent remplacés par un nombre égal d'équivalents d'acide azotique; et ce qui démontre ce fait de la façon la plus évidente, c'est que, en faisant réagir l'acide sulfhydrique sur ces différentes celluloses nitriques, il y a réduction d'acide azotique, formation d'eau et reproduction de la cellulose, résultat que ne fournit aucune des substances dérivées par la substitution de la vapeur nitreuse à l'hydrogène.

La composition des différentes celluloses nitriques peut être exprimée par les formules

Cellulose nitrique.....	$C^{21}H^{17}O^{17}$ , 3 AzO <sup>5</sup> ,
Cellulose tétranitrique.....	$C^{24}H^{16}O^{16}$ , 4 AzO <sup>5</sup> ,
Cellulose pentanitrique (pyroxyle).	$C^{24}H^{15}O^{15}$ , 5 AzO <sup>5</sup> .

Quoi qu'il en soit, il est facile de se rendre compte des propriétés explosives de ces composés. Ceux-ci renferment, en effet, à la fois des éléments très-combustibles, hydrogène et carbone, ainsi qu'un élément très-comburant, l'oxygène, qui, par leur union mutuelle, donnent naissance à des composés gazeux occupant, à la température de la détonation, un volume considérable relativement à celui de la substance qui les a produits.

On avait pensé qu'il serait possible de substituer le pyroxyle à la poudre ordinaire dans les armes à feu, mais de nombreuses expériences ont démontré que, en raison de l'instantanéité de la combustion, cette substitution était loin de réaliser les avantages qu'elle semblait promettre. En outre, la préparation de cette substance, si simple lorsqu'on n'opère que sur de petites quantités de matières, présente de graves dangers lorsqu'on vient à l'appliquer sur une grande échelle.

Le pyroxyle n'est attaqué par l'acide azotique concentré qu'avec beaucoup de lenteur; à la température ordinaire, il s'y dissout à chaud en s'y modifiant et répandant des vapeurs nitreuses. L'eau et l'acide sulfurique précipitent de cette dissolution une poudre blanche très-inflammable, qui n'a pas été analysée.

Le pyroxylyle se dissout à une température inférieure à 100 degrés dans l'acide sulfurique, d'une densité de 1,7, et donne une liqueur incolore, tandis que la cellulose pure lui communique une teinte brune. Cette observation permet de reconnaître des traces de cellulose inaltérée dans le coton-poudre.

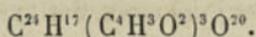
D'après M. Béchamp, les celluloses nitriques reproduiraient la cellulose primitive sous l'influence des agents de réduction. La substance mise en liberté par ces agents serait au contraire très-différente de la cellulose, suivant M. Blondeau. Ce produit, qu'il désigne sous le nom de *fulminose*, et qu'on pourrait faire dériver très-facilement de la cellulose en la maintenant pendant quelque temps entre deux briques chaudes, constituerait, d'après lui, la portion essentielle du parchemin végétal.

La *cellulose trinitrique* parfaitement pure présente l'aspect du coton qui a servi à la préparer ; elle n'en diffère qu'en ce qu'elle est plus rude au toucher, à moins qu'on ne l'ait soumise à l'opération du savonnage. Elle s'électrise avec une grande facilité par le frottement. Une lanière de tissu pyroxylylé, lorsqu'elle est parfaitement sèche, se précipite sur les corps qu'on en approche. Dans l'obscurité, le frottement de deux doigts fait apparaître une bande phosphorescente.

En modifiant la préparation du fulmicoton, en remplaçant, par exemple, le mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique fumants par un mélange d'azotate de potasse et d'acide sulfurique au maximum de concentration, dans le rapport en poids de 8 à 12, on obtient un produit doué de propriétés fort curieuses, soluble en assez forte proportion dans l'éther alcoolisé, qui a reçu, dans ces derniers temps, d'importantes applications, notamment en chirurgie et en photographie. Ce produit, auquel on donne le nom de *collodion*, laisse dégager le dissolvant lorsqu'on l'expose à l'air, et se dépose en se contractant sous la forme d'un vernis fort adhérent, complètement imperméable à l'eau.

L'éther alcoolisé n'est pas le seul liquide capable de dissoudre cette substance ; les acétates d'éthyle et de méthyle, ainsi que l'acétone, la dissolvent avec facilité.

L'acide acétique concentré et bouillant ne désagrège pas la cellulose. Chauffée à 190 degrés en vase clos avec de l'acide acétique anhydre, cette substance donnerait, suivant M. Schutzenberger, une solution épaisse de couleur jaunâtre d'où l'eau précipiterait des flocons blancs de *cellulose acétique*, dont la composition serait représentée, d'après ce chimiste, par la formule



§1061. Payen, à la suite de travaux considérables sur les tissus des différents végétaux, était arrivé à cette conclusion que ces tissus sont tous constitués par un même principe immédiat, la *cellulose*, pouvant présenter des degrés variables d'agrégation, et se trouver plus ou moins imprégnée d'une matière dite *incrustante*, suivant les végétaux et les organes auxquels on s'adresse.

Des recherches récentes, dues à M. Fremy, dont nous allons donner une analyse succincte, ne sont pas venues confirmer cette simplicité de composition des tissus organiques. Elles démontrent, au contraire, dans les différents organes, l'existence de plusieurs principes immédiats parfaitement distincts, et dont les propriétés spéciales ont sans doute une certaine connexion avec le rôle physiologique qu'ils sont appelés à jouer dans la végétation.

Si l'on prend, par exemple, la moelle de sureau, qui a été généralement considérée jusqu'ici comme formée de cellulose pure, et qu'après l'avoir débitée en petits fragments on la soumette à l'action du réactif de Schweitzer, on ne pourra dissoudre qu'une certaine quantité de cette substance, environ 37 pour 100. La portion qui a résisté à ce premier traitement, bouillie quelque temps avec de l'acide chlorhydrique très-étendu, et mise de nouveau en contact avec la liqueur ammoniacocuirique, perdra encore une fraction de son poids, 38 pour 100; mais une partie de la substance, le quart environ, résistera complètement à l'action de ce réactif.

Ainsi ce traitement bien simple met en évidence dans la moelle de sureau trois principes différents : d'abord deux va-

riétés distinctes de cellulose, l'une directement soluble dans la liqueur de Schweitzer, l'autre qui ne devient soluble dans ce réactif qu'après l'action des acides, et enfin un troisième principe, se distinguant tout à fait des précédents, et auquel M. Fremy a donné le nom de *vasculose*, parce qu'il constitue certains vaisseaux de l'organisme végétal.

Cette vasculose, qu'on peut isoler si facilement au moyen de la liqueur ammoniac-cuivrique, est caractérisée par sa manière d'être en présence des différents réactifs. En effet, tandis que la cellulose est facilement dissoute par les acides sulfurique, phosphorique, chlorhydrique, sans coloration sensible et transformée en dernier lieu en glucose, la vasculose résiste à l'action de ces acides même concentrés, ne donne pas de sucre, mais se colore en brun foncé; c'est à la présence de la vasculose dans le bois qu'est due la teinte noire que prend cette substance, lorsqu'on la plonge dans l'acide sulfurique ordinaire. Tandis que les agents oxydants, comme l'acide azotique étendu, le chlore, les hypochlorites, l'acide chromique, le permanganate de potasse, n'exercent qu'une action très-lente sur la cellulose, la vasculose est immédiatement attaquée par ces agents et rendue soluble dans les alcalis. Avec l'acide azotique concentré et bouillant, la cellulose produit de l'acide oxalique; la vasculose, traitée de même, n'en donne pas.

Comme on le voit par ces différentes réactions, la vasculose se différencie complètement des matières cellulosiques; elle s'en distingue aussi par sa composition élémentaire, qui ne peut pas être représentée par du carbone et de l'eau, l'hydrogène et le carbone s'y trouvant en excès par rapport à l'oxygène.

§ 1062. Quand on examine au microscope une section de moelle de sureau, faite perpendiculairement à son axe, après les différents traitements indiqués ci-dessus, on constate que le tissu cellulaire n'a pas changé sensiblement d'aspect; les parois polygonales des utricules sont restées intactes, leur épaisseur a seulement diminué. Ainsi c'est la vasculose qui constitue en quelque sorte le squelette des cellules, et c'est la cellulose qui en tapisse les parois. Cependant, dans les jeunes pousses, on ne trouve pas

de vasculose : la cellulose seule forme les cellules de la moelle de sureau ; ce n'est qu'à une certaine époque de la croissance que la vasculose apparaît au lieu et place de la cellulose, et à partir de ce moment les couches de formation ultérieure seront et resteront de la cellulose.

Dès lors, on peut se demander si cette vasculose ne serait pas une modification de la cellulose primitive sous des influences encore inconnues, ou bien si c'est un principe de formation spéciale. A ne considérer que ce qui se passe dans la moelle de sureau, les deux hypothèses sont admissibles ; mais, en voyant que la vasculose existe déjà dans les plus jeunes feuilles dont elle forme les vaisseaux, il semble plus rationnel de la regarder comme un produit élaboré directement par le végétal.

Quoi qu'il en soit, les propriétés de la vasculose, que nous avons indiquées précédemment, peuvent être utilisées pour isoler cette variété de cellulose, qui ne devient soluble dans le réactif de Schweitzer qu'après l'action des acides, et que M. Fremy a appelée la *médullose*. En effet, après avoir traité le tissu, la moelle de sureau par exemple, par la liqueur ammoniac-cuivrique, qui dissout la cellulose immédiatement soluble, il suffira de faire agir sur le produit obtenu un agent d'oxydation, comme l'hypochlorite de potasse ; la vasculose pourra être enlevée complètement et il ne restera que la médullose non altérée.

En soumettant les différents tissus au mode de traitement que nous avons employé pour la moelle de sureau, on constate que quelques-uns d'entre eux, bien que paraissant tout à fait semblables et auxquels on attribue le même rôle physiologique, présentent des compositions chimiques bien différentes. Ainsi dans la moelle de l'*Aralia papyrifera*, avec laquelle se fait le papier de riz, on trouve encore les deux variétés de cellulose dont nous avons parlé, mais pas de vasculose. Les cellules de ce tissu sont réunies par des composés pectiques, surtout du pectate de chaux, jouant le rôle de ciment, si bien que, ceux-ci une fois dissous, le tissu est complètement désagrégé et les cellules se trouvent isolées.

Au contraire, des tissus paraissant au premier abord très-

différents se trouvent constitués de la même façon. C'est ainsi que le tissu subéreux, le liège, soumis au même traitement que la moelle de sureau, se montre formé des mêmes principes immédiats, imprégnés, il est vrai, d'une assez grande quantité de différents produits d'excrétion, mais qui peuvent être enlevés en épuisant le liège par l'éther, l'alcool et une solution de carbonate de soude.

§ 1063. Les jeunes tiges, les feuilles, les fleurs et les fruits sont en général recouverts extérieurement par une membrane qui présente une grande analogie avec la peau qui enveloppe les animaux. Comme cette dernière, elle est composée de deux parties superposées : l'une, intérieure, est l'*épiderme*, formée de cellules juxtaposées ; l'autre, extérieure, est une pellicule mince et continue, qui a reçu le nom de *cuticule*. Il est facile d'isoler cette cuticule, surtout si l'on s'adresse à des feuilles persistantes, à des feuilles de lierre par exemple, chez lesquelles l'épiderme est relativement épais. En faisant bouillir ces feuilles avec de l'acide chlorhydrique, on dissout leur parenchyme utriculaire et l'on isole d'une part les fibres et les vaisseaux, de l'autre la membrane épidermique, qui contient l'épiderme proprement dit et la cuticule. L'épiderme est constitué par cette variété de cellulose qui ne se dissout dans le réactif ammoniac-cuivrique qu'après l'action des acides. L'ébullition avec l'acide chlorhydrique, à laquelle nous avons soumis tout d'abord cette substance, l'a donc rendue soluble dans la liqueur de Schweitzer : aussi suffit-il de faire digérer la membrane épidermique dans ce réactif pour isoler la cuticule à l'état de pureté. On obtient ainsi de petits sacs d'une minceur extrême, qui présentent exactement la forme primitive de la feuille.

Cette substance est remarquable par la résistance qu'elle oppose à presque tous les agents chimiques. Insoluble dans la liqueur de Schweitzer, elle est inattaquable à froid par les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique, ainsi que par l'ammoniaque et la potasse étendues ; mais, si on la soumet à l'action de la potasse concentrée et bouillante, elle se saponifie comme un véritable corps gras. Le savon que l'on obtient ainsi donne par sa décomposition un acide liquide qui est soluble dans l'alcool et

l'éther. Sa composition, du reste, la rapproche des corps gras ; en effet, elle contient

Carbone.....	73,66
Hydrogène.....	11,37
Oxygène.....	14,97
	<hr/>
	100,00

D'ailleurs, l'insolubilité de la cuticule dans l'éther et la propriété qu'elle possède de se saponifier par l'action des alcalis, sans laisser de résidu insoluble, ne permettent pas de la considérer comme un mélange de corps gras et de tissus ligneux. M. Freymy désigne ce nouveau principe immédiat sous le nom de *cutose*.

§ 1064. On donne le nom de *bois* au tissu plus ou moins compacte et dur qui constitue la partie sous-corticale des troncs, des branches et des racines des végétaux arborescents. Ce dernier est essentiellement formé de cellules et de fibres ou vaisseaux plus ou moins allongés, dont les parois sont constituées par de la cellulose accompagnée de matière incrustante. Dans le bois frais ces cellules et ces vaisseaux sont imprégnés d'eau et contiennent dans leurs cavités des substances organiques et minérales dont l'espèce varie avec la nature du végétal.

Les différences si caractéristiques que présentent relativement à leur dureté, à leur compacité, à leur densité les diverses essences de bois, dépendent en partie de leur composition chimique, mais surtout de la structure des fibres et des cellules.

Les bois qui servent au chauffage, aux constructions, à l'ébénisterie se divisent en bois durs et tendres. Dans la première catégorie viennent se placer les bois d'ébénier, de chêne, d'orme, de hêtre, de noyer, de poirier, de châtaignier, etc.

On range dans la seconde catégorie les bois de sapin, de tilleul, de peuplier, de saule, etc.

La cellulose, avec la matière incrustante qu'elle renferme, forme les  $\frac{95}{100}$  du bois sec. La matière incrustante n'est pas un composé défini, mais bien un mélange de plusieurs substances.

§ 1065. A côté de la cellulose et des différents principes que nous venons d'examiner sommairement, on rencontre dans les bois une proportion variable d'une substance azotée douée d'une

faible cohésion et qui, s'altérant facilement, entraîne les différentes parties du bois dans sa décomposition. De plus, en raison même de sa nature azotée, celle-ci devient un véritable aliment pour les insectes qui, envahissant le bois, en amènent également la destruction. C'est, en outre, aux dépens de ces matières azotées que se développent à la surface et jusqu'au centre du bois les diverses végétations cryptogamiques qui tendent encore à le désagréger.

Ces matières azotées constituant la cause principale de l'altération des bois, on peut en conclure avec certitude que les agents qui servent à la conservation des matières animales devront également préserver les bois d'une altération ultérieure. Si donc on fait pénétrer dans le bois des substances qui, par leur union avec la matière azotée, la rendent complètement inerte, on pourra prévenir sa décomposition.

Toute la difficulté consiste à faire pénétrer l'agent antiseptique dans l'intérieur des cellules, des fibres, des vaisseaux, et dans les interstices qui les séparent.

Les premiers essais relatifs à la conservation des bois, qui datent de 1740, consistaient à immerger simplement le bois dans la dissolution de certains sels, mais on n'obtient ainsi que des résultats insuffisants, le liquide préservateur ne pénétrant dans ces conditions qu'à une très-faible distance de la surface, empêché qu'il est par l'air et la sève contenus dans les pores du tissu végétal.

Pour obtenir une pénétration complète, on emploie deux procédés : l'un, applicable aux arbres récemment coupés, consiste à déplacer leur sève par le liquide antiseptique arrivant sous une pression assez forte à l'une de leurs extrémités ; dans l'autre procédé, seul praticable avec les bois secs, on commence par enlever l'air qui se trouve dans leurs conduits capillaires, en les plaçant dans une capacité dans laquelle on fait le vide, puis on y injecte sous pression le liquide qui doit assurer leur conservation. Le liquide employé dans ce but, auquel jusqu'à ces derniers temps on avait donné la préférence, était une dissolution de sulfate de cuivre, contenant environ 2 pour 100 de sel.

M. Boucherie, l'inventeur de la première méthode, avait eu

l'ingénieuse idée d'utiliser la force ascensionnelle de la sève pour faire pénétrer la solution dans l'intérieur du bois. Cette méthode fort simple avait l'inconvénient d'exiger l'imbibition de toutes les parties de l'arbre, par suite de consommer inutilement une assez forte proportion du sel de cuivre, mais surtout de donner lieu à une pénétration très-inégale de ce sel, en raison des différences de cohésion très-notables que présentent le cœur et l'aubier.

En 1841, M. Boucherie a modifié la méthode précédente en faisant arriver la solution de sulfate de cuivre, sous une pression de 2 atmosphères, à l'une des extrémités des pièces de bois, débitées convenablement, aussitôt après l'abatage des arbres. Les pièces à injecter étant placées horizontalement, on applique sur une de leurs sections transversales un plateau que l'on maintient fortement serré à l'aide de crampons, après avoir interposé une corde d'étope destinée à former sur le pourtour de la pièce de bois un joint bien étanche. Le plateau est percé en son centre d'une ouverture dans laquelle on fixe un ajutage, communiquant avec un réservoir élevé à la hauteur d'une dizaine de mètres et contenant la dissolution de sulfate de cuivre. Sous l'influence de cette pression, la sève chassée graduellement est bientôt remplacée par le liquide antiseptique. On a pu de la sorte, dans un tronc de hêtre, déplacer en vingt-quatre heures plus de 3000 litres de sève et les remplacer par une quantité équivalente de sulfate de cuivre. Ce mode d'opération donne de bons résultats, mais il exige une main-d'œuvre assez considérable; de plus, il n'est applicable qu'à des arbres encore en sève.

Lorsque les bois sont secs, il faut avoir recours au second procédé que nous avons indiqué. L'appareil dont on se sert dans ce cas, perfectionné en dernier lieu par MM. Léger et Fleury-Pironnet, se compose d'un grand cylindre en cuivre, à fond mobile, susceptible d'être fermé d'une manière étanche et dans lequel se placent les bois à injecter. On envoie d'abord dans ce cylindre un courant de vapeur d'eau, dont le but est de dilater d'abord et de chasser ensuite tout l'air contenu non-seulement dans l'appareil, mais encore dans les cellules du bois. Dès que ce résultat est atteint, on arrête l'arrivée de la vapeur, et on

laisse celle-ci se condenser dans l'appareil, que l'on remplit alors avec la solution de sulfate de cuivre. A l'aide de pompes foulantes, on détermine une pression d'environ 10 atmosphères, qui soutenue pendant une heure produit une injection complète. Les bois ainsi préparés contiennent par mètre cube environ 6 à 7 kilogrammes de sulfate de cuivre.

C'est de cette manière que l'on injecte encore aujourd'hui les poteaux de soutien des lignes télégraphiques ; mais, pour les traverses des chemins de fer, on a remplacé, depuis quelques années, le sulfate de cuivre par l'huile lourde provenant de la distillation du goudron des usines à gaz ; cette huile, connue vulgairement sous le nom de *créosote*, doit contenir environ 8 pour 100 d'acide phénique et posséder une densité de 1,030 à 35 degrés. Son emploi présente, outre l'avantage d'être moins onéreux, celui d'assurer la conservation des bois pendant un temps plus considérable que le sulfate de cuivre. En outre, avec des traverses injectées de créosote, il n'est plus nécessaire de se servir, pour la pose de la voie, de tire-fonds galvanisés, ainsi qu'on était obligé de le faire lorsque ces traverses étaient imprégnées de sel de cuivre.

On fait usage pour la préparation de ces traverses d'un appareil, imaginé en 1831 par Bréant et perfectionné en 1838 par M. Béthel. Il est analogue à celui que nous avons indiqué précédemment et qu'ont adopté MM. Léger et Fleury-Pironnet, lesquels n'ont apporté à l'appareil de Béthel que des modifications de détail. C'est ainsi que le cylindre de cuivre qui doit contenir les pièces à injecter est remplacé par un cylindre en tôle de fer. En outre, pour faire le vide dans ce cylindre, on remplace le courant de vapeur par des pompes aspirantes. Les traverses, avant d'être soumises à l'injection, sont également placées pendant vingt-quatre heures au moins dans une étuve à air chaud, à la température de 60 à 80 degrés.

La quantité de créosote absorbée dans ces conditions est d'environ 220 litres par mètre cube de bois, et la durée de conservation des traverses préparées par ce procédé est en moyenne de quinze années.

L'huile lourde de goudron est également employée pour l'in-

jection des bois qui doivent être employés dans les constructions maritimes; car elle jouit de la propriété de les préserver de l'attaque des tarets et des autres mollusques, résultat qui n'a pu être obtenu avec le sulfate de cuivre.

§ 1066. En introduisant successivement dans le végétal des liquides susceptibles de réagir l'un sur l'autre, et de produire par double décomposition des produits colorés, on peut obtenir des nuances si variées et si remarquablement accidentées, qu'on avait espéré tout d'abord en tirer un excellent parti pour l'ébénisterie; l'expérience n'a malheureusement pas confirmé ces prévisions.

§ 1067. Lorsque le bois est soumis à des alternatives de sécheresse et d'humidité, il se désagrège et s'égrène facilement sous les doigts; il pourrit, comme on dit. Les plantes répandues sur le sol se transforment dans ces conditions en *terreau*. Les végétaux herbacés qui se développent au fond des marais passent à l'état de *tourbe*.

Les végétaux enfouis dans le sein de la terre éprouvent des altérations bien plus profondes encore; ils donnent alors naissance à des produits divers qui forment les *lignites*, la *houille* et l'*anthracite*.

Les bois renferment, outre le carbone, l'hydrogène et l'oxygène, qui constituent leur partie combustible, un certain nombre de substances minérales fixes, qui restent par la combustion sous la forme de cendres. La proportion de ces dernières, toujours très-faible, varie dans le même végétal. C'est ainsi que les feuilles et l'écorce laissent plus de cendres que les branches, et que ces dernières en donnent plus que le tronc.

## PAPIER.

§ 1068. L'une des applications les plus intéressantes de la cellulose est sans contredit la fabrication du papier.

L'emploi de cette préparation en Europe paraît dater du ix<sup>e</sup> siècle seulement, alors qu'en Chine sa fabrication remonterait, d'après M. Stanislas Julien, au ii<sup>e</sup> siècle de notre ère.

Les Grecs et les Romains firent pendant longtemps usage d'un papier qu'ils fabriquaient au moyen de l'écorce d'une plante originaire d'Égypte, connue sous le nom de *papyrus*. Les parties intérieures de l'écorce seulement, débitées en bandelettes, étaient blanchies au soleil, étendues et entrelacées sur une table, puis recouvertes d'autres bandelettes semblables; enfin, au moyen d'un mucilage végétal contenu dans l'écorce et par l'action d'une presse, on obtenait des feuilles qu'on collait avec de l'empois de farine et sur lesquelles on pouvait écrire.

L'emploi du coton pilé et amené à l'état de bouillie constitua un perfectionnement très-notable, mais on dut l'abandonner en raison de son prix élevé. Enfin les vieux chiffons de lin, de chanvre et de coton entrèrent dans la fabrication du papier et sont encore utilisés à cet effet.

La fabrication du papier en France date du xiv<sup>e</sup> siècle. C'est à Troyes et à Essonnes que cette importante industrie prit naissance.

On se servait, antérieurement à l'emploi du papier, de peaux de mouton qui servaient à faire le parchemin et de peaux de veau avec lesquelles on fabriquait le vélin.

§ 1069. Les matières premières employées à la fabrication du papier sont exclusivement de la cellulose sous forme filamenteuse, telles que les fibres textiles du chanvre, du lin, du coton, du *phormium tenax*, etc., en un mot toutes celles qu'on peut utiliser à la fabrication des cordages, des fils, des tissus et qui, mises hors de service après un usage plus ou moins prolongé, arrivent dans les papeteries sous la forme de chiffons.

Le papier est donc formé de cellulose sous forme de fibrilles longues et souples, susceptibles de former en s'entrelaçant une espèce de feutre qui constitue la feuille de papier.

Les chiffons plus ou moins grossièrement triés qui arrivent à l'usine sont soumis à des opérations nombreuses que nous nous contenterons d'énumérer, sans entrer dans des détails qu'on trouvera dans les manuels qui traitent de cette industrie.

Après avoir été *déliassés, coupés et triés*, les chiffons sont soumis à l'action du blutoir, puis lavés et lessivés.

Après le lessivage, le rinçage et l'égouttage des chiffons, on

procède au *défilage*, opération dont le but est de réduire le tissu en une sorte de charpie qu'on soumet à de nouveaux lavages pour la débarrasser de quelques corps étrangers qui ont pu échapper à une première opération.

A ces opérations succède le blanchiment, qui s'effectue soit au moyen du chlore, soit à l'aide des hypochlorites. Lorsque le chlore a produit son effet, il faut l'éliminer en totalité par un lavage complet, sans quoi son action, se continuant sur les fibres transformées en papier, en compromettrait la solidité.

Le raffinage qui succède au blanchiment a pour but de réduire en une pulpe homogène les matières premières blanchies et lavées qui servent à former la pâte du papier.

On fabriquait autrefois le papier à la forme, sorte de moule carré composé d'un châssis, d'une toile de laiton et d'un cadre mobile, ce dernier devant être un peu plus grand que la feuille qu'on se propose d'obtenir et s'adapter exactement sur la forme. Cette dernière étant trempée dans la pâte, on la retire dans une position horizontale : le superflu de cette dernière s'écoule alors de tous côtés. La quantité de pâte restée dans la forme est remuée doucement de droite à gauche et de haut en bas, ce qui permet de l'étendre uniformément sur la surface du moule. Quand la pâte a pris corps par l'égouttage, on enlève le cadre, qui est disposé sur une autre forme pour recommencer.

Les feuilles disposées les unes au-dessus des autres et séparées par des feutres forment des piles qu'on soumet à l'action de la presse, après quoi on les sèche et on les colle.

On fabrique aujourd'hui le papier à la mécanique.

La pâte agitée, tamisée et épurée, arrive sur une toile métallique sans fin montée sur un bâti mobile qui lui imprime un mouvement de va-et-vient latéral et un mouvement continu de translation longitudinale en circulant continuellement sur une rangée horizontale de rouleaux. Le mouvement de va-et-vient opère le feutrage et facilite l'égouttage ; le passage entre les rouleaux la comprime et lui donne une épaisseur uniforme. La feuille conduite par des feutres est soumise ensuite à deux pressions sèches entre des cylindres de fonte. Après l'avoir fait passer entre plusieurs paires de cylindres bien tournés et polis dont le

but est de lisser la feuille, celle-ci s'enroule sur un dévidoir qu'on fait basculer lorsqu'il est suffisamment chargé de papier.

Le papier collé postérieurement au moyen d'un appareil mécanique est ensuite débité sous la forme de feuilles.

On obtient des papiers teints de diverses nuances en incorporant à la pâte des matières colorantes.

§ 1070. Les papiers à filtre doivent être facilement perméables aux liquides et ne renfermer que de très-faibles proportions de matières étrangères à la fibre végétale : on emploie à cet effet des chiffons de chanvre ou de lin blanchis, épurés à l'acide chlorhydrique et rincés avec beaucoup de soin à l'eau distillée. Ils doivent, en outre, présenter une résistance assez grande pour que le papier plié en filtre puisse supporter sans se rompre ou se désagréger la pression des liquides qu'on y introduit.

Le papier à filtre le plus pur, qui ne laisse pas sensiblement de cendres et dont on fait usage pour des analyses délicates, est connu sous le nom de *papier Berzélius*, en raison des indications fournies par ce savant pour sa préparation.

On emploie à cet effet des chiffons de toile neuve qu'on blanchit par l'ancien procédé, c'est-à-dire par exposition sur le pré à l'air humide. Les chiffons humides, disposés en tas dans des cases, subissent comme dans les anciennes papeteries une fermentation qui désunit les fibrilles et rend solubles certaines substances agglutinatives ; il ne faudrait pas toutefois trop prolonger cette opération qui pourrait attaquer la cellulose elle-même.

Les chiffons ainsi préparés, puis lessivés dans une forte lessive de soude, sont réduits par le pilonage à l'état de pâte, qu'on traite par l'acide chlorhydrique étendu de 10 fois son volume d'eau et qu'on lave ensuite jusqu'à disparition de toute acidité.

Ce papier est fabriqué à la forme et ne reçoit naturellement aucun collage.

### AMIDON. (Éq. = 162.)

§ 1071. On rencontre dans les cellules de certaines plantes une substance blanche affectant la forme de grains arrondis, à laquelle on donne le nom d'*amidon* ou de *fécule amylicée*. C'est

principalement dans les tubercules de la pomme de terre et dans les graines des céréales que cette substance existe en proportions un peu considérables : c'est aussi de ces matières qu'on l'extrait pour les besoins de l'industrie.

On donne plus particulièrement le nom de *fécule* à la substance amylacée qu'on extrait de la pomme de terre, de l'igname, des batates, etc.; celui d'*amidon* s'applique d'ordinaire au produit que contiennent les graines des céréales, des légumineuses, etc.

De quelque plante qu'on retire la fécule, on lui trouve des propriétés identiques.

Leuwenhoek, examinant au microscope les grains d'amidon, reconnut que ceux-ci possèdent une forme ovoïde (*fig. 47*) et

Fig. 47.



présentent deux points singuliers auxquels on donne le nom de *hiles*. Des expériences d'optique ont démontré que ceux-ci étaient disposés de telle sorte, que la ligne qu'on y fait passer constitue un axe de symétrie de la substance. L'amidon diffère donc complètement, par sa texture, de la matière

pulvérulente qui constitue les précipités chimiques ordinaires.

M. Raspail, dans son grand travail sur la fécule, considéra chaque grain comme formé d'une enveloppe solide contenant un liquide de nature gommeuse. Il résultait de là que les transformations que subit l'amidon étaient le résultat d'opérations mécaniques qui déchiraient les petites vessies et en faisaient sortir le liquide; les pellicules minces qui servaient d'enveloppes grossissaient en s'humectant, et donnaient à l'empois sa consistance.

Par des expériences microscopiques plus récentes, Payen a démontré que chaque grain d'amidon est formé de plusieurs

pellicules superposées d'âges différents. En pressant la matière entre deux corps durs (*fig. 48*), on la déchire ; les fractures ont toutes lieu en passant par le point central. C'est par le hile, sorte de conduit, que le granule reçoit sa nourriture. Cette augmentation paraît intermittente, car les granules sont composés de couches concentriques de densités et de cohésion différentes.

Les grains d'amidon ont des formes et des grosseurs variables ; l'amidon de la pomme de terre est le plus gros. Les grains formés par les tubercules des grosses pommes de terre de Rohan n'ont pas moins de 0,185 de millimètre de diamètre.

La fécule des autres plantes est en grains infiniment plus petits ; dans la betterave et les plantes aqueuses, le grain n'a guère, en général, que 0,045 de millimètre de diamètre.

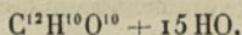
Enfin les grains d'amidon du *Chenopodium quinoa* n'ont que 0,002 de millimètre de diamètre.

La matière amyliacée se rencontre également dans les tissus de l'organisme animal. On en a signalé l'existence dans la rate, le foie, les reins et dans quelques productions pathologiques.

D'après un travail tout récent de M. Musculus, l'amidon serait une substance unique et non un mélange de plusieurs corps différents.

§ 1072. L'amidon, tel qu'il vient d'être extrait de la pomme de terre ou du froment, après avoir été lavé et placé sur un corps poreux susceptible d'absorber l'eau qui mouille les grains, contient, après vingt-quatre à trente heures, les  $\frac{4,5}{100}$  de son poids d'eau, ce qui correspond à 15 équivalents d'eau pour 1 de fécule sèche.

Cet hydrate est donc représenté par

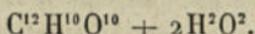


La fécule, conservée pendant quelque temps à l'air dans des magasins secs, en retient encore environ 18 pour 100, ce qui correspond à 2 molécules d'eau pour 1 de fécule sèche.

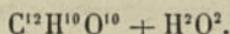
Fig. 48.



Cet hydrate a donc pour formule

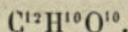


Placée dans le vide sec à une température de 15 à 20 degrés, la fécule perd une nouvelle molécule d'eau, présentant alors la composition



Chauffée à 125 degrés dans le vide sec, elle perd encore une molécule d'eau; on ne saurait lui en enlever davantage sans en opérer la destruction.

Sa composition est alors représentée par la formule



Dans ce dernier état, la fécule se présente sous la forme d'une poussière très-ténue qui vole dans l'air; elle est alors très-hygro-métrique. Exposée pendant quelque temps au contact de l'atmosphère, elle reprend 2 molécules d'eau.

§ 4073. Une température comprise entre 200 et 210 degrés modifie complètement les propriétés de la fécule, sans en changer la composition; elle devient soluble et constitue un produit isomérique auquel on a donné le nom de *dextrine*.

Si, au lieu d'opérer avec de la fécule préalablement séchée à 125 degrés dans le vide, on prend la fécule contenant 2 molécules d'eau, la transformation précédente s'effectue à une température moins élevée, à 160 degrés environ.

On a désigné sous le nom de *dextrine* l'amidon ainsi modifié, en raison de la propriété que possède cette substance, lorsqu'elle est dissoute et placée dans un tube terminé par deux plaques parallèles, de dévier le plan de polarisation vers la droite plus qu'aucune autre de celles que nous connaissons.

Si l'on prend 1 partie de fécule, qu'on la délaye dans 15 parties d'eau, et qu'on élève graduellement la température en ayant soin d'agiter sans cesse, aucun changement ne se manifeste avant que le mélange ait atteint une température d'environ 50 degrés. A 60 degrés, la suspension de l'amidon dans le liquide devient plus facile. Enfin, à 75 degrés, l'eau s'épaissit et se

prend en une masse pâteuse à laquelle on donne le nom *d'empois*.

Cet empois est formé par l'exfoliation des grains d'amidon, ceux-ci se gonflant d'abord et se brisant ensuite ; si l'on refroidit cette espèce de colle, elle diminue beaucoup de volume, les feuillets se resserrent, et l'eau qui se trouvait emprisonnée tout à l'heure peut maintenant s'écouler facilement.

L'amidon, même très-étendu d'eau, conserve, comme on le voit, entre ses particules de telles relations, qu'il suffit d'un abaissement de température pour les faire contracter et les agréger entre elles ; celles-ci n'étaient donc pas dissoutes dans l'eau sous l'influence de la chaleur, comme le devaient faire soupçonner la transparence et la limpidité de la liqueur, et ce qui le prouve, c'est que si, au lieu d'employer des filtres ordinaires, on se sert, comme l'a fait Payen, des radicelles d'un bulbe de jacinthe, toute la fécule est arrêtée, et il ne passe que de l'eau pure.

Si, au lieu d'employer de l'eau pure, on prend de l'eau alcalisée, les grains se gonflent considérablement, même à froid, et au bout de vingt-quatre heures ils occupent un volume égal à 70 ou 75 fois leur volume primitif : l'eau acidulée par de l'acide sulfurique produit des effets analogues.

Si, au lieu de chauffer la fécule dans l'eau à 70 ou 75 degrés, on porte la température à 125 ou 130 degrés, on n'obtient encore que de l'empois. Vers 150 degrés, la fécule semble se dissoudre et forme un liquide fluide et transparent. Par le refroidissement, il se dépose une grande quantité de petits granules qui se redissolvent dans l'eau à 75 degrés.

Si, au lieu de s'arrêter à 150 degrés, on va jusqu'à 160 degrés, la fécule se convertit presque entièrement en dextrine.

A 180 degrés, la dextrine se transformerait à son tour en sucre, mais il faudrait alors que l'action simultanée de la chaleur et de l'eau fût longtemps prolongée.

L'amidon en grains, l'empois et la dextrine sont identiques sous le rapport de la composition chimique, mais diffèrent complètement sous le rapport de l'agrégation.

§ 4074. La dissolution d'iode est un réactif précieux pour suivre, dans ses différentes phases, la décompositoin de l'amidon.

Dans l'empois, qui est de la fécule déjà un peu désorganisée,

la dissolution d'iode donne une coloration bleue, mais la nuance de la liqueur tire un peu sur le violet. Si l'empois a été maintenu quelque temps à 100 degrés, l'amidon, rendu en partie soluble, prendrait alors une nuance violacée. L'ébullition a-t-elle été plus longtemps prolongée, de manière à le désorganiser plus profondément encore, il ne se manifeste plus qu'une nuance rouge. Enfin, lorsque l'amidon a été complètement désorganisé, que sa transformation en dextrine est entièrement opérée, la liqueur ne donne plus de coloration par l'addition de l'iode. Ces nuances diverses permettent donc de juger des progrès de l'opération dans la transformation de l'amidon en dextrine.

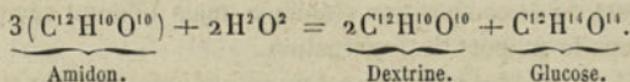
Si l'on chauffe la liqueur bleue, elle perd de l'intensité de sa couleur à mesure que la température s'élève. Enfin, à 80 ou 85 degrés, la coloration disparaît, pour reparaître de nouveau par le refroidissement.

La dissolution bleue exposée au soleil se décolore, comme sous l'influence de la chaleur, mais ici la décoloration se produit sans retour; cela tient à ce que l'iode passe, sous l'influence des rayons solaires, à l'état d'acide iodhydrique.

§ 1075. L'amidon se transforme en une modification isomérique soluble, au contact de l'acide sulfurique. Cette transformation est accomplie lorsque la substance ne produit plus avec l'iode qu'une coloration violette. La solution aqueuse est précipitée par les eaux de chaux et de baryte, par l'alcool et par le tannin.

Par l'ébullition de l'amidon avec de l'acide sulfurique étendu, il se forme successivement de l'amidon soluble, de la dextrine et du glucose, ainsi qu'on peut le constater avec la dissolution aqueuse d'iode.

Suivant M. Musculus, la dextrine et le glucose se formeraient simultanément, dans les circonstances précédentes, dans les rapports de 2 du premier pour 1 du second, ainsi que l'exprime l'équation



D'après ce savant, l'action des acides étendus sur l'amidon, et en particulier l'acide sulfurique, déterminerait la transformation

de cette substance en amidon soluble, lequel se dédoublerait en glucose et dextrine par une ébullition prolongée.

§ 1076. On peut obtenir cet amidon soluble en procédant de la manière suivante. Dans un ballon contenant 2 litres d'une solution d'acide sulfurique au  $\frac{1}{50}$ , on introduit 400 grammes de fécule et l'on chauffe en agitant continuellement jusqu'à ce que la dissolution soit complète et que l'iode produise encore une coloration violette. On arrête alors l'action, on sature le liquide par la craie, on filtre et l'on évapore à consistance d'un sirop clair que l'on filtre de nouveau pour séparer une petite quantité de sulfate de chaux.

Le sirop limpide, abandonné dans un endroit frais, commence à se troubler au bout de vingt-quatre heures, et bientôt il se forme un dépôt blanc qui augmente de jour en jour jusqu'à occuper environ la moitié de la hauteur du liquide. Ce dépôt est formé de petits grains de grosseur sensiblement égale, dont les dimensions s'accroissent lorsqu'on les abandonne au contact du liquide, et qui finissent par acquérir de  $\frac{1}{200}$  à  $\frac{1}{100}$  de millimètre de diamètre après un mois.

On décante alors le sirop, qu'on remplace par de l'eau froide qui ne dissout pas le dépôt granuleux, ce qui permet de le débarrasser complètement de la dextrine et du glucose qui se sont formés simultanément pendant l'ébullition avec l'eau acidulée.

Le produit obtenu dans cette circonstance est d'une blancheur éclatante et présente l'aspect de l'amidon. Fraîchement lavé, il est complètement insoluble dans l'eau froide; mais, abandonné au contact de ce liquide, il s'y dissout de nouveau très-sensiblement. Son pouvoir rotatoire est quadruple de celui du glucose déshydraté. Il se dissout entièrement dans l'eau à 50 degrés et ne s'en sépare pas par le refroidissement.

Cette substance, dont la composition est identique à celle de l'amidon, se comporte de même avec l'iode: on peut dire que ce sont des grains d'amidon qui ont perdu leur organisation.

§ 1077. L'amidon forme une combinaison cristallisable avec l'acide sulfurique au maximum de concentration.

L'acide azotique monohydraté dissout l'amidon et forme un dérivé par substitution désigné sous le nom de *xyloïdine*. Si

l'on emploie un excès d'acide et si l'on chauffe, la xyloïdine est détruite à son tour ; des vapeurs rutilantes se dégagent, et l'on obtient, comme produit final, de l'acide oxalique. Entre la xyloïdine et l'acide oxalique, il se forme des produits intermédiaires assez nombreux.

D'après M. Schutzenberger, l'amidon, chauffé en vase clos à 150 degrés avec une solution aqueuse d'ammoniaque, se transformerait en un composé solide brun, d'apparence gommeuse, renfermant de l'azote. Suivant M. Blondeau, l'amidon engendrerait par son contact avec l'ammoniaque une substance de nature basique à laquelle il donne le nom d'*amidiacque*.

§ 1078. L'amidon peut s'extraire soit de la pulpe des pommes de terre, soit de la farine des céréales. Dans le premier cas, on place la pulpe sur un tamis, puis on la malaxe avec de l'eau, soit à la main, soit à l'aide de procédés mécaniques. Le liquide en s'écoulant entraîne une matière blanche qui forme, au fond des vases dans lesquels on le reçoit, une couche cohérente et facile à séparer du liquide. Ce dernier présente toujours une coloration brune plus ou moins foncée, résultant de l'action de l'oxygène atmosphérique sur des substances qui existaient à l'état de dissolution dans les tubercules. On enlève cette eau fortement colorée qu'on remplace par de l'eau pure, on agite fortement pour remettre la fécule en suspension, puis on abandonne au repos. On répète cette opération deux ou trois fois, en ayant soin d'enlever à la fin avec une râcloire la partie supérieure du dépôt, qui renferme toujours des débris de pulpes, substances qui sont plus légères que l'amidon. La couche dure de fécule est alors découpée en morceaux, qu'on laisse égoutter pendant vingt-quatre heures, puis on les porte sur une aire en plâtre qui absorbe la majeure partie de l'eau : on introduit enfin la matière dans des séchoirs à air libre ; au bout de six semaines on termine la dessiccation par une exposition au séchoir à air chaud.

On peut retirer l'amidon de la farine des céréales par deux procédés bien distincts : le premier est connu sous le nom d'*extraction par fermentation*, le second d'*extraction par lavage*.

Le premier consiste à délayer des farines avariées dans de grandes cuves, avec des eaux provenant d'une fermentation pré-

cédente, et qu'on désigne sous le nom d'*eaux sures*; celles-ci, renfermant des substances particulières qui jouent le rôle de ferment, ont pour but d'activer la décomposition des substances qui accompagnent l'amidon, et par suite d'isoler ce produit. Le gluten, substance azotée, très-complexe, et par conséquent très-altérable, se transforme, en effet, graduellement en une série de produits solubles, tandis que, dans les mêmes circonstances, l'amidon n'éprouve aucune altération, ou n'en éprouve du moins qu'une très-lente.

Au bout de quinze jours au moins et de trente au plus, le gluten est devenu complètement soluble, la fermentation est terminée. On soumet alors l'amidon à des lavages successifs; on l'égoutte ensuite, puis on le dessèche, ainsi que nous venons de l'indiquer.

Le procédé d'extraction par lavage, qu'on doit à M. Émile Martin, consiste à former avec la farine une pâte consistante, puis à soumettre cette dernière à un lavage continu sur un tamis: l'eau qui s'écoule à travers ses mailles entraîne tout l'amidon que contient la pâte. Comme le dépôt renferme toujours de petites quantités de gluten, on le soumet à une fermentation de vingt-quatre heures, au moyen du levain fourni par une opération précédente. On emploie, pour purifier et dessécher l'amidon, les mêmes opérations que précédemment. Par cette seconde méthode, le froment donne au moins 50 pour 100 d'amidon de bonne qualité, tandis que la précédente en fournissait à peine 40. Elle présente, en outre, l'avantage: de permettre l'isolement complet du gluten, qui constitue l'élément nutritif des farines, et qu'on peut employer à la fabrication des pâtes, telles que semoule, vermicelle, macaroni, etc., tandis que, dans la méthode précédente, ce gluten se trouvait entièrement perdu.

---

## Farines. — Fabrication du pain.

§ 1079. On donne le nom de *farine* au grain de blé débarrassé de ses enveloppes et réduit en poudre. Lorsqu'on veut désigner la poudre d'une autre graine, on fait suivre le mot *farine* du nom de cette graine. C'est ainsi qu'on dit : *farine de maïs*, *farine de lin*, *farine de moutarde*, etc.

Le grain de blé se compose d'une enveloppe externe qui, déchirée par la meule, est éliminée dans les opérations de mouture, et d'un noyau farineux qui enveloppe l'embryon. L'enveloppe externe, à laquelle on donne le nom de *péricarpe*, se compose de trois couches superposées; le noyau farineux lui-même est recouvert de deux enveloppes spéciales.

La partie interne du noyau est la plus tendre : elle donne une farine d'une grande blancheur et d'une grande finesse, qu'on désigne sous le nom de *fleur de farine* ; elle est pauvre en gluten, et par suite peu nourrissante. La partie qui enveloppe le noyau est plus dure, elle donne à la mouture le *gruau blanc*. La zone externe du noyau est plus dure encore et fournit le *gruau gris*.

La farine des céréales renferme en proportions variables les substances suivantes :

- 1° *Matières azotées* : Gluten, albumine, fibrine, caséine, etc.;
- 2° *Matières non azotées* : Amidon, dextrine, glucose, cellulose, etc.;
- 3° *Matières grasses et huiles essentielles* ;
- 4° *Substances minérales* : Phosphates de chaux et de magnésie, sels de potasse et de soude, silice.

Le son retient la majeure partie des matières minérales et une plus grande quantité des substances grasses et azotées que les parties internes du péricarpe. La farine fournirait donc un aliment plus complet si elle renfermait toutes les parties de la graine, à l'exception toutefois de la pellicule périphérique qui forme à peine le  $\frac{1}{10}$  du poids du grain.

§ 1080. La conversion de la farine en pain exige les opérations suivantes, que nous nous bornerons à énumérer et dans le détail

desquelles nous ne saurions entrer. Ce sont l'*hydratation*, le *pétrissage*, la *fermentation*, l'*apprêt* et la *cuisson*.

En hydratant la farine, on dissout certains principes qui y sont contenus (dextrine, glucose), on pénètre d'eau les principes insolubles (amidon, gluten) qui se gonflent, se ramollissent et deviennent plus faciles à malaxer.

Le pétrissage ne se fait pas avec de l'eau seule : on y ajoute une petite quantité de sel marin, qui donne du goût, et une certaine proportion de *levain*. On désigne sous ce nom une portion de pâte, prélevée à la fin de chaque opération. Ce dernier, agissant sur le glucose et se trouvant dans un milieu où il peut se reproduire, donne naissance à de l'alcool et à de l'acide carbonique qui soulève la pâte, y détermine des vides nombreux et la rend beaucoup moins compacte.

Le pétrissage se fait soit à la main, soit à l'aide de pétrins mécaniques.

La pâte pesée est façonnée, saupoudrée de farine et disposée dans des pannetons (paniers plats, en paille tressée, qui présentent la forme du pain). La pâte, ainsi abandonnée à elle-même, fermente, lève et prend son apprêt. Il ne reste plus alors qu'à procéder à l'enfournement (cuisson au four). Le four doit avoir été porté à la température convenable et maintenu fermé quelques instants avant l'enfournement, afin d'y répartir la chaleur d'une manière plus égale. Les fours ont ordinairement une forme elliptique ; leur sole est plane et recouverte d'une voûte surbaissée.

Les gros pains sont placés au fond du four, les petits en avant ; on ferme le four à l'aide d'une porte en tôle qu'on retire au bout de 20 minutes environ pour surveiller la marche de la cuisson.

Pour les pains de 4 kilogrammes, il faut de 50 à 60 minutes, pour ceux de 2 à 1 kilogrammes, 35 minutes suffisent.

Les diverses espèces de pains de luxe, pains de gruau, pains à café, croissants, flûtes, etc., s'obtiennent par les mêmes procédés que le pain ordinaire, dont ils ne diffèrent que par le choix et la qualité des farines employées, par la manière de travailler la pâte et par une cuisson plus ou moins prolongée. Le pain viennois diffère des précédents en ce qu'on ajoute une certaine quantité de lait à la pâte.

## DEXTRINE. (Éq. = 162.)

§ 1081. Nous avons vu précédemment sous quelles influences diverses l'amidon se transforme en dextrine. Parmi les agents qu'on peut faire intervenir pour opérer cette transformation, deux surtout sont mis à profit pour obtenir cette substance d'une manière véritablement commerciale : ce sont soit la chaleur seule, soit la chaleur aidée de quelques millièmes d'acide azotique ou d'acide chlorhydrique.

Le premier procédé présente d'assez graves difficultés, en ce que la fécule exige, pour se transformer en dextrine, une température d'autant plus élevée qu'elle est plus sèche et que, par suite, la coloration augmente d'intensité avec la température. Afin d'obtenir la matière la moins colorée possible, il importe donc d'opérer avec de la fécule qui ne soit pas trop desséchée, et d'accomplir simultanément la réaction sur toute la masse.

Le second procédé, découvert par Payen, consiste à imprégner d'abord la fécule de 0,002 d'acide azotique à 40 degrés et pour le répartir d'une manière uniforme dans toute la masse on l'étend d'une proportion d'eau telle, que la fécule puisse absorber tout le liquide.

Suivant Payen, l'acide azotique peut être remplacé d'une manière avantageuse par l'acide chlorhydrique : la transformation s'effectue dans les mêmes circonstances. L'acide sulfurique agirait de même, mais il fournit de moins bons résultats.

Après avoir été égrenée, la matière est desséchée dans un courant d'air, puis chauffée dans une étuve entre 100 et 110 degrés.

La dextrine obtenue par cette méthode est à peine colorée; elle convient très-bien, par suite, pour les apprêts des étoffes blanches ou teintes en nuances claires.

Elle possède exactement la même composition que la fécule; elle en diffère complètement en ce qu'elle est soluble dans l'eau à chaud et à froid.

Pure, cette substance est incolore et non colorable par l'iode.

L'acide azotique du commerce la convertit par l'ébullition en acide oxalique.

L'alcool étendu dissout la dextrine; anhydre, il ne la dissout pas.

On peut également obtenir la dextrine par l'action de la diastase, substance azotée qui se développe dans le grain d'orge pendant l'acte de la germination.

A cet effet, on porte à la température de 75 degrés un mélange d'eau et d'orge germée moulue, puis on y verse la fécule petit à petit. Dès que la matière primitivement gélatineuse est devenue complètement liquide, on porte la température à 100 degrés pour arrêter l'action de la diastase qui transformerait la dextrine en glucose. La liqueur soumise à l'action du filtre est concentrée dans une chaudière à vapeur munie d'un agitateur mécanique et amenée à consistance sirupeuse.

Le gluten transformerait l'empois en glucose, d'après M. Bouchardat. La levûre de bière, la salive, le suc pancréatique et plusieurs autres liquides de l'économie animale opéreraient pareillement cette transformation.

§ 1082. La dextrine est employée dans la fabrication de la bière, pour édulcorer les tisanes, et dans diverses préparations alimentaires, notamment pour la préparation du pain de luxe.

On s'en sert pour les apprêts des indiennes et des étoffes de coton, pour encollages et applications de mordants; enfin on l'emploie encore à la confection de bandes propres à maintenir les fractures. Elle remplace parfaitement la gomme, dont elle possède à la fois la composition et la plupart des propriétés.

### GOMMES.

§ 1083. On donne le nom de *gommes* à des produits naturels qui découlent spontanément de certains arbres sous forme de liquides visqueux se solidifiant graduellement au contact de l'atmosphère. Ces substances, qui, par certains caractères extérieurs et par leur mode de formation, se rapprochent des matières résineuses, s'en distinguent nettement par la propriété qu'elles ont de former avec l'eau froide un liquide épais et mucilagineux. Ces corps, qui diffèrent sous plusieurs rapports, jouissent de la propriété commune d'être insolubles dans l'alcool et de se transformer en acide mucique sous l'influence de l'acide azotique.

On a constaté dans les diverses gommés l'existence de trois principes immédiats particuliers qui présentent la même composition que la cellulose, l'amidon et la dextrine, auxquels on a donné les noms d'*arabine*, de *cérasine* et de *bassorine*.

§ 1084. L'*arabine* forme la presque totalité de la gomme arabe et de la gomme du Sénégal. Elle se dissout facilement dans l'eau ; la dissolution, qui est visqueuse, insipide et inodore, laisse par l'évaporation un vernis brillant. Lorsque la dissolution renferme 18 pour 100 d'*arabine*, elle ne passe plus à travers les filtres. Elle est insoluble dans l'alcool et se transforme en glucose par ébullition avec de l'acide sulfurique affaibli.

L'acétate neutre de plomb n'exerce aucune action sur l'*arabine*.

Le sous-acétate la précipite complètement de sa dissolution aqueuse. Une dissolution très-étendue de sesquichlorure de fer devient jaune quand on y ajoute une solution de gomme, et donne, au bout de quelques heures, un précipité que l'acide azotique ne redissout pas. Une dissolution concentrée d'*arabine* se prend en une masse gélatineuse, quand on la broie avec le quart de son poids de borax.

L'acide azotique la transforme, à chaud, en acide mucique.

L'*arabine* s'extrait de la gomme arabe par des lavages à l'eau, jusqu'à complet épuisement.

L'acide sulfurique concentré transforme l'*arabine* en une substance insoluble dans l'eau froide ou bouillante, qui peut à son tour repasser à l'état d'*arabine* lorsqu'on la chauffe avec des traces de bases telles que la potasse, la soude ou la chaux. Pour déterminer cette curieuse modification, dont on doit la découverte à M. Fremy, on verse une dissolution très-visqueuse de gomme dans un cristalliseur à fond plat renfermant de l'acide sulfurique concentré. Le sirop recouvre alors l'acide sans s'y mêler et se transforme, en quelques heures, en une sorte de membrane que l'eau, même bouillante, est incapable de dissoudre.

Ce produit, qui ne présente aucune réaction acide après des lavages multipliés, n'éprouve aucune modification de la part de l'eau lorsqu'on le chauffe au milieu de ce liquide, même sous des pressions supérieures à celle de l'atmosphère. Mais lorsqu'on ajoute à la liqueur une quantité même très-minime d'une base

alcaline, il se change immédiatement en une substance soluble qui reste en combinaison avec la base employée.

M. Fremy désigne sous le nom d'*acide métagummiq*ue la membrane insoluble, et réserve celui d'*acide gummiq*ue à la modification soluble.

La gomme, à la manière des composés pectiques que nous étudierons plus loin, dériverait ainsi d'une substance insoluble. Ce n'est donc pas un principe immédiat neutre, comme on l'avait admis pendant longtemps, mais bien un véritable sel neutre résultant de la combinaison de la chaux avec un acide très-faible, l'acide gummique.

Ce dernier, à son tour, se transformerait en une modification isomérique, l'acide métagummique, soit par l'action de la chaleur, soit sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, pour repasser à l'état d'acide gummique par le contact des bases.

Ces résultats, signalés par M. Fremy, jettent un jour tout nouveau sur ces produits de sécrétion, et nous expliquent comment les divers échantillons de gomme laissent, par la calcination, un résidu de 3 ou 4 centièmes de chaux caustique.

§ 1085. Lorsqu'on épuise par l'eau froide les gommes qui exsudent généralement des arbres de nos pays, tels que pruniers, abricotiers, cerisiers, etc., on leur enlève une forte proportion d'arabine, tandis qu'on obtient un résidu plus ou moins abondant, présentant la même composition que cette substance, mais en différant complètement par son insolubilité dans l'eau froide. Ce dernier, auquel on donne le nom de *cérasine*, se transforme entièrement en arabine par l'ébullition avec l'eau.

Cette transformation s'effectue bien plus rapidement lorsqu'on ajoute à l'eau de petites quantités d'un carbonate alcalin; on observe dans ce cas la formation d'un carbonate calcaire et de gommes entièrement comparables à celles qu'on obtient directement par l'action des bases sur l'acide métagummique.

La *cérasine* n'est donc pas plus que l'arabine un principe immédiat neutre : elle doit être considérée comme une combinaison de chaux avec l'acide métagummique.

Cette substance est parfaitement identique au produit insoluble obtenu par M. Gélis en chauffant la gomme à 150 degrés ;

ces deux corps reproduisent la gomme arabique dans les mêmes circonstances. On la rencontre dans le tissu ligneux et dans le péricarpe de quelques fruits ; sa modification peut rendre compte de la production des gommes solubles.

§ 1086. Enfin, la *bassorine*, qu'on rencontre dans la gomme adragante et dans la gomme de Bassora, se gonfle au contact de l'eau sans s'y dissoudre. On prétend que par une longue ébullition elle se convertit en arabine. La bassorine et la cérasine, de même que l'arabine, se convertissent en glucose sous l'influence de l'acide sulfurique affaibli, et en acide mucique par l'action de l'acide azotique.

Quant à cette dernière substance, elle peut, sous l'influence des bases alcalines ou alcalino-terreuses, se transformer en de véritables gommes solubles, incristallisables, insolubles dans l'alcool comme l'arabine, mais s'en distinguant nettement en ce qu'elles sont précipitées par l'acétate neutre de plomb, tandis que ce réactif n'exerce, comme on sait, aucune action sur la gomme ordinaire.

Il résulte donc des faits précédents que les parties gélatineuses contenues dans les gommes peuvent se transformer en de véritables substances gommeuses solubles, sous l'influence des bases ou de l'eau bouillante, celles-ci toutefois ne possédant pas toujours des propriétés identiques.

Quant aux gommes solubles, qui sont de véritables composés calcaires, elles paraissent dériver de produits gélatineux différents et constituer plusieurs termes d'une même série organique.

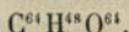
## Principes gélatineux des fruits.

§ 1087. On rencontre dans un grand nombre de racines et dans la pulpe des fruits verts une matière insoluble comme la cellulose, qui se transforme, dans l'acte de la maturation, en un produit très-soluble dans l'eau, qui se sépare sous la forme d'une matière incolore, présentant l'aspect des gommés par l'évaporation du dissolvant. La matière insoluble est désignée sous le nom de *pectose*; le produit soluble auquel il donne spontanément naissance a reçu le nom de *pectine*. S'il est facile d'extraire la pectine contenue dans un végétal, on conçoit qu'il n'en est pas de même de la séparation de la pectose. En effet, la pectose, de même que la cellulose dans laquelle elle est contenue, ne se dissolvant dans aucun réactif neutre, et de plus éprouvant de la part des réactifs acides et basiques des modifications rapides et profondes, ne saurait être isolée. La propriété caractéristique de la pectose est de se transformer en pectine par une courte ébullition avec des acides étendus; par là elle se sépare complètement de la cellulose, qui, placée dans les mêmes circonstances, présente une résistance bien plus considérable et donne des produits tout à fait distincts.

§ 1088. Pour l'extraire des fruits mûrs, on en fait écouler par la pression la plus grande quantité de jus possible qu'on clarifie, puis, par des additions successives d'acide oxalique et de tannin, on précipite la chaux et la matière mucilagineuse qui y existent en proportions plus ou moins notables; après quoi l'on verse dans la liqueur éclaircie, soit par la décantation, soit par le filtre, un excès d'alcool qui précipite la pectine sous la forme de longs filaments gélatineux. Cette substance, lavée à l'alcool, est dissoute dans l'eau, puis précipitée par ce liquide. En répétant plusieurs fois de suite ces traitements, on parvient à se procurer de la pectine parfaitement pure.

§ 1089. Ainsi purifiée la pectine est blanche, soluble dans l'eau, neutre aux réactifs colorés, incristallisable; l'alcool la précipite de sa dissolution aqueuse en filaments gélatineux. L'acétate de

plomb neutre ne précipite pas la dissolution de pectine; le sous-acétate y fait naître un précipité qui n'est autre qu'une combinaison de pectine avec l'oxyde de plomb. Suivant M. Fremy, la composition de la pectine serait exprimée par la formule



Lorsqu'on fait bouillir cette substance pendant plusieurs heures avec de l'eau pure, elle se transforme en un isomère désigné sous le nom de *parapectine*. Cette dernière, neutre, incristallisable, soluble dans l'eau comme la pectine et se confondant en quelque sorte avec elle, en diffère néanmoins en ce que sa dissolution est abondamment précipitée par l'acétate neutre de plomb.

Ce dernier produit se transforme à son tour, par l'ébullition avec des acides très-étendus, en une substance incristallisable, très-soluble dans l'eau comme les précédentes et comme elles insoluble dans l'alcool, mais s'en distinguant en ce qu'elle rougit le tournesol et qu'elle précipite le chlorure de baryum, caractères dont ces deux matières sont dépourvues. On donne à cette substance le nom de *métapectine*.

Ces trois substances, pectine, parapectine et métapectine, jouissent de la propriété commune de se transformer, au contact des alcalis, en un acide insoluble, d'apparence gélatineuse, connu longtemps avant leur découverte et désigné sous le nom d'*acide pectique*.

§ 1090. La plupart des végétaux renferment à côté de la pectose un principe azoté, véritable ferment, auquel on donne le nom de *pectase*. Cette dernière transforme la pectine et ses isomères en un acide insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante, qui se précipite par le refroidissement sous forme d'une substance gélatineuse à laquelle on donne le nom d'*acide pectosique*. Ce même produit se forme également lorsqu'on fait agir sur la pectine des dissolutions étendues de potasse ou de soude; si les liqueurs alcalines étaient plus concentrées et le contact plus prolongé, l'acide pectosique se transformerait à son tour en un nouvel acide, insoluble à chaud comme à froid, qui n'est autre que l'*acide pectique*. Ce dernier se préparait autrefois en faisant bouillir des pulpes de carottes ou de navets

pendant un quart d'heure environ avec une dissolution étendue de carbonate de soude. Cet alcali, réagissant successivement sur la pectose et la pectine, donne finalement un pectate alcalin qu'un acide minéral décompose en mettant en liberté l'acide pectique sous forme d'une gelée qu'on purifie par des lavages à l'eau pure.

Cet acide, par une longue ébullition avec l'eau, se modifie successivement en se transformant à son tour en deux nouveaux acides solubles et de composition plus simple auxquels on a donné les noms d'*acides parapectique* et *métapectique*.

§ 1091. Maintenant il nous sera facile de nous rendre compte de la formation des gelées végétales, et d'en donner en quelque sorte la théorie.

Considérons un fruit vert, pomme ou groseille : le suc qu'il fournit par l'expression ne contient pas la plus légère trace de pectine ; dans l'acte de la maturation, la pectose qui y est contenue se convertit graduellement en pectine et même en parapectine, sous l'influence des acides organiques, citrique, malique, etc., qu'il renferme, cette pectine et son isomère masquant en partie l'acidité du fruit. Porte-t-on lentement ce suc à l'ébullition, la pectase qui accompagne la pectine réagit sur elle et la transforme en acide pectosique qui, liquide à chaud, devient fortement gélatineux à mesure qu'il se refroidit : de là la formation de la gelée. Les framboises contenant beaucoup plus de pectase que les groseilles, on s'explique dès lors très-bien le rôle important que joue l'addition de ce fruit dans la préparation des gelées de groseille. La pectase se coagulant quand on la met en présence de l'eau bouillante et perdant alors toute son activité, vous concevrez qu'il est de toute nécessité d'échauffer graduellement le jus jusqu'à la température de l'ébullition, et de ne pas maintenir trop longtemps cette ébullition, sans quoi l'acide pectosique se modifierait à son tour et donnerait des produits solubles.

S'agit-il de préparer des conserves de fruits, comme il est nécessaire de paralyser l'action de la pectase, on comprend qu'il est nécessaire alors de plonger le fruit dans l'eau bouillante.

## CHAPITRE XXVIII.

### MATIÈRES SUCRÉES. — GLUCOSIDES.

Sucre cristallisable de la canne et de la betterave; propriétés physiques. — Combinaison du sucre avec les bases. — Action des acides. — Procédés d'extraction et de purification. — Isomères du sucre de canne : méltose. Mycose et tréhalose. Mélézitose. Glucose; propriétés physiques et chimiques; préparation. — Lactose ou sucre de lait; propriétés; préparation. — Isomères du glucose : inosite, sorbine. — Glucosides : salicine. Populine. Phlorizine. Arbutine, etc.

#### Matières sucrées.

§ 1092. Parmi les produits nombreux qui feront l'objet de ce Chapitre, il en est qui, présentant des apparences et des propriétés différentes, se rattachent l'un à l'autre par un caractère commun, celui de se transformer, sous l'influence simultanée du ferment et de l'eau, en alcool et en acide carbonique.

Pendant longtemps on désigna sous le nom de *sucres* tous les corps doués d'une saveur douceâtre, quoique jouissant des propriétés les plus dissemblables. Aujourd'hui cette dénomination a été restreinte uniquement aux composés qui sont susceptibles d'éprouver la fermentation alcoolique.

Il existe deux variétés principales de sucres : la première, qui se sépare de ses dissolutions sous la forme de cristaux volumineux et réguliers, se rencontre dans la canne, la betterave, l'érable, la citrouille, les châtaignes, les tiges de maïs, et dans un grand nombre de fruits qui croissent sous les tropiques. Comme c'est généralement de la canne ou de la betterave qu'on extrait cette variété de sucre, on la désigne plus communément sous le nom de *sucre de canne* ou de *sucre de betterave*.

La seconde variété se rencontre dans les raisins, les pommes, les poires, les groseilles, et en général dans tous les fruits acides. On peut en outre lui donner naissance en faisant réagir sur

diverses substances neutres, et plus particulièrement sur l'amidon, de l'acide sulfurique affaibli. Cette seconde variété ne peut être obtenue que difficilement sous cette forme de cristaux.

On peut transformer de la manière la plus facile la première variété dans la seconde; mais jusqu'à présent, malgré des tentatives multipliées, on n'a pu produire l'inverse.

Dissoutes dans l'eau, ces deux variétés, dont la saveur est très-différente, se distinguent facilement l'une de l'autre, soit par l'action différente qu'elles exercent sur la lumière polarisée, soit par la manière dont elles se comportent avec une dissolution de tartrate cupropotassique, la variété cristallisable n'exerçant aucune action sur ce réactif, même à l'ébullition, tandis que, dans ces circonstances, la seconde en opère la décomposition immédiate en précipitant de l'oxydure de cuivre.

La seconde variété peut seule se dédoubler en alcool et acide carbonique au contact du ferment. La première n'éprouve cette transformation qu'en passant transitoirement à ce nouvel état.

A côté des sucres proprement dits, viennent se placer des produits qui, bien qu'incapables d'éprouver comme eux la fermentation, s'en rapprochent toutefois par certains caractères et dont l'étude trouve mieux sa place ici que partout ailleurs.

Nous diviserons ces différentes substances en trois catégories parfaitement tranchées.

Dans la première, nous placerons les produits qui se dédoublent directement ou par des modifications ultérieures en alcool et acide carbonique. A ce groupe appartiennent le sucre de canne et ses différents isomères, le glucose et ses diverses variétés.

La seconde comprendra des composés qui, présentant la même composition que le glucose, s'en distinguent en ce qu'ils sont dépourvus de la propriété de fermenter.

Dans la troisième catégorie viennent enfin se placer des produits non-seulement incapables de fermenter, à la manière des précédents, mais présentant en outre une composition différente en ce que, au lieu de se représenter uniquement par du charbon et de l'eau, leur molécule renferme un excès d'hydrogène. Ces composés présentent les plus grandes analogies avec la glycérine. Je vous en ai parlé dans les Chapitres XVII et XVIII.

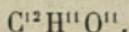
## PREMIER GROUPE.

## SUCRE DE CANNE. (Éq. = 171.)

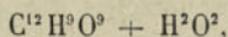
§ 1093. Ce produit, qui se rencontre dans un grand nombre de végétaux, paraît avoir été connu de toute antiquité dans certaines parties de l'Asie. Introduit en Europe quelques siècles avant Jésus-Christ, son usage n'est devenu général que depuis la découverte de l'Amérique.

Ses usages sont très-variés ; il entre dans la préparation d'un grand nombre d'aliments. Sa consommation annuelle en France dépasse 160 millions de kilogrammes.

A l'état cristallisé, le sucre est représenté par la formule



La nature des combinaisons du sucre avec certains oxydes métalliques conduit, ainsi que nous le démontrerons tout à l'heure, à le formuler de la manière suivante :



la molécule d'eau pouvant être remplacée, soit partiellement, soit en totalité, par des oxydes métalliques, ainsi que nous le verrons plus bas.

§ 1094. A l'état de pureté, le sucre est blanc. Il cristallise en prismes rhomboïdaux à sommets dièdres, dont la densité est égale à 1,606.

Ces cristaux se forment dans des liqueurs concentrées exposées au contact de l'air ; afin d'en faciliter la séparation, on a soin de disposer dans la dissolution des fils sur lesquels viennent s'attacher les cristaux.

Le sucre se dissout dans le tiers de son poids d'eau à froid, et en toutes proportions à la température de l'ébullition. L'alcool faible le dissout assez bien, l'alcool absolu n'en dissout pas du tout à froid. L'acétate de plomb neutre, pas plus que l'acétate basique, n'en opère la précipitation, ce qui permet de le séparer d'un grand nombre de produits.

Si, au lieu de faire cristalliser le sucre par le refroidissement, on concentre fortement la dissolution, puis qu'on la coule sur des tables de marbre, on obtient un produit particulier qu'on désigne sous le nom de *sucré d'orge*; dans ce nouvel état, le sucre est transparent et amorphe. Ce dernier abandonné à l'air perd graduellement sa transparence et devient friable; la modification commence à l'extérieur et se propage de proche en proche jusqu'au centre. En s'opalisant, cette substance conserve rigoureusement son poids; il se produit dans cette circonstance un phénomène analogue à celui qu'on observe dans la transformation de l'acide arsénieux vitreux en acide opaque.

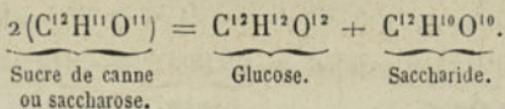
Le sucre devient phosphorescent lorsqu'on le brise.

Lorsqu'on chauffe rapidement du sucre de canne à 160 degrés, on peut avec beaucoup de précautions obtenir, comme l'a fait Berzélius, un liquide capable de reproduire par le refroidissement le sucre à l'état cristallisé. Si, lorsque la fusion est opérée d'une manière complète, on maintient l'action de la chaleur, le sucre ne tarde pas à changer d'état. Comme le poids de la matière n'a pas éprouvé de variation, il faut en conclure que l'arrangement des éléments seul a subi quelque modification.

Dissout-on ce sucre dans l'eau, la moitié seulement fermente par l'addition de la levûre de bière. Un poids donné de sucre, modifié par la fusion, ne réduit également que la moitié de la liqueur cupropotassique que réduirait un poids égal de glucose.

Comme on ne saurait admettre que le sucre ait pu se transformer en glucose dans une expérience où les éléments de l'eau ne sauraient intervenir, M. Gélis, à qui l'on doit cette curieuse observation, en a conclu que la chaleur devait scinder le sucre en deux parties: l'une perdant 1 molécule d'eau qui change l'autre en glucose, tandis qu'elle se transformerait en un nouveau produit moins hydraté, qu'il désigne sous le nom de *saccharide*. L'expérience a pleinement confirmé cette conclusion.

Cette réaction s'explique facilement au moyen de l'équation suivante :



Vers 210 à 220 degrés, le sucre abandonne de l'eau de constitution et brunit; il se transforme en une matière brune douée d'une odeur aromatique qu'on désigne sous le nom de *caramel*. M. Gélis, dans un travail étendu relatif à l'action de la chaleur sur les sucres, a reconnu dans le caramel l'existence de trois substances qu'il a pu isoler à l'état de pureté parfaite et qu'il désigne sous les noms de *caramélane*, *caraméléne* et *caraméline*.

Ces produits ne diffèrent du sucre normal que par la perte d'un certain nombre d'équivalents d'hydrogène et d'oxygène, dans les proportions qui constituent l'eau.

Une température plus élevée détermine la décomposition complète du sucre. Il se dégage des gaz carburés, de l'eau, de l'acide acétique des matières goudronneuses, et l'on obtient finalement un résidu charbonneux, brillant et caverneux.

§ 1095. Les acides non oxygénants donnent naissance dans leur contact avec le sucre à trois ordres de phénomènes parfaitement distincts. Ils peuvent :

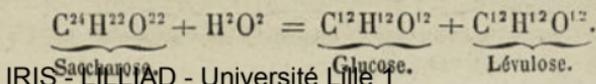
- 1° Se combiner au sucre;
- 2° Le transformer en sucre interverti;
- 3° Le détruire en le transformant en une matière ulmique.

Les acides organiques monobasiques, chauffés avec le sucre pendant longtemps entre 100 et 120 degrés, donnent naissance à des produits analogues aux glycérides.

L'acide sulfurique et les acides analogues transforment très-rapidement le saccharose en sucre interverti à la température de 100 degrés. Cette modification se produit également à la température ordinaire, mais elle exige un temps plus long. L'eau même, à la température de l'ébullition, peut opérer cette conversion, mais il faut alors un très-long temps. Ce sucre interverti, qui possède les propriétés générales des glucoses, tire son nom de la variation survenue dans le pouvoir rotatoire du sucre.

Ce n'est pas un principe unique : M. Dubrunfaut y a constaté, en effet, l'existence du glucose ordinaire, dextrogyre et cristallisable, et celle du *lévulose*, lévogyre et incristallisable.

Ce dédoublement s'explique au moyen de l'équation



Une ébullition prolongée du sucre avec l'acide chlorhydrique en amène la destruction ; il se dégage de l'acide formique, et l'on obtient de l'acide ulmique sous la forme de paillettes brunes.

L'acide azotique du commerce le transforme d'abord en acide *saccharique*, puis en acide *oxalique*.

Remplace-t-on l'acide azotique ordinaire par de l'acide fumant, ou mieux par un mélange de cet acide et d'acide sulfurique au maximum de concentration, et opère-t-on à froid, il ne se dégage aucun gaz ; le sucre se transforme alors en un produit insoluble dans l'eau, doué de propriétés explosibles et possédant une composition analogue à celle du pyroxyle.

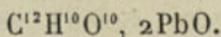
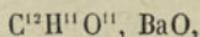
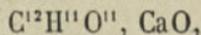
### Combinaisons du sucre avec les bases.

§ 1096. La chaux, peu soluble dans l'eau pure, se dissout facilement dans l'eau sucrée. La quantité de chaux dissoute par un liquide sucré diminue avec la température et augmente avec la densité de ce liquide. Cette solubilité est due à la formation d'un composé défini qui, peu soluble dans l'eau pure, se dissout en forte proportion dans l'eau sucrée.

La litharge, insoluble dans l'eau pure, se dissout pareillement dans l'eau sucrée.

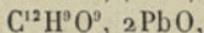
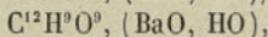
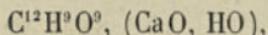
La baryte et la strontiane sont également plus solubles dans l'eau sucrée que dans l'eau pure.

Les dissolutions de ces bases dans l'eau sucrée permettent d'obtenir des composés définis, peu solubles dans l'eau, qu'on désigne sous le nom de *sucrates*. Ceux de ces sels dont la composition est le mieux établie sont représentés par les formules suivantes :



Or ces composés convenablement chauffés perdant tous 1 équivalent d'eau, les nouveaux produits peuvent être représentés de

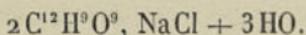
la manière suivante :



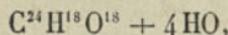
ce qui ferait du sucre un acide bibasique. Dans les sucrales de chaux et de baryte, 1 seul équivalent d'eau serait remplacé par 1 équivalent de base minérale, tandis que, dans le sucrale de plomb, les deux équivalents d'oxyde métallique remplaceraient les deux équivalents d'eau.

Le sucre ne forme pas de combinaison avec la potasse ou la soude, il est décomposé par ces bases. Il se forme une matière noire qu'on appelle *acide kalisaccharique*.

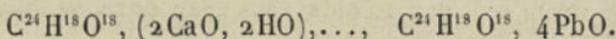
Le sucre de canne se combine avec le sel marin, et forme une combinaison cristallisée représentée par



Si l'on convenait de représenter la molécule du sucre par



les combinaisons précédentes devraient être formulées ainsi :



Le sucre deviendrait alors un acide quadribasique, et le chlorure de sodium se substituerait à 1 équivalent de base.

Le sucre forme avec les chlorures de potassium et d'ammonium des composés qui correspondent au précédent. Ces produits sont très-solubles, cristallisent difficilement, et restent dans les eaux mères ou mélasses obtenues dans la fabrication du sucre. On peut s'expliquer ainsi les pertes considérables qu'on obtient lorsqu'on traite pour sucre des betteraves qui ont végété dans un terrain salé, comme cela arrive dans le voisinage de la mer.

Enfin le sucre forme avec la chaux et l'acide carbonique une combinaison découverte par MM. Boivin et Loiseau. Cette combinaison, désignée par eux sous le nom impropre de *sucrale d'hydrocarbonate de chaux*, présente une certaine importance au point de vue des opérations industrielles, auxquelles elle peut servir. On l'emploie pour le raffinage.

Lorsque le sucre existe dans une liqueur avec des oxydes métalliques, il empêche ces derniers d'être précipités par la potasse ou la soude, ce qui tient à la propriété dont il jouit de former, avec la potasse et les oxydes, des sels doubles solubles que les alcalis sont incapables de décomposer.

A la température de l'ébullition, le sucre réduit plusieurs oxydes métalliques ou les ramène à un moindre degré d'oxydation.

§ 1097. Le sucre s'extrait de la canne et de la betterave par des procédés très-longs que nous ne ferons qu'esquisser ici, les détails techniques de ces procédés appartenant tout naturellement au Cours de Chimie appliquée.

Supposons qu'il s'agisse de l'extraire de la canne, sorte de roseau connu sous le nom d'*Arundo saccharifera*, qui, d'après les analyses de M. Peligot, renfermerait en moyenne 18 pour 100 de sucre cristallisable. On commence par écraser ces cannes entre des cylindres de pierre ou de fonte; on extrait de la sorte en maximum 65 à 66 pour 100 de jus, et l'on obtient un résidu, la *bagasse*, qui retient encore une proportion notable de sucre. Comme on ne saurait extraire ce dernier d'une manière économique, on emploie cette bagasse comme combustible, de sorte qu'on peut dire qu'on consomme une certaine quantité du sucre de la canne pour en extraire une autre portion. Il y aurait peut-être de l'intérêt à remplacer la bagasse par tout autre combustible et à transformer en alcool le sucre qui y est contenu; c'est à l'expérience à nous éclairer à cet égard.

Le jus ainsi recueilli, qu'on nomme *vesou*, renfermant des matières albumineuses qui feraient promptement fermenter le sucre ou qui pourraient déterminer la formation d'acides susceptibles de l'altérer, il est nécessaire de le traiter le plus rapidement possible; autrefois, plus généralement qu'aujourd'hui, on le faisait passer successivement dans plusieurs chaudières dont l'ensemble porte le nom d'*équipage*.

La première et la plus éloignée du fourneau, qu'on appelle la *grande*, sert à la défécation, opération dont le but est de saturer les acides que peut contenir le jus et de s'unir aux matières albuminoïdes. On emploie à cet effet une quantité de chaux qui s'élève à 2 ou 3 millièmes du poids du jus à traiter; on chauffe jusqu'à

l'ébullition et l'on enlève rapidement les écumes. De cette première chaudière le jus déféqué passe dans une deuxième, appelée la *propre*, où commence l'évaporation. Il se forme incessamment de nouvelles écumes que l'on enlève et qu'on ramène dans la chaudière à déféquer. Dans la troisième et la quatrième chaudière, de plus petites dimensions, auxquelles on donne les noms de *flambeau* et de *sirop*, le jus est concentré jusqu'à ce qu'il marque 30 degrés à l'aréomètre de Baumé. Amené à ce terme, le sirop est introduit dans la dernière chaudière, placée directement au-dessus du foyer qu'on appelle *batterie*, en raison du bruit continu que fait le sirop par son ébullition.

Grâce à l'immixtion de la science dans les diverses grandes industries, les sucreries tendent à se transformer de jour en jour. Aux anciens équipages ont succédé les chaudières à déféquer, le triple effet et les chaudières à cuire dans le vide. L'ancien procédé de défécation à faible dose de chaux tend à se modifier : on essaye d'y associer les sulfites et les hyposulfites. Le produit désigné sous le nom de *sucrate d'hydrocarbonate de chaux*, quoique de date récente, a fait également son apparition dans les colonies où l'on commence à l'adopter, parce qu'il permet de déféquer avec des doses de chaux aussi fortes que l'impureté des jus l'exige ; son application permet en outre d'apporter dans le travail des jus de canne toutes les améliorations introduites chaque jour dans les jus de betterave.

Les sirops de canne sont cuits comme ceux de betterave et l'on en extrait le sucre de la même manière.

Toutes choses égales d'ailleurs, la proportion de mélasse varie selon le climat sous lequel la canne a végété. Dans les régions très-chaudes, où la canne peut atteindre une maturité complète, elle donne moins de mélasse ; dans les pays moins favorables à sa culture, elle en donne une plus forte proportion : cette proportion éprouve du reste encore des variations notables avec l'humidité du sol, sa nature, ainsi que les engrais qu'on y a déposés et aussi avec les moyens de fabrication dont on dispose.

Une partie du sucre des colonies est consommée à l'état brut, l'autre est soumise à l'opération du raffinage ; quant au sucre extrait de la betterave, il est toujours soumis à cette opération.

§ 1098. S'agit-il d'extraire le sucre de la betterave, on commence par la nettoyer à l'aide d'un appareil de débouillage, puis on l'amène au moyen de la râpe à l'état de pulpe aussi fine que possible, qu'on soumet à l'action de presses très-puissantes. Elle abandonne par cette pression une quantité considérable de jus, qu'on épure au moyen de la chaux et de l'acide carbonique. Immédiatement après cette opération, le jus est filtré sur du noir animal en grains; après quoi l'on procède à une première évaporation, dont le but, tout en concentrant le sirop, est de précipiter des sels qui avaient échappé à la première filtration et de les préparer à se déposer sur un nouveau filtre de charbon. Les chaudières d'évaporation peuvent être chauffées soit à feu nu, soit à la vapeur; c'est à ce dernier système qu'on a donné la préférence. Lorsque le sirop est amené à 33 degrés de l'aréomètre Baumé, on le vide dans un réservoir destiné à le distribuer sur des filtres de charbon.

Cette seconde filtration a pour but de retenir les substances étrangères qui avaient échappé à la première, de séparer la chaux ainsi que plusieurs substances salines, enfin de décolorer le sirop. On procède alors à la cuite, dont l'objet est d'amener le sirop au degré convenable à sa cristallisation.

Cette cuite s'opérait autrefois à feu nu, soit dans des chaudières fixes, soit dans des chaudières à bascule; mais ce mode d'opération présentait de graves inconvénients, en ce qu'une portion notable du sucre se convertissait en mélasse. Aujourd'hui cette cuite s'opère soit à air libre et à vapeur forcée, soit dans le vide. On réduit ainsi considérablement la perte du sucre et l'on obtient de plus beaux produits.

La cuite s'opère, soit au filet, soit en grains.

On opère la cuite au filet lorsqu'on se borne à concentrer le sirop jusqu'à un degré déterminé et à faire cristalliser ensuite ce sirop dans des moules ou dans des réservoirs spéciaux.

La cuite est dite *en grains* lorsqu'on fait cristalliser le sucre dans l'appareil même où se produit la concentration du sirop.

Aujourd'hui l'on cuit en grains presque tous les sirops provenant de la concentration du jus de betterave.

Une fois que la cristallisation est opérée, la masse cuite est

soumise à l'opération du *turbinage*, dont le but est de séparer les cristaux du sirop.

Cette opération s'exécute dans des appareils connus sous le nom de *turbines* ou de *toupies*, en mettant à profit la force centrifuge.

On peut, à l'aide de cet ingénieux appareil, imaginé par M. Seyrig, égoutter et claircer trois fois le sucre dans l'espace de dix minutes, alors qu'autrefois, suivant que les sirops étaient plus ou moins visqueux, ces opérations pouvaient se prolonger de dix-huit à quarante-cinq jours.

La plupart des fabriques possèdent aujourd'hui quatre, cinq et même jusqu'à six de ces appareils.

Le sucre ainsi préparé présente toujours une couleur rousseâtre; on le désigne sous le nom de *sucre brut*; on peut le blanchir au moyen d'une opération fort simple désignée sous le nom de *clairçage*, qui consiste à enlever une certaine épaisseur de sucre à la base du pain et à le remplacer par une couche d'argile humectée, sur laquelle on verse un sirop saturé de sucre. Celui-ci, ne pouvant plus dissoudre de sucre cristallisable, chasse, en le déplaçant, le sirop plus coloré qui salit la surface des cristaux, se substitue à celui-ci dans les interstices, s'égoutte à son tour et laisse, sinon du sucre entièrement dépourvu de couleur, du moins du sucre beaucoup moins coloré.

§ 1099. Quoi qu'il en soit, lorsqu'on veut obtenir du sucre parfaitement blanc, il faut procéder à l'opération du raffinage. Celle-ci consiste à dissoudre des sucres bruts de canne et de betterave, ou mieux un mélange de ces deux sucres en proportions convenables, dans 45 pour 100 de leur poids d'eau.

Cette dissolution s'effectue dans des chaudières chauffées à la vapeur; quand elle est complète, on procède à la clarification. A cet effet, on ajoute au liquide des proportions de noir animal en poudre fine dont le poids varie de 1 à 5 et même 6 pour 100 du poids du sucre brut et 0,5 à 2 pour 100 d'une matière albumineuse, telle que du sang de bœuf défibriné. L'albumine se coagulant sous l'influence de la chaleur forme avec le noir fin un réseau qui englobe les parties indissoutes dont le sucre est souillé. Le sirop clarifié est séparé des matières insolubles par

une filtration dans des filtres à poches, puis distribué sur le noir animal en grains qui le décolore.

MM. Boivin et Loiseau ont dans ces dernières années substitué dans plusieurs raffineries au sang et au noir fin le sucrate d'hydrocarbonate de chaux. Ce corps, mélangé aux sucres bruts qu'on se propose de dissoudre sous l'influence de la chaleur, se décompose en présence des matières étrangères; sa base, s'unissant aux matières organiques, forme des composés insolubles qui, englobant les matières tenues en suspension dans la liqueur, produit une véritable clarification.

Les sirops épurés et clarifiés par ce moyen sont ensuite soumis aux mêmes traitements que les sirops clarifiés à l'aide du mélange de sang et du noir fin. Après une filtration sur du noir animal en grains dans de grands cylindres en tôle, on procède à la cuite en grains, et l'on distribue finalement le liquide amené au degré de consistance convenable dans des formes que l'on moule de temps en temps pour empêcher la formation de gros cristaux et maintenir la masse bien homogène.

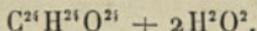
Lorsque les formes sont assez refroidies pour pouvoir être enlevées facilement, on les monte aux *greniers* pour soumettre le sucre aux opérations destinées à le blanchir. A cet effet, on laisse d'abord écouler le sirop coloré qui imprègne les cristaux, puis on chasse ce dernier par un sirop blanc désigné sous le nom de *clairce*. On laisse égoutter, puis on enlève les dernières portions de clairce blanche au moyen d'une pompe à air appelée *sucette*. Les pains sucés sont alors retirés des formes et mis à l'étuve avant d'être livrés au commerce.

#### MÉLITOSE. (Éq. = 171.)

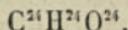
§ 1100. Cette matière qui se rencontre dans la manne d'Australie, exsudation sucrée produite par diverses espèces d'*Eucalyptus*, se présente sous forme d'aiguilles entrelacées très-minces dont la saveur est légèrement sucrée. Ce produit, dont la solubilité peut se comparer à celle de la mannite, fournit des dissolutions qui, comme celles de cette substance, cristallisent jusqu'à

la dernière goutte sans devenir sirupeuses. Dissous dans une petite quantité d'eau, le mélitose n'est pas précipité par l'alcool.

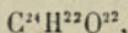
La composition du mélitose cristallisé à la température ordinaire est représentée par la formule



Séché à 100 degrés, il perd 9,1 pour 100, ce qui conduit à la formule



Chauffé à 130 degrés, il perd encore une nouvelle proportion d'eau, ce qui ramène sa composition à la formule



identique à celle du sucre de canne ; mais alors il jaunit, et présente, après le refroidissement, l'aspect du sucre d'orge.

Chauffé à 100 degrés, avec de l'hydrate de baryte et peu d'eau, le mélitose se colore à peine et conserve ses propriétés. Il ne réduit pas à l'ébullition le tartrate cupropotassique.

Si les alcalis n'exercent pas d'action sur le mélitose, les acides en revanche l'altèrent profondément.

L'acide chlorhydrique le convertit, après une ébullition de deux à trois heures, en une matière noire insoluble.

L'acide sulfurique étendu le change par l'ébullition en une substance qui jouit, après la neutralisation, de la propriété de réduire abondamment le tartrate cupropotassique. Cette liqueur neutralisée, puis filtrée, fournit à l'évaporation une substance sucrée, non cristallisable, bien différente du mélitose.

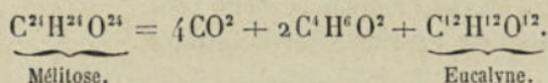
Traité par la levûre de bière, le mélitose fermente avec production d'alcool et d'acide carbonique. La fermentation se produit également soit avec la substance modifiée par l'acide sulfurique, soit avec le mélitose qu'on a fait bouillir avec l'eau de baryte.

§ 1101. Si l'on compare les réactions auxquelles le mélitose donne naissance avec celles que fournit le sucre de canne, on trouve entre ces deux corps des ressemblances telles, qu'il serait presque impossible de les distinguer à l'aide des actions chimiques lorsqu'ils sont dissous dans l'eau.

Il existe toutefois, d'après M. Berthelot, entre ces deux sucres une différence très-nette. Soumet-on, en effet, le mélitose à la fermentation, on ne recueille que la moitié de l'acide carbonique et de l'alcool que fournirait un poids égal de glucose. De plus l'acide nitrique le transforme à chaud en un mélange d'acide oxalique et d'acide mucique.

Si l'on évapore la liqueur filtrée lorsque la fermentation cesse de se produire, on obtient une liqueur sirupeuse incristallisable qui présente, après la dessiccation dans le vide, la composition du glucose anhydre. M. Berthelot désigne cette substance sous le nom d'*eucalyne*.

La formation de l'eucalyne dans les conditions précédentes peut s'exprimer au moyen de l'équation



L'eucalyne pure n'est pas fermentescible et n'acquiert pas cette propriété par ébullition avec l'acide sulfurique faible.

Le mélitose peut donc être considéré comme formé par l'union à équivalents égaux de deux composés isomères dont un seul est fermentescible. L'action de la levûre de bière se bornerait à défaire la combinaison, en détruisant l'un sans attaquer l'autre. Sous ce rapport, le mélitose se rapproche du sucre de canne interverti par les acides faibles qui, d'après MM. Dubrunfaut et Soubeiran, serait formé de deux sucres différents combinés ou mélangés à équivalents égaux, savoir : un glucose dextrogyre cristallisable et un isomère lévogyre incristallisable et fermentescible.

#### MYCOSE ET TRÉHALOSE. (Éq. = 171.)

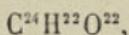
§ 1102. M. Wiggers a signalé, il y a déjà longtemps, dans le seigle ergoté, l'existence d'une substance cristallisable qu'il considérait comme un sucre particulier. M. Mitscherlich a confirmé cette observation et préparé ce produit dans un état de pureté complète.

Ce composé, que M. Mitscherlich désigne sous le nom de *my-*

*cose*, fournit des cristaux différents suivant la nature du dissolvant; généralement ils se déposent avec des faces courbes du sein d'une solution aqueuse et avec de belles faces planes d'une solution qui renferme de l'alcool. Ils dérivent d'un octaèdre rhomboïdal.

Leur saveur est sucrée. L'eau les dissout facilement. Ils sont presque insolubles dans l'alcool froid; bouillant, ce liquide en dissout à peine un centième. L'éther ne les dissout point. Chauffé pendant quelque temps à 100 degrés, le *mycose* fond en un liquide parfaitement transparent, qui, par le refroidissement, se prend en une masse vitreuse. A cette température, il ne perd qu'une quantité presque insignifiante d'eau mécaniquement interposée. A partir de 130 degrés seulement, de la vapeur aqueuse se dégage; il en perd alors 9,62 pour 100.

Sa composition, exprimée par la formule



est identique à celle du sucre de canne.

Ni l'eau de chaux ni l'eau de baryte ne précipitent le *mycose* de ses dissolutions; une lessive de soude ne le colore pas à l'ébullition.

Mélangé avec de la soude et du sulfate de cuivre, le *mycose* forme un liquide bleu qui n'éprouve un commencement de réduction qu'au bout de quelques heures.

L'acide azotique bouillant le convertit en acide oxalique.

Mise en présence de la levûre de bière, une solution de *mycose* dégage au bout de vingt-quatre heures une quantité considérable d'acide carbonique.

§ 4103. Plus récemment, M. Berthelot a retiré d'une manne de Turquie, connue sous le nom de *trehala*, une matière sucrée qu'il désigne sous le nom de *tréhalose*.

Ce produit, dont la saveur est fortement sucrée, présente avec le *mycose* des analogies telles, qu'on est conduit à se demander s'il n'y aurait pas identité complète entre ces deux corps, malgré la diversité de leur origine.

Leur composition est la même, ainsi que la proportion de leur eau de cristallisation. L'action des acides, des bases et des fer-

ments est identique. Les seules différences un peu marquées que présentent ces composés résident dans leurs pouvoirs rotatoires et les températures qu'ils exigent pour se déshydrater.

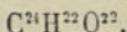
MÉLÉZITOSE. (Éq. = 171.)

§ 1104. M. Berthelot a retiré de la manne de Briançon une substance sucrée qu'il désigne, en raison de son origine botanique, sous le nom de *mélézitose*.

La manne de Briançon est en effet une exsudation sucrée, produite par le mélèze, qui se concrète en arrivant à l'air.

On en retire le mélezitose en l'épuisant par l'alcool bouillant et évaporant à consistance d'extrait. Le mélezitose se sépare alors en cristaux, au bout de quelques semaines, d'une eau mère sirupeuse. On le comprime, on le lave avec de l'alcool tiède, puis on le fait recristalliser dans l'alcool bouillant, d'où il se sépare sous la forme de prismes rhomboïdaux obliques analogues à ceux du sucre de canne. Des cristallisations successives ne permettent pas d'obtenir d'échantillons sous un volume suffisant pour pouvoir en mesurer les angles. Leur saveur, quoique franchement sucrée, se rapproche plus de celle du glucose que de celle du sucre de canne.

Le mélezitose séché à 110 degrés présente la même composition que le sucre de canne et le tréhalose; elle est représentée par la formule



A la température ordinaire, il paraît retenir de l'eau de cristallisation, mais il la perd si facilement qu'on ne saurait en établir la proportion avec exactitude.

Chauffé, le mélezitose se déshydrate, puis fond au-dessous de 140 degrés en un liquide transparent qui, par le refroidissement, se solidifie en une masse vitreuse analogue au sucre d'orge.

Vers 200 degrés, le mélezitose se détruit en présentant des phénomènes analogues à ceux que nous offrent les autres sucres.

Très-soluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool, le mélezitose est complètement insoluble dans l'éther. Ce produit se mo-

diffère sous l'influence des acides plus lentement que le sucre de canne, mais plus rapidement que le tréhalose.

Traité par la levûre, il fermente d'une manière incomplète, parfois même nulle; mais, s'il a été modifié par l'acide sulfurique, il fermente immédiatement et complètement.

Les réactions du mélézitose, semblables en tous points à celles du sucre de canne, conduisent tout naturellement à le placer à côté de cette substance.

#### GLUCOSE. (Éq. = 180.)

§ 1105. On donne le nom de *glucoses* à tous les sucres d'origine variée qu'on retire des fruits acides et qui présentent des réactions identiques sous le point de vue chimique. Quoique possédant une même composition, ces sucres constituent des variétés parfaitement distinctes, car, suivant leurs origines, ils n'exercent pas la même action rotatoire sur la lumière polarisée, ce qui implique nécessairement une disposition différente des molécules. On conçoit, en effet, que des substances très-différentes quant aux propriétés physiques se comportent sous l'influence des réactifs comme un même corps en passant par un état, le même pour tous, qui les rend, par la suite, aptes à produire des composés identiques.

Les principaux glucoses sont : le *glucose* ordinaire ou sucre de raisin, la *lévulose* ou glucose des fruits acides, la *maltose* ou glucose de malt, la *galactose* ou glucose lactique.

Les caractères qui différencient ces produits des autres principes sucrés sont :

1° La propriété de fermenter directement au contact de la levûre de bière;

2° Leur facile destruction à 100 degrés, en présence des alcalis et des terres alcalines;

3° La réduction qu'ils déterminent dans une solution de tartrate cupropotassique, en mettant en liberté de l'oxydure de cuivre.

§ 1106. On observe à la surface des raisins secs une matière sucrée pulvérulente qu'on rencontre dans beaucoup d'autres

fruits. La matière pulvérulente blanche qu'on trouve sur les pruneaux, sur les raisins, les figues, et en général sur les fruits secs, identique à la précédente, est également du glucose. Pour retirer le sucre contenu dans les raisins, on extrait le suc du fruit et l'on y projette, par petites portions, de la craie réduite en poudre pour saturer les acides qui l'accompagnent; on ajoute à la liqueur de l'albumine ou blanc d'œuf, qui par sa coagulation entraîne, à la manière d'un filet, les matières tenues en suspension dans la liqueur et permet de les écumer à la surface. L'albumine, soluble en effet dans l'eau froide, se coagule par la chaleur, ce qui explique suffisamment son rôle. On peut remplacer le blanc d'œuf par toute autre matière albuminoïde.

On purifie le glucose par des cristallisations réitérées dans l'alcool.

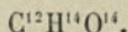
§ 1107. Le glucose se sépare de sa dissolution aqueuse sous la forme de grains opaques blancs renfermant 1 molécule d'eau; sa dissolution alcoolique l'abandonne sous la forme d'aiguilles microscopiques anhydres.

Il est moins soluble à froid que le sucre de canne.

A froid, 20 parties d'alcool en dissolvent 1 de glucose.

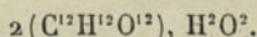
Cette matière fond à 100 degrés; à une température plus élevée, elle perd une partie de son eau. En la chauffant davantage, on lui fait éprouver une décomposition complète.

Le glucose, à l'état de cristaux, est représenté par la formule

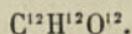


Ce sucre ne diffère, comme on voit, du sucre de canne que par 3 équivalents d'eau de plus que ce dernier, qui se sont fixés sous l'influence des acides étendus.

On connaît un second hydrate représenté par la formule



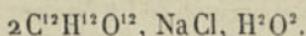
Vers 120 à 130 degrés, le glucose perd 1 molécule d'eau; sa composition est alors représentée par la formule



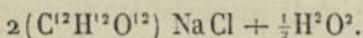
Les combinaisons du glucose avec les bases sont mal définies.

En versant de la chaux ou de la baryte dans de l'eau contenant cette substance, on obtient des produits solubles qui, par l'évaporation, prennent une consistance gommeuse. La potasse et la soude l'altèrent profondément, surtout à l'aide de la chaleur, et le transforment en une matière noire analogue au terreau.

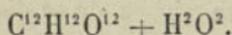
Le chlorure de sodium forme avec le glucose deux combinaisons définies qui se présentent sous la forme de cristaux volumineux, et dont la composition est représentée par la formule



La composition de la seconde est représentée par la formule



La formule du glucose doit donc s'écrire ainsi :



L'acide sulfurique concentré et froid, mis en présence du glucose, s'y unit et forme un acide copulé qu'on désigne sous le nom d'*acide sulfosaccharique*. L'acide azotique le transforme d'abord en acide saccharique, puis en acide oxalique.

§ 1108. Lorsqu'on fait agir sur le glucose des acides monobasiques, tels que les acides acétique, butyrique, stéarique, benzoïque, etc., à des températures comprises entre 100 et 130 degrés, pendant environ soixante heures, de l'eau se trouve éliminée, tandis qu'on obtient des produits parfaitement neutres, renfermant les éléments du glucose et de l'acide et susceptibles de les reproduire par fixation des éléments de l'eau. On les désigne sous les noms de *glucose acétique*, *butyrique*, *stéarique*, *benzoïque*, etc. Les deux premiers, ainsi que le quatrième, sont liquides, oléagineux, peu solubles dans l'eau; le glucose stéarique présente une apparence cireuse.

§ 1109. Le glucose peut s'extraire facilement des différents fruits qui le contiennent. On peut l'obtenir artificiellement par l'action des acides étendus et notamment de l'acide sulfurique sur l'amidon. A cet effet on introduit dans un cylindre de verre ou dans un cuvier, suivant qu'on opère dans les laboratoires ou dans les arts, de l'amidon, de l'eau et de l'acide sulfurique, puis on

dirige au milieu de ce mélange un courant de vapeur aqueuse. Celle-ci se liquéfie en abandonnant sa chaleur latente, et bientôt amène la température à 100 degrés. L'amidon ne tarde pas alors à disparaître, se transformant d'abord en dextrine et finalement en glucose. Dès que ce terme est atteint, on sature la liqueur par de la craie qu'on a soin d'ajouter par petites portions, afin d'éviter un dégagement trop tumultueux de gaz, on filtre, puis on soumet le liquide clair à l'évaporation jusqu'à consistance de sirop.

L'amidon se transforme encore en glucose sous une influence bien remarquable : je veux parler de l'action de la *diastase*, ferment particulier qui se développe près des pousses et des racines pendant la germination des diverses céréales et notamment de l'orge. Cette matière, aux doses les plus faibles, peut transformer de grandes quantités d'amidon en glucose à l'aide d'une température de 60 à 75 degrés. A cet effet, on délaye dans 400 à 500 parties d'eau 5 parties de *malt* ; on élève la température jusqu'à 60 degrés et l'on ajoute 100 parties de fécule en agitant vivement la masse afin d'en mêler exactement toutes les parties. On porte alors la température jusqu'à 75 degrés, puis on la maintient à ce terme pendant environ une heure. Au bout de ce temps, le mélange s'est transformé complètement en un liquide visqueux ; il faut essayer de temps en temps la liqueur, afin de s'assurer que la dextrine formée primitivement s'est transformée en glucose. On filtre alors et l'on évapore comme précédemment.

On peut extraire le glucose du miel en délayant ce dernier dans de l'alcool froid qui dissout la lévulose interposée sans toucher sensiblement aux cristaux de glucose. En pressant fortement le résidu, puis le faisant cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool, on obtient un produit très-pur.

On peut également le préparer en faisant réagir l'acide sulfurique sur le ligneux.

Enfin l'urine des diabétiques renferme une matière identique au glucose. On l'en extrait en la concentrant convenablement et reprenant le résidu par l'alcool.

§ 1110. La propriété que possède le glucose de réduire la dissolution de tartrate cupropotassique permet, en faisant usage de li-

queurs titrées, d'évaluer avec une assez grande approximation la proportion de cette substance contenue dans l'urine d'un diabétique.

Les applications du glucose ont acquis une assez grande importance pour qu'on en prépare annuellement plusieurs milliers de kilogrammes. On l'emploie dans la fabrication des bières brune et blanche.

On prépare des produits désignés fort improprement dans les arts sous le nom de *sirups de dextrine*, qui sont employés au sucrage des vins afin d'en augmenter le rendement en alcool.

#### INOSITE. (Éq. = 180.)

§ 1111. M. Scherer a retiré des eaux mères de la préparation de la créatine une substance sucrée, cristallisable, isomère avec le glucose, à laquelle il a donné le nom d'*inosite*. Signalée postérieurement dans le foie, les poumons, les reins, la rate, ainsi que dans certaines urines pathologiques, etc., cette substance a pareillement été trouvée dans les pois avant leur maturité, dans les lentilles vertes et les haricots verts, ainsi que dans un assez grand nombre d'autres végétaux.

L'inosite se présente sous la forme de cristaux tabulaires qui offrent quelque analogie avec ceux du gypse. Ces derniers renferment 2 molécules d'eau qu'ils perdent à 100 degrés ou même à la température ordinaire dans l'air sec, et se changent en inosite anhydre fusible à 210 degrés en un liquide incolore.

L'inosite hydratée se dissout, dans 6 fois son poids d'eau, à 19 degrés. Cette solution possède une saveur franchement sucrée. L'alcool faible dissout l'inosite en petite quantité, surtout à chaud. L'alcool anhydre et l'éther ne la dissolvent pas.

Chauffée fortement, l'inosite se décompose avec boursoufflement, en répandant l'odeur du caramel. Il se dégage des gaz inflammables, et l'on obtient un résidu charbonneux qui brûle facilement.

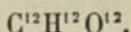
Les acides sulfurique et chlorhydrique étendus n'altèrent pas l'inosite à chaud. Une solution de potasse et de baryte ne la colore pas même à l'ébullition.

L'action successive de l'acide azotique et de l'ammoniaque permet de déceler de très-faibles proportions d'inosite; à cet effet, on évapore le liquide, dans lequel on soupçonne l'existence de cette substance, sur une lame de platine avec de l'acide nitrique, et l'on humecte le résidu sec avec de l'ammoniaque à laquelle on ajoute un peu de chlorure de calcium. Par l'évaporation on voit se manifester une belle coloration rose.

L'inosite n'éprouve pas la fermentation alcoolique; les matières animales en décomposition lui font subir successivement la fermentation lactique et butyrique. Elle n'a pas d'action sur la lumière polarisée.

Dissoute à froid dans l'acide nitrique fumant auquel on ajoute de l'acide sulfurique concentré, l'inosite laisse déposer une poudre cristalline. Dans le cas où la température est plus élevée, il se sépare une huile qui ne tarde pas à cristalliser. Dissoute dans l'alcool après des lavages à l'eau, cette substance, qui n'est autre que l'*inosite hexanitrique*, s'en sépare en rhomboèdres volumineux par l'évaporation spontanée.

La composition de l'inosite anhydre est représentée par la formule



#### LACTOSE OU SUCRE DE LAIT. (Éq. = 360.)

§ 1112. Cette substance se rencontre à l'état de dissolution dans le lait de tous les mammifères; on l'en extrait en versant dans du lait bouillant quelques gouttes de vinaigre ou d'acide sulfurique affaibli; la caséine et le beurre se séparent immédiatement sous la forme de gros flocons, que surnage un liquide clair désigné sous le nom de *petit-lait*, lequel fournit par l'évaporation une matière blanche translucide, qui constitue le lactose brut. En faisant subir à ce produit une ou deux cristallisations, on l'obtient dans un état de pureté parfaite. Cette matière se prépare sur une très-grande échelle en Suisse, où l'on met à profit les liqueurs qui restent après la séparation du beurre et de la caséine dans la préparation du fromage de Gruyère.

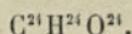
Le lactose cristallise de ses dissolutions aqueuses sous la forme

de prismes à quatre pans terminés par des pyramides quadrangulaires. Sa saveur est douce ; c'est à sa présence dans le lait que ce liquide doit son goût sucré.

Le lactose possède la composition suivante :

Carbone.....	40,40
Hydrogène...	6,60
Oxygène.....	53,00
	<hr/>
	100,00

ce qui conduit à la formule



Il est, comme on voit, isomérique avec le glucose anhydre.

Le lactose est inaltérable à l'air ; il se dissout dans 6 parties d'eau froide et dans 2 parties d'eau bouillante. Il est insoluble dans l'alcool et l'éther et croque sous la dent.

Lorsqu'on fait chauffer le lactose avec du brome en vase clos, il donne naissance à de l'*acide isodiglycoléthylénique*.

Distillé avec un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, le lactose fournit de l'aldéhyde. Une dissolution aqueuse de ce corps donne naissance à de l'iodeforme lorsqu'on la distille avec de l'iode et du carbonate de potasse.

Le lactose ne se combine pas au chlorure de sodium. Il s'unit aux alcalis en perdant une partie de son pouvoir rotatoire. Il forme des composés définis avec la baryte et la chaux.

L'acide azotique le transforme à chaud en un mélange d'acides oxalique et mucique. Il se forme également des acides saccharique et tartrique.

En faisant digérer le lactose avec un mélange d'acides sulfurique et nitrique fumants et précipitant par l'eau, on obtient une substance qui détone lorsqu'on la chauffe. Elle se dépose de sa dissolution dans l'alcool sous la forme de petites lames cristallines nacrées.

Les acides minéraux étendus convertissent le lactose en galactose à l'aide de l'ébullition.

Suivant M. Fudokoski, le lactose se convertirait, par l'ébullition avec l'acide sulfurique, en deux sucres isomères qui cristallisent, l'un en prismes droits avec des faces terminales, et

l'autre en tables hexagonales. Tous deux agissent sur la lumière et dévient à droite le plan de polarisation de quantités très-inégales. Ils se distinguent très-nettement l'un de l'autre en ce que, tandis que l'un se change en acide oxalique sous l'influence de l'acide nitrique bouillant, l'autre se convertit en acide mucique.

Nous avons vu § 778 que le premier de ces sucres se change en mannite, suivant M. Linnemann, par fixation d'hydrogène, tandis que le second, d'après les recherches de M. G. Bouchardat, se transformerait en dulcité.

§ 1113. Les oxydes métalliques facilement réductibles convertissent le lactose en acide formique; il en est de même d'un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse.

Sa présence dans les dissolutions métalliques empêche, de même que le sucre de canne, la précipitation de plusieurs oxydes par les alcalis.

Sous l'influence de la levûre de bière, le lactose se transforme en alcool et en acide carbonique. La caséine pure le change en acide lactique par un simple jeu d'isomérisation. Enfin cette même caséine, dans un certain état de décomposition, peut lui faire éprouver la fermentation butyrique.

Chauffé pendant longtemps en vase clos avec des acides organiques (acétique, butyrique, etc.), le lactose donne naissance à des composés analogues aux éthers dérivés de la mannite.

---

## DEUXIÈME GROUPE.

## SORBINE. (Éq. = 180.)

§ 1114. On extrait du suc fermenté des baies du sorbier une matière cristallisée douée d'une saveur douce et sucrée, constituant un principe immédiat particulier auquel M. Pelouze a donné le nom de *sorbine*, le seul de ce groupe dont je vous entretiendrai.

A l'état de pureté, la sorbine est incolore et douée d'une saveur franchement sucrée. Ses cristaux, d'une transparence parfaite, durs et croquant sous la dent, sont des octaèdres rectangulaires appartenant au système du prisme rectangulaire droit. L'eau en dissout à peu près le double de son poids. L'alcool, même bouillant, n'en dissout qu'une très-petite quantité.

La dissolution de sorbine ne fermente pas au contact de la levûre de bière. L'acide sulfurique dilué ne la convertit pas en glucose par une ébullition de plusieurs heures.

L'acide azotique de concentration moyenne l'attaque énergiquement, dégage d'abondantes vapeurs rutilantes et la transforme en acide oxalique.

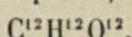
Les dissolutions alcalines, même étendues, colorent fortement la sorbine en jaune en exhalant une odeur de caramel.

La dissolution de sorbine dans l'eau pure n'est pas précipitée par le sous-acétate de plomb.

La sorbine dissout l'hydrate de protoxyde de cuivre. La dissolution, d'un bleu très-riche et très-foncé, laisse déposer graduellement de l'oxydure de cuivre en cristaux rouges. Le tartrate de cuivre et de potasse est également réduit par la sorbine.

Maintenue pendant quelque temps entre 150 et 180 degrés, la sorbine dégage des vapeurs d'eau faiblement acides et laisse un résidu volumineux, d'un rouge foncé, jouant le rôle d'un acide faible auquel M. Pelouze a donné le nom d'*acide sorbique*.

L'analyse de la sorbine, ainsi que celle de la combinaison qu'elle forme avec l'oxyde de plomb, conduit à la formule



ce qui en ferait un isomère du glucose anhydre.

## APPENDICE AUX MATIÈRES SUCRÉES.

## Glucosides.

§ 1115. Nous désignerons sous le nom de *glucosides* des produits naturels susceptibles de se dédoubler sous l'influence des acides étendus, par assimilation des éléments de l'eau, en glucose et en de nouveaux principes de composition plus simple. Ces substances se rapprochent ainsi des éthers composés et des corps gras neutres qui, sous des influences analogues et de même par la fixation des éléments de l'eau, se transforment, les premiers en acides et alcool, les seconds en acides et glycérine. Nous n'examinerons que très-sommairement ces corps, malgré l'intérêt qu'ils présentent, en raison du peu de temps qu'il nous est permis de consacrer à l'étude des produits de cette nature. Le plus important de ces composés, celui qui, pour ainsi dire, peut leur servir de type, en raison des nombreux dérivés qu'il est susceptible de fournir, est la salicine, principe cristallisable existant dans l'écorce de certaines variétés de saules.

## SALICINE. (Éq. = 286.)

§ 1116. Découverte par M. Leroux, pharmacien à Vitry-le-Français, cette substance se rencontre principalement dans l'écorce du *Salix helix*, *Salix amygdalina*, du *Populus tremula*, etc.; on l'en extrait par des procédés fort simples, qui consistent à concasser l'écorce, à l'épuiser par l'eau bouillante et à évaporer la dissolution jusqu'à consistance de sirop. Abandonnée à elle-même, cette solution laisse déposer au bout de quelques jours la salicine qu'on purifie par de nouvelles cristallisations.

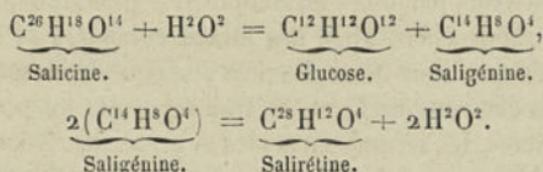
§ 1117. Ainsi préparée, la salicine est blanche, cristallisée en paillettes; soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Elle fond à 120 degrés, ne perd rien de son poids jusqu'à 200 et se décompose à une température plus élevée.

Elle n'est précipitée ni par l'acétate de plomb neutre ou

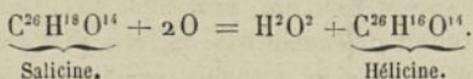
basique, ni par la gélatine, ni par l'infusion de noix de galle.

L'acide sulfurique concentré colore la salicine en rouge intense et donne des produits variables avec la température. Chauffée faiblement avec de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique très-étendus, la salicine se dédouble, en fixant une molécule d'eau, en glucose et en *saligénine*. Si l'on porte la liqueur à l'ébullition, la saligénine perd de l'eau, se transformant à son tour en une matière résinoïde, à laquelle on donne le nom de *salirétine*.

Ces réactions peuvent s'exprimer au moyen des équations



L'acide azotique très-dilué la transforme à froid, sans dégagement de gaz, en eau et héliicine, ainsi que l'exprime l'équation



L'acide azotique concentré l'attaque avec une grande énergie; des vapeurs rutilantes se dégagent en abondance, et l'on obtient pour résidu de l'acide picrique mélangé d'acide oxalique.

Quand on fait bouillir quelques instants la salicine avec de l'acide azotique étendu de dix fois son volume d'eau, cette substance jaunit et dégage des vapeurs rouges, en même temps qu'on perçoit l'odeur de l'hydrure de salicyle. Par le repos, le liquide laisse déposer ce produit sous la forme d'une huile pesante, dont la proportion augmente lorsqu'on évapore le mélange sans faire bouillir. Mais si l'on porte de nouveau le liquide à l'ébullition, la liqueur s'éclaircit et dépose au bout de quelque temps, par le refroidissement, de l'*acide indigotique* (nitrosalicylique) sous la forme de fines aiguilles.

Bouillie avec de l'oxyde puce de plomb ou bien avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, la salicine donne beaucoup d'acide formique; il se produit en même temps de l'acide carbonique.

Un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse la convertit en acides carbonique et formique ; il se produit en même temps de l'hydrure de salicyle, ainsi que nous l'avons indiqué § 587.

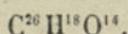
Les dissolutions alcalines bouillantes dissolvent la salicine sans l'altérer. Fondue avec un excès d'hydrate de potasse, elle dégage beaucoup d'hydrogène, et se convertit en un mélange de salicylate et d'oxalate.

La distillation pure et simple de la salicine fournit encore de l'hydrure de salicyle ; mais ce produit est alors mélangé de substances empyreumatiques.

La synaptase dédouble la salicine en glucose et en saligénine à la manière de l'acide sulfurique étendu.

Le chlore et le brome réagissent vivement sur la salicine et la transforment en divers produits dérivés par substitution.

La composition de la salicine est exprimée par la formule



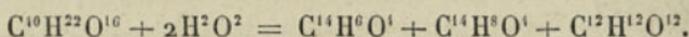
POPULINE. (Éq. = 390.)

§ 4118. On rencontre dans l'écorce, et surtout dans les feuilles du tremble, un principe qui ne diffère de la salicine qu'en ce que 1 équivalent d'hydrogène s'y trouve remplacé par 1 équivalent de benzoïle ; on l'en extrait en faisant une décoction dans laquelle on verse du sous-acétate de plomb, qui détermine la formation d'un dépôt jaune ; on filtre la liqueur, puis on la fait évaporer jusqu'à consistance de sirop. Par le refroidissement, la populine se sépare sous la forme d'un volumineux précipité cristallin. On la purifie en la faisant bouillir avec de l'eau et du noir animal ; la liqueur laisse alors déposer, par le refroidissement, de la populine parfaitement incolore.

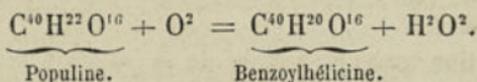
A l'état de pureté, la populine cristallise en aiguilles très-fines, d'apparence soyeuse. Elle fond à 180 degrés et se prend par le refroidissement en une masse vitreuse. Sa saveur sucrée rappelle celle de la réglisse. A peine soluble dans l'eau froide, elle se dissout en quantité notable dans l'eau bouillante. L'alcool bouillant la dissout en plus forte proportion que l'eau.

Sous l'influence des acides étendus et bouillants, la populine se dédouble en acide benzoïque, glucose et salirétine.

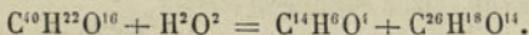
Cette réaction s'exprime au moyen de l'équation



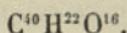
L'acide azotique, d'une densité de 1,30, la transforme en *benzoylhélicine*



Bouillie avec de l'eau de baryte, la populine se transforme en un mélange de salicine et d'acide benzoïque, ainsi que l'exprime l'équation



La composition de la populine est exprimée par la formule



§ 1119. En faisant réagir le chlorure de benzoyle sur la salicine, M. Hugo Schiff a reproduit artificiellement la populine. On peut l'obtenir également en soumettant à la fusion un mélange de salicine et d'anhydride benzoïque.

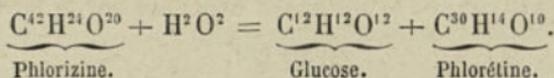
#### PHLORIZINE. (Éq. = 436.)

§ 1120. Cette substance, découverte par MM. Stas et de Koninck, se rencontre dans l'écorce du pommier, du poirier, du cerisier, d'où on l'extrait par un procédé semblable à celui qui sert à l'extraction de la salicine.

C'est une matière cristallisable qui se présente tantôt en houpes soyeuses, tantôt en aiguilles plates et brillantes, suivant qu'elle se dépose d'une dissolution concentrée ou étendue. Sa saveur, légèrement amère, est suivie d'un arrière-goût douceâtre. A peine soluble dans l'eau froide, elle se dissout en toutes proportions dans l'eau bouillante. L'alcool et l'esprit-de-bois la dissolvent très-bien; l'éther n'en prend que des traces. Chauffée à 100 degrés, la phlorizine dégage 2 molécules d'eau. Elle fond entre 106 et 110 degrés; maintenue quelque temps à 160 degrés, elle laisse dégager

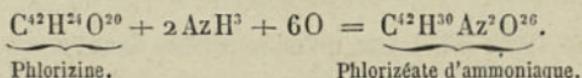
de l'eau en se colorant en rouge ; au-dessus de 200 degrés elle se décompose.

A froid, les acides sulfurique et chlorhydrique ne l'attaquent pas, mais, par un contact prolongé, ils la dédoublent en glucose et phlorétine, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

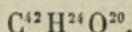


La phlorizine absorbe environ 12 pour 100 de gaz ammoniac sec ; la substance, abandonnée au contact de l'air humide, se colore graduellement en orangé, puis en rouge, et donne finalement une matière d'un bleu magnifique ; il se produit dans cette circonstance le sel ammoniacal d'un acide auquel on donne le nom d'*acide phlorizéique*.

La formation de ce produit s'exprime au moyen de l'équation



La composition de la phlorizine est exprimée par la formule



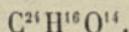
ARBUTINE. (Éq. = 272.)

§ 1121. L'infusion aqueuse des feuilles de busserole ou raisin d'ours donne par l'acétate de plomb neutre un précipité jaunâtre renfermant de l'acide gallique. La liqueur filtrée traitée par un excès d'acide sulfhydrique, pour séparer le plomb qu'elle renferme, étant soumise à l'évaporation jusqu'à consistance de sirop, laisse déposer des cristaux bien définis. On purifie ces derniers en les exprimant entre des doubles de papier buvard, les dissolvant dans l'eau bouillante, filtrant sur du noir animal et abandonnant la dissolution à l'évaporation spontanée.

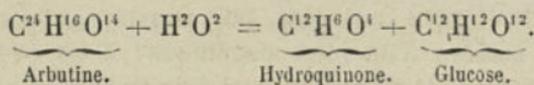
§ 1122. Cette substance, à laquelle on donne le nom d'*arbutine*, forme des aiguilles groupées en faisceaux incolores. Elle se dissout facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle est parfaitement neutre. Une douce chaleur en détermine la fusion en dégageant de l'eau de cristallisation.

Mêlée avec de l'émulsine et exposée à une température de 25 à 30 degrés environ, une dissolution d'arbutine prend une teinte rougeâtre, et fournit par l'évaporation au bain-marie un résidu brun d'où l'éther extrait un produit cristallisé qui n'est autre que l'hydroquinone, tandis qu'il reste du glucose pour résidu.

La composition de l'arbutine est exprimée par la formule



Le dédoublement de cette substance en hydroquinone et en glucose s'explique facilement au moyen de l'équation]



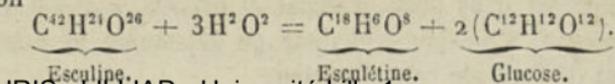
#### ESCULINE. (Éq. = 484.)

§ 1123. Cette substance, qu'on rencontre dans l'écorce du marronnier d'Inde, se présente sous la forme d'aiguilles incolores et inodores, qui possèdent une saveur amère et une réaction légèrement acide. Peu soluble dans l'eau froide, elle se dissout dans l'eau bouillante et se précipite par le refroidissement sous la forme d'une poudre cristalline. L'alcool et surtout l'éther la dissolvent difficilement.

La dissolution aqueuse d'esculine est remarquable par ses reflets chatoyants. Incolore par transmission, elle est bleue par réflexion. On observe encore cet effet dans une dissolution qui renferme à peine 1 millionième d'esculine. Les acides font disparaître le chatoiement, les alcalis colorent la liqueur en jaune et en augmentent le dichroïsme.

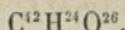
L'esculine fond à 160 degrés en un liquide qui se prend par le refroidissement en une masse amorphe. La distillation le décompose en fournissant un sublimé d'*esculetine*.

Les acides chlorhydrique et sulfurique étendus la transforment par ébullition en *esculetine* et glucose. C'est ce qu'exprime l'équation

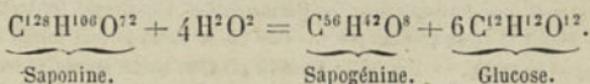


La solution d'esculine donne avec le sous-acétate de plomb un précipité jaunâtre que les lavages décomposent en partie. Les autres sels métalliques ne sont pas précipités.

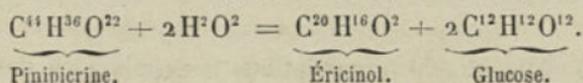
La composition de l'esculine est représentée par la formule



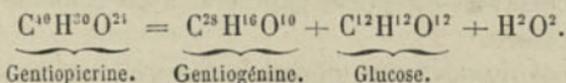
§ 1124. La *saponine*, substance extraite de la saponaire, se dédouble, comme l'esculine, par ébullition avec les acides étendus, en *sapogénine* et glucose, ainsi que l'exprime l'équation



§ 1125. On extrait des feuilles du *Pinus sylvestris* une substance désignée sous le nom de *pinipicrine*, qui se dédouble sous l'influence des acides étendus en glucose et en une huile volatile, l'*éricinol*. La réaction s'explique au moyen de l'équation



§ 1126. On rencontre pareillement dans le *Quercus robur* une substance qu'on désigne sous le nom de *quercitrin*, qui se dédouble, sous l'influence des acides étendus, en glucose et en une matière cristallisée à laquelle on a donné le nom de *quercétine*. Cette dernière, bouillie avec de la potasse, se dédouble en acide quercétique et *phloroglucine*. On retire pareillement de la gentiane un produit désigné sous le nom de *gentiopicrine*, qui se dédouble sous les influences précédentes en *gentiogénine* et sucre



Nous pourrions multiplier sans profit ces exemples, qui suffisent à vous donner une idée de la constitution de ces substances. On retire, en effet, d'un grand nombre de végétaux des produits présentant avec les précédents les analogies les plus manifestes, et susceptibles de se convertir comme eux en glucose, et en de nouveaux produits de composition plus simple.

## CHAPITRE XXX.

## FERMENTATION ALCOOLIQUE.

Ce qu'on entend par fermentation. — Fermentation alcoolique; dédoublement du sucre en alcool et acide carbonique. — Cas où le ferment tout formé est mis en contact avec le sucre. — Cas où le ferment n'existe qu'en germe et se développe sous l'influence de l'air; fermentation du moût de raisin. — Cas de reproduction du ferment; fabrication de la bière. — Hypothèses sur les causes de la fermentation. — Fermentation lactique et butyrique.

§ 4127. L'étude des fermentations a depuis bien des siècles attiré l'attention des observateurs. Celle qui la première a préoccupé les esprits est naturellement la fermentation putride, en raison de la nature de ses produits qui affectent le sens de l'odorat.

La fermentation panaire, connue des Grecs à l'époque de la guerre de Troie, l'était également des Hébreux, au temps de Moïse.

La fabrication du vin et du vinaigre remonte à l'antiquité la plus reculée; les Égyptiens paraissent avoir connu la fabrication de la bière.

Le mot de *fermentation*, dérivé de *fervere* (bouillir), indique un bouillonnement, un mouvement tumultueux semblable à celui qui se manifeste lorsqu'on verse de l'acide sulfurique étendu sur de la grenaille de zinc ou du vinaigre sur de la craie; mais tandis que l'action chimique, énergique au début, décroît progressivement pour disparaître entièrement, dans la fermentation, l'action, loin de se détruire lorsqu'elle est mise en mouvement, se reproduit au contraire à la manière des énergies vitales. Entre les fermentations et les phénomènes de la vie, entre la repro-

duction des semences et celle des ferments, il existe des analogies que l'on ne saurait méconnaître.

Tandis que les phénomènes chimiques proprement dits sont déterminés par l'action extérieure d'un corps sur un autre, certaines fermentations paraissent ne pouvoir se produire que sous l'influence d'un être organisé susceptible de se reproduire au sein même du liquide qui fermente, en donnant naissance à des êtres qui présentent avec lui-même la plus parfaite identité.

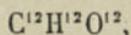
La nature de la fermentation dépend : 1° de la nature du corps qui fermente ; 2° de la nature des produits qui en résultent ; 3° enfin de la nature du ferment.

Pour déterminer la fermentation, il faut seulement réunir certaines conditions, savoir :

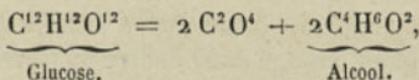
1° Une température de 20 à 25 degrés ; 2° de l'eau ; 3° le contact de l'air ; 4° une matière organisée azotée : c'est elle qui constitue le ferment ; 5° une autre matière organique qui se décompose : c'est elle qui éprouve la fermentation.

Dans le cas particulier de la fermentation alcoolique, la seule que nous examinerons ici, les éléments du sucre se dissocient pour donner naissance à deux composés plus simples, l'acide carbonique et l'alcool, qui forment presque exclusivement la masse des produits de la réaction.

En représentant la formule du glucose desséché à 130 degrés par



on aura

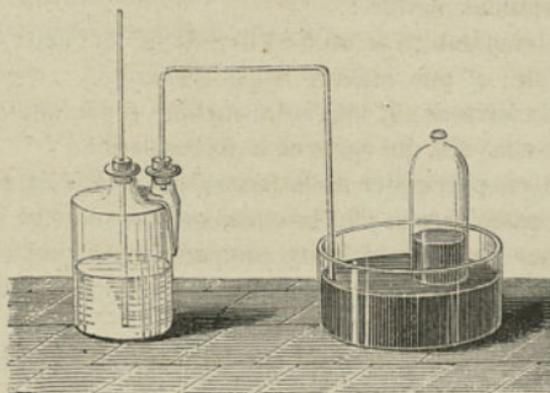


Si l'on opère sur du glucose cristallisé, 1 molécule d'eau se sépare. Avec cette espèce de sucre, la fermentation marche rapidement, et, de plus, il faut employer peu de ferment pour opérer les transformations que nous venons d'indiquer.

Remplace-t-on ce produit par du sucre de canne, la fermentation est beaucoup plus lente, différence que vous comprendrez sans peine lorsque je vous aurai fait voir que ce sucre passe d'abord à l'état de glucose avant de fermenter. La démonstration

de ce fait est des plus simples : il suffit pour cela d'arrêter l'opération, en ajoutant une forte dose d'alcool absolu dès que les premières bulles d'acide carbonique commencent à se manifester. Une portion de la liqueur filtrée versée dans la dissolution chaude de tartrate cupropotassique détermine immédiatement la séparation de flocons d'oxydure de cuivre hydraté, propriété dont est dépourvu, comme vous le savez, le sucre cristallisable de la canne ou de la betterave. Suivant M. Berthelot, c'est à la partie soluble de la levûre de bière que serait due cette modification du sucre, tandis que les globules opéreraient la transformation ultérieure du sucre modifié en acide carbonique et alcool.

Fig. 49.



Quoi qu'il en soit, l'expérience s'exécute dans les laboratoires en introduisant les matières dans un flacon à deux tubulures (*fig. 49*), à l'une desquelles on adapte un tube propre à recueillir les gaz, tandis qu'on engage dans l'autre un tube droit qui peut servir de tube de sûreté. Le gaz, à mesure de sa production, vient se rendre dans un vase rempli de mercure ou d'eau dans lequel on dispose des éprouvettes remplies de ces liquides. L'examen du gaz dégagé démontre de la manière la plus nette que c'est de l'acide carbonique pur.

§ 1128. On peut distinguer, à l'égard du ferment dans son contact avec les matières sucrées, trois conditions bien différentes. Dans la première il n'existe pas encore, mais il tend à se produire avec la plus grande facilité sous l'influence de l'air : tel est

le cas des jus sucrés, et notamment du moût de raisin. Dans la deuxième, le ferment existe, mais se détruit à mesure qu'il exerce son action : tel est le cas fort simple de la levûre de bière à l'égard du glucose. Enfin, dans la troisième, le ferment naît, agit et se reproduit : tels sont les résultats fort intéressants que nous présente la fabrication de la bière.

Les phénomènes qui se produisent dans ce dernier cas sont des plus curieux ; je vais essayer de vous les faire comprendre en quelques mots. Pour préparer ce liquide, on prend de l'orge qu'on pénètre d'eau, puis on l'abandonne à l'action d'une température de 15 à 20 degrés ; la graine humide ne tarde pas alors à germer, et bientôt de la diastase se développe en quantité notable. A partir de cette époque on arrête la germination par une dessiccation convenable, sans quoi la diastase se détruirait à son tour pour faire place à de nouveaux produits.

La germination et la dessiccation étant terminées, on mêle cette matière, broyée préalablement, avec de l'orge ordinaire moulue dans de grands cuiviers renfermant de l'eau dont on élève graduellement la température jusqu'à 70 à 75 degrés. Dans ces conditions la diastase saccharifie la fécule ; en ajoutant alors au liquide une certaine quantité de levûre, on voit bientôt apparaître des bulles d'acide carbonique qui, se dégageant en abondance, forment une écume épaisse au-dessus du bain. Si, lorsque l'opération est terminée, on recueille la levûre, on trouve que son poids a considérablement augmenté. Le ferment paraît donc s'être développé dans cette circonstance aux dépens des matières albuminoïdes que contient l'orge.

La fabrication du vin est beaucoup plus simple, ce liquide résultant de l'action des matières albuminoïdes modifiées par le contact de l'air, et transformées en ferment, sur le sucre contenu dans le moût. Le raisin renferme-t-il une forte proportion de glucose, le vin est très chargé d'alcool ; en renferme-t-il peu, ce dernier est pauvre en principes alcooliques.

Le glucose converti en alcool constitue la vinosité, la force du vin ; les autres substances contenues dans le grain de raisin ne sont qu'accessoires et servent à modifier sa saveur ; c'est du nombre de ces matières, de leurs proportions et de leur état

particulier que proviennent les variétés de vins qui sont si nombreuses et par suite les prix si divers qu'ils présentent. C'est en partant de ce principe qu'on a été amené dans les mauvaises années à améliorer les vins en ajoutant une certaine proportion de sucre au moût de raisin.

§ 1129. Lavoisier a le premier établi la théorie de la fermentation. S'étant assuré que la somme des poids de l'alcool et de l'acide carbonique formés pendant cette opération était sensiblement égale au poids du sucre dont il faisait usage, il en conclut que ce phénomène se bornait à dédoubler cette substance en deux produits plus simples. C'est à cette occasion qu'il établit ce principe fondamental que dans la nature *rien ne se perd ni ne se crée*, que lorsqu'on met en présence des substances de nature différente il n'y a ni déperdition ni augmentation de poids, et que les seuls changements qu'on observe consistent en de simples modifications dans la nature des produits primitifs, qui se sont transformés en d'autres composés plus stables dans les conditions où s'accomplit l'expérience.

MM. Gay-Lussac et Thenard, de Saussure, Dumas et Boullay reprirent successivement, à des époques postérieures, l'étude de ce curieux phénomène et, partant de la composition du sucre et de l'alcool, admirèrent que sous l'influence du ferment le sucre se dédouble uniquement en alcool et acide carbonique si l'on part du glucose, le sucre de canne étant obligé de passer à cet état pour acquérir la propriété de fermenter. C'est ce qu'exprime l'équation que nous avons établie § 1127.

Lavoisier et plus tard Dubrunfaut avaient néanmoins observé, pendant la fermentation, la formation d'une petite quantité d'un acide que le premier crut reconnaître pour de l'acide acétique et que le second prit pour de l'acide lactique. Ces substances se forment-elles au moyen du sucre, la conclusion précédente devient évidemment impossible. Comment, en effet, expliquer le phénomène, à moins d'admettre que ces produits dérivent du ferment par des modifications qui sont survenues pendant l'opération?

M. Pasteur, dans un travail des plus importants publié sur cette matière, a démontré qu'il y avait, en effet, production d'un acide dans la fermentation alcoolique, mais que, bien différent de celui

qu'avaient admis ses devanciers, c'était de l'acide succinique. Non-seulement il a constaté la présence de cet acide dans toutes les fermentations exécutées avec du sucre pur, soit à l'état de glucose, soit sous forme de sucre cristallisable, mais il en a de plus reconnu l'existence dans les divers échantillons de vins sur lesquels il a expérimenté. Cette substance, qui se forme en proportions sensiblement constantes, est toujours accompagnée d'une matière sucrée que l'évaporation laisse sous la forme d'un sirop et qui n'est autre que la glycérine. Or c'est bien aux dépens du sucre et non de la levûre que se sont formés ces produits, ainsi qu'on peut le démontrer par une analyse attentive. Si l'on introduit, en effet, dans un flacon de l'eau, du sucre, un peu de matières albumineuses et des quantités excessivement faibles de levûre, on peut s'assurer, ainsi que l'a fait M. Pasteur, que les poids de l'acide succinique et de la glycérine sont chacun de beaucoup supérieurs au poids des matières organiques étrangères au sucre. De plus, le poids du dépôt de levûre qu'on recueille, une fois l'opération terminée, diffère peu de celui qu'on avait fait intervenir au début. Ces faits établissent donc d'une manière incontestable que la levûre ne prend aucune part à la formation de ces produits.

L'acide succinique étant plus pauvre en hydrogène que le sucre et la glycérine en renfermant une proportion supérieure, il faudrait, pour que ces deux produits dérivassent uniquement du sucre, que leurs poids fussent dans les rapports de 1,28 : 1, tandis qu'ils se forment dans les rapports de 1 : 5. Il est donc de toute impossibilité que le sucre fournisse l'acide succinique et la glycérine dans les proportions indiquées par l'expérience, sans engendrer en même temps un produit beaucoup moins hydrogéné ou beaucoup plus oxygéné que le sucre lui-même. Or des analyses très-précises démontrent qu'il se forme toujours un léger excès d'acide carbonique, ce qui rend parfaitement compte de cette différence. M. Pasteur s'était, en outre, assuré que cet excédant d'acide carbonique ne pouvait être attribué à la fermentation des matières hydrocarbonées que contient la levûre postérieurement à la disparition du sucre.

En faisant varier la température, la pression, le poids et la

nature des sucres, l'origine et la nature des levûres, l'état de neutralité ou d'acidité du milieu dans lequel s'accomplit le phénomène, M. Pasteur s'est assuré que la production d'acide succinique et de glycérine était constante. Comme, outre la formation de ces produits qui paraissent liés d'une manière aussi étroite au phénomène de la fermentation alcoolique que l'acide carbonique et l'alcool, on observe encore, suivant M. Pasteur, la production d'autres substances, on conçoit qu'il est véritablement impossible d'établir une équation chimique en équivalents pour un phénomène aussi compliqué. Au moment où il se produit de l'alcool, il se forme en effet de l'acide carbonique, de l'acide succinique, de la glycérine, de la cellulose, des matières grasses, et bien d'autres composés que leurs proportions beaucoup trop minimes n'ont pas permis de reconnaître en opérant sur de trop faibles quantités de sucre, mais qu'on voit apparaître dans les fermentations exécutées en grand.

La proportion d'acide succinique et de glycérine étant très-faible relativement à celle de l'alcool et de l'acide carbonique, la première pensée qui se présente à l'esprit est que ces substances sont des produits accessoires de la fermentation alcoolique, peut-être corrélatifs d'une fermentation parallèle accomplie sous des influences particulières.

M. Pasteur, ayant étudié la levûre au microscope avec beaucoup d'attention pendant la durée du phénomène et n'ayant pas observé de modifications dans ce produit, pense que c'est uniquement à cette substance qu'il faut rapporter la formation de ces deux produits. Néanmoins, comme il a reconnu que la production de ces deux composés était un peu plus considérable lorsqu'on substitue des levûres anciennes à la levûre fraîche, il ne nous paraît pas suffisamment établi que la petite quantité de ces substances, bien que se produisant constamment, ne soit pas le résultat d'une modification opérée dans certains principes de la levûre.

Le ferment est un être organisé très-complexe, constamment en voie d'altération et susceptible par suite, en raison des modifications qu'il éprouve, de faire naître dans les corps avec lesquels on le met en contact des phénomènes très-différents. Je vous ferai

voir en effet tout à l'heure que, tandis que la caséine fraîche opère dans le glucose ou le sucre de lait une simple transformation polymérique, cette même substance, dans un certain état de décomposition, transforme ces mêmes produits en un acide infect avec dégagement d'hydrogène et d'acide carbonique.

Chaque ferment est susceptible de produire des dédoublements qui lui sont propres en agissant sur des substances parfaitement définies. C'est ainsi que la *pectase*, qui détermine la transformation de la pectine en acides pectosique et pectique, n'exerce aucune modification sur le sucre cristallisable, et que la *synaptase* qui dédouble l'amygdaline en divers produits, au nombre desquels figure l'essence d'amandes amères, se comporte comme une matière inerte à l'égard de la pectine et du sucre.

§ 1130. Diverses hypothèses ont été proposées relativement au rôle que joue le ferment dans la production de ces curieux phénomènes. Leuwenhoeck, étudiant la levûre de bière au microscope, la trouva formée de petits globules ovoïdes ou sphériques, mais il en ignora la nature chimique. Un siècle après environ, Fabroni, rapprochant ce produit des substances animales, l'identifia avec le gluten.

Thenard reconnut ensuite que tous les jus sucrés naturels, étant abandonnés au contact de l'air, s'altèrent rapidement en produisant de l'alcool et fournissent un dépôt globulaire susceptible d'exciter la fermentation dans une dissolution de sucre pur. Quelques années plus tard, Gay-Lussac, par sa curieuse expérience sur le moût de raisin qui n'éprouve aucune altération en l'absence de l'air, en conclut que la présence de l'oxygène était nécessaire pour commencer la fermentation.

M. Cagniard-Latour reconnut postérieurement, par une étude microscopique approfondie du ferment, que cette substance était formée d'un amas de globules susceptibles de se reproduire par bourgeonnement, et non une matière simplement organique, comme on l'avait supposé précédemment. Il conclut de ses expériences fort intéressantes que c'était probablement par quelque effet de leur végétation que les globules de levûre dégagent de l'acide carbonique de la liqueur sucrée en la convertissant en un liquide alcoolique.

Pour M. Liebig, le phénomène de la fermentation présentait une bien plus grande simplicité. Suivant lui, le ferment serait une matière éminemment altérable qui déterminerait la dislocation de la molécule du sucre par suite de l'altération qu'elle éprouve elle-même en ébranlant par communication et dédoublant le groupement moléculaire de la substance fermentescible. La cause de la fermentation, pour le savant chimiste allemand, n'est donc autre chose que le mouvement qu'un corps en décomposition communique à d'autres matières dans lesquelles les éléments sont retenus à l'aide d'affinités très-faibles.

Berzelius, rejetant les idées de Cagniard-Latour et ne voulant pas accepter celles de Liebig, considéra la fermentation comme une simple action de contact, analogue à celle que nous observons entre la mousse de platine et le bioxyde d'hydrogène.

Enfin M. Berthelot, dans un travail publié postérieurement, considéra l'action de la levûre sur le sucre, non comme le résultat d'un acte physiologique, ainsi que l'avait admis d'abord M. Cagniard-Latour et plus tard M. Pasteur, mais comme le résultat d'une sécrétion produite par le petit végétal mycodermique qui constitue la levûre, cette substance ne formant pas un ferment unique et défini. Suivant lui, ce ne serait pas l'être vivant qui jouerait le rôle de ferment, il se bornerait à l'engendrer. Le ferment soluble, une fois produit, exercerait alors son action en dehors de tout acte vital ultérieur, cette action ne présentant de corrélation nécessaire à l'égard d'aucun phénomène physiologique.

Afin de se rendre un compte exact de ce phénomène, étudié si souvent sans avoir été jusqu'alors complètement élucidé, M. Pasteur a soumis le ferment à un examen tout à la fois chimique et microscopique, en étudiant avec un soin minutieux les modifications qu'il éprouve pendant les différentes phases de l'opération.

Introduisant dans un flacon de l'eau distillée, du sucre pur et de très-petites quantités de levûre, il reconnut que, loin d'observer une formation d'ammoniaque, comme l'avait admis Dœbereiner, par suite de l'altération de la levûre, il y avait disparition d'une portion de celle qu'on ajoutait au liquide dans

lequel on excite la fermentation toutes les fois qu'on emploie des quantités de levûre très-faibles, et que la liqueur ne contient pas, ou ne renferme que très-peu de principes albuminoïdes.

En introduisant dans une dissolution de sucre candi pur un sel ammoniacal, du tartrate par exemple, et d'autre part la matière minérale qui entre dans la composition du ferment, des cendres de levûre, par exemple, et semant dans cette liqueur une proportion excessivement minime de levûre de bière, il vit les globules semés se développer, se multiplier et le sucre entrer en fermentation, tandis que la matière minérale se dissolvait graduellement et que l'ammoniaque disparaissait. En un mot, l'ammoniaque, en fixant les éléments de la matière sucrée, se changerait en cette matière albuminoïde complexe qui entre dans la constitution de la levûre, en même temps que les phosphates donneraient aux globules naissants les principes minéraux qui sont nécessaires à leur développement.

Lorsqu'on examine les globules au microscope, à la lumière vive du gaz, on distingue facilement les globules semés de ceux qui se sont formés ultérieurement, en raison de leur enveloppe épaisse qui se détache en cercle plus noir. La fermentation, du reste, ne présente jamais autant d'activité lorsqu'on ajoute un sel ammoniacal au liquide qui fermente que lorsqu'on fait intervenir une matière albumineuse. Néanmoins il est nécessaire que cette dernière soit dans un état particulier pour pouvoir servir à la nourriture et au développement des globules. C'est ainsi que l'albumine du blanc d'œuf serait entièrement impropre à la reproduction des globules de levûre qu'on sème dans un liquide sucré, tandis qu'avec le sérum du sang ou les liquides exprimés des muscles la fermentation acquiert une très-grande activité.

Il en est de même relativement à la transformation du sucre en acide lactique : certaines substances azotées sont, en effet, beaucoup plus favorables que d'autres à cette espèce de fermentation.

Quoi qu'il en soit, suivant M. Pasteur, la levûre, au lieu de se détruire en présence du sucre pour donner naissance à des sels ammoniacaux, comme on l'avait admis antérieurement, se

développerait, au contraire, au contact de ces sels, l'ammoniaque qu'ils renferment servant à créer des composés protéiques nécessaires à sa reproduction. La présence de la matière minérale et surtout sa nature ne sont pas moins essentielles à la production du phénomène que les éléments organiques. La supprime-t-on, en effet, du milieu qui renferme la levûre, les globules semés ne se multiplient pas, et l'on n'observe aucun mouvement de fermentation. Enlève-t-on les phosphates, la marche de cette opération se trouve sensiblement ralentie et modifiée.

La proportion de la cellulose qu'on rencontre dans la levûre après la fermentation étant supérieure à celle de la levûre normale, M. Pasteur en conclut qu'elle a pris naissance aux dépens des éléments du sucre.

La levûre serait encore capable de créer, outre la cellulose, de la matière grasse aux dépens du sucre. Cette espèce de graisse, qu'on rencontre dans la lie et qu'on considérait comme provenant des substances qui servent à la production de la levûre, paraît, suivant M. Pasteur, n'avoir pas d'autre origine que la matière sucrée qui subit la fermentation. L'expérience suivante, rapportée par ce savant, semble en effet démontrer que ce n'est pas une hypothèse purement gratuite. On mêle à de l'eau sucrée, préparée avec du candi très-pur, de l'extrait d'eau de levûre épuisée par l'alcool et l'éther, puis on ajoute à la solution quelques globules. La fermentation marche comme d'ordinaire, la levûre se reproduit, et l'on obtient finalement une substance d'où l'éther extrait une proportion appréciable de matière grasse qui ne saurait provenir des substances employées, et dont il faut rapporter l'origine au sucre ou à la matière albuminoïde. Celle-ci prend également naissance lorsqu'on remplace l'albumine par un sel ammoniacal.

§ 1131. A côté de ces fermentations déterminées par le développement d'êtres organisés et désignées sous le nom de *fermentations vraies*, que nous ne pouvons reproduire par l'intervention d'aucun réactif chimique, viennent s'en placer d'autres qu'on peut, par opposition, désigner sous le nom de *fermentations fausses* qui, se produisant sous l'influence de substances dissoutes, peuvent être déterminées par l'intervention d'agents

purement minéraux. Telles sont la *diastase* et la *ptyaline* (diastase salivaire), qui transforment la fécule en glucose, à la manière de l'acide sulfurique étendu, sous l'influence d'une température de 70 à 75 degrés.

§ 1132. Plusieurs causes tendent à favoriser la fermentation; d'autres, au contraire, à s'y opposer et à l'arrêter souvent d'une manière complète.

Ainsi, de petites quantités d'acide paraissent favoriser l'accomplissement du phénomène; une quantité plus considérable tend au contraire à l'arrêter. Les alcalis employés à faible dose retardent la fermentation, mais au bout d'un certain temps elle reparaît avec son activité ordinaire; l'acide oxalique, l'acide sulfhydrique, l'acide arsénieux, la strychnine, et en général toutes les substances qui exercent une action toxique plus ou moins énergique sur les êtres organisés, détruisent la fermentation.

Certains sels, d'après M. Dumas, paraissent favoriser la fermentation ou, tout au moins, n'apportent pas la plus légère entrave à son développement: tels sont le bitartrate de potasse et le sulfate de soude.

Il en est qui retardent la fermentation et la rendent incomplète, le phénomène s'arrêtant alors que la liqueur renferme encore beaucoup de sucre interverti: tels sont le nitre et l'hyposulfite de soude.

Quelques-uns ne lui permettent pas de s'établir, quoique le sucre ait été partiellement interverti: nous citerons à cet égard le chromate de potasse, l'azotate de soude et le sel marin.

Il en est enfin qui, non-seulement ne permettent pas à la fermentation de s'établir, mais qui s'opposent même à l'interversion du sucre: tels sont le cyanure de potassium et l'acétate de soude.

§ 1133. On désigne sous le nom de *graisse des vins* une maladie particulière qui se manifeste principalement dans les vins blancs, et sous l'influence de laquelle ils deviennent filants. Un phénomène tout semblable s'observe en été dans un grand nombre de potions contenant de l'eau, du sucre et des matières organiques.

On peut déterminer facilement et presque à coup sûr cette sorte de fermentation, à laquelle on donne le nom de *fermen-*

*tation visqueuse*, en dissolvant du sucre dans une décoction de levûre préalablement filtrée. La partie soluble du gluten produit un effet tout semblable : il en est de même de l'eau de riz. Le liquide prend bientôt la consistance et l'aspect d'un mucilage épais de graine de lin.

M. Peligot a constaté que, toutes les fois que ce phénomène se présente, il y a production d'un ferment globulaire qui présente avec la levûre une très-grande analogie. Une fois engendré, ce ferment développe à volonté la fermentation visqueuse dans une dissolution de sucre. D'après M. Favre, cette fermentation s'opère même à l'abri de l'air.

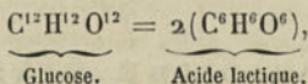
Le tannin, précipitant ce ferment de ses dissolutions d'une manière complète, s'oppose à son action. C'est à l'existence d'une certaine quantité de tannin dans la raffe avec laquelle on les laisse quelque temps en contact que les vins rouges doivent de n'être pas sujets à la graisse.

Il suffit donc de restituer aux vins blancs le tannin qui leur manque pour leur faire perdre cette fâcheuse propriété.

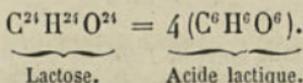
Dans beaucoup de circonstances on constate la présence de la mannite dans les produits sucrés qui éprouvent la fermentation visqueuse; peut-être la formation de cette substance est-elle due à l'action d'un ferment spécial.

§ 1134. Lorsqu'on met du glucose en contact avec de la levûre de bière, celle-ci se transforme, ainsi que nous venons de le voir, en alcool et en acide carbonique. En sera-t-il de même si nous remplaçons cette substance par une autre matière azotée, par la caséine par exemple, qui est le principe azoté du lait ? Non, dans ce cas il ne se dégage plus trace de produits gazeux, le liquide n'exhale pas d'odeur spiritueuse; il a acquis une saveur fortement acide et, si on le sature par de la craie, on en peut retirer une quantité considérable de lactate de chaux. Si maintenant nous comparons la composition de l'acide lactique à celle du glucose, nous ne tardons pas à reconnaître que ces deux corps renferment exactement le charbon, l'hydrogène et l'oxygène dans les mêmes proportions; la seule différence consiste en ce que 1 molécule de glucose s'est scindée de manière à former 2 molécules d'acide lactique.

Cette réaction s'explique au moyen de l'équation



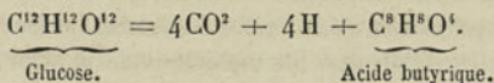
Il en est de même de la matière sucrée contenue dans le lait. Dans ce cas, on a



Remplace-t-on la caséine fraîche par de la caséine arrivée à un état de putréfaction assez avancé, les choses se passent tout autrement : la liqueur acquiert bien encore, comme précédemment, une réaction acide, mais elle ne présente pas l'odeur spiritueuse de l'alcool. De même que dans le cas de la fermentation alcoolique, on observe un dégagement gazeux très-abondant, mais ce gaz n'est pas exclusivement formé d'acide carbonique; en effet, agité avec une dissolution de potasse, il laisse un résidu très-notable qui présente tous les caractères de l'hydrogène.

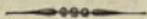
Quand au produit liquide de la fermentation, il exhale l'odeur infecte du beurre rance; c'est de l'acide butyrique.

Cette réaction fort remarquable, observée par MM. Pelouze et Gélis, peut s'exprimer au moyen de l'équation



Dans la fermentation alcoolique ordinaire, la molécule du sucre se scinde en deux produits; dans la fermentation butyrique, il se dégage bien encore de l'acide carbonique, mais à la place de l'alcool nous voyons figurer de l'acide butyrique et de l'hydrogène.

Nous ne croyons pas devoir pousser plus loin cette étude, renvoyant les personnes qui désireraient avoir des renseignements sur cette matière aux Mémoires intéressants publiés par MM. Pasteur et Fremy sur ce sujet.



## CHAPITRE XXXI.

## MATIÈRES ANIMALES.

Principes immédiats azotés du sang, de l'œuf, du lait, des graines, etc. : fibrine, albumine, vitelline, lécithine, caséine, glutine, légumine, amandine. — Produits extraits des tissus, des cartilages, des os, etc. : chondrine, gélatine. — Principes immédiats de la bile; acide taurocholique et chénotaurocholique; acide cholique; acide hyocholique; acide cholalique; acide choloïdique; taurine. — Principes immédiats de l'urine : acide hippurique. — Principes immédiats de la chair des animaux : créatine; créatinine; sarcosine; acide inosique.

§ 1135. Je terminerai ce Cours en vous exposant d'une manière sommaire l'histoire des principaux produits azotés de l'économie des animaux et des végétaux, soit qu'ils jouent un rôle plus ou moins important dans l'accomplissement des phénomènes de la vie, soit que, élaborés sous l'influence de la force vitale, ils soient rejetés au dehors comme produits d'excrétion.

Jusqu'à présent il ne nous a été permis de reproduire artificiellement que ces derniers; quant aux substances organisées proprement dites, telles que les matériaux de la chair, du sang, de la sève, etc., il ne nous a été possible d'en refaire aucune, résultat qui se comprend aisément, si l'on songe à l'énorme différence que présentent nos procédés de laboratoire et ceux que la nature met en œuvre. En effet, les modifications que la matière éprouve au sein de l'économie vivante ont lieu dans des appareils spéciaux qu'on ne saurait séparer de l'être organisé pour étudier les réactions qui s'y accomplissent, sans changer complètement les conditions où elles se produisent dans l'être vivant. Enfin, tandis que les réactions de nos laboratoires s'accomplissent dans des vases inattaquables qui n'interviennent pas dans le phénomène, chez les êtres organisés les réactions s'effectuent dans des appareils dont la matière exerce le plus sou-

vent une grande influence dans la production de ces phénomènes, et vient ainsi leur donner un caractère tout spécial.

Ce serait donc s'abandonner à de pures illusions que d'espérer reproduire, en dehors de l'être vivant et par des moyens si dissemblables de ceux qu'emploie cette force mystérieuse, qu'on désigne sous le nom de *force vitale*, ces produits si complexes, et par suite si mobiles, que les forces dont le chimiste dispose tendent à détruire pour les ramener vers ces formes simples qui les rapprochent de plus en plus des composés de la nature minérale.

Ne pouvant donc rien vous apprendre relativement à la formation de ces substances, mon rôle devra se borner à vous tracer l'histoire des produits azotés les plus importants que nous offrent le règne végétal et le règne animal, me contentant de vous décrire leurs propriétés les mieux définies.

Ces substances, qui sont assimilables, et par conséquent nutritives, sont neutres et incristallisables. Extraites des plantes ou des animaux, elles présentent une identité parfaite.

Ces matières sont peu nombreuses et offrent, en raison du rôle qu'elles jouent dans l'économie, plus d'intérêt au point de vue physiologique qu'au point de vue chimique.

Le poids de leur molécule est élevé ; par suite, elles sont altérables et susceptibles d'éprouver des modifications sans nombre.

Chauffées fortement au contact de l'air, elles s'enflamment et répandent une odeur fort désagréable, qui rappelle celle de la corne brûlée. A la distillation, elles fournissent des ammoniacs composées, des hydrocarbures liquides et gazeux, du carbonate d'ammoniaque en abondance, et laissent pour résidu un charbon caverneux et brillant.

Exposées à l'action simultanée de l'air et de l'eau, ces matières s'altèrent profondément et se réduisent en des composés plus simples ; il se développe, en outre, une odeur infecte : de là le nom de *fermentation putride* donné à cette décomposition.

Les acides et les alcalis réagissent sur ces différents composés et les transforment en des produits beaucoup plus simples dont la plupart vous sont connus. C'est ainsi que la potasse et la soude en dissolutions concentrées et bouillantes engendrent, par

leur contact avec ces substances, de l'acide formique, du glyco-colle, de la leucine, de la tyrosine, etc. L'acide sulfurique étendu donne également naissance à la plupart de ces composés par une ébullition prolongée.

L'acide chlorhydrique concentré les dissout à l'aide d'une douce chaleur, en prenant une coloration bleue violacée tout à fait caractéristique.

Le réactif de Schweitzer, qui dissout si facilement la cellulose, dissout également bien les matières albuminoïdes, ce qui semble vérifier la théorie fort ingénieuse imaginée par M. Sterry Hunt, d'après laquelle les matières animales se rattacheraient aux substances celluliques et amylicées dont elles dériveraient par l'action de l'ammoniaque.

Sous l'influence du mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, ces mêmes composés engendrent en se dédoublant de l'acide cyanhydrique, divers nitryles, ainsi qu'une série d'aldéhydes appartenant aux groupes formique et benzoïque.

Ces substances éprouvent des dédoublements semblables au sein de l'organisme pendant l'accomplissement des phénomènes de la respiration. En effet, on a constaté la présence d'acides appartenant au groupe des acides gras dans le sang, dans la sueur, etc. On a pareillement rencontré dans l'urine de l'acide benzoïque, qui est le produit direct de l'oxydation de l'essence d'amandes amères et de l'acide hippurique qui se forme dans l'action réciproque de l'acide benzoïque et du glyco-colle.

M. Mulder, en se fondant sur l'action que la potasse et la soude en dissolution exercent sur elles, fut conduit à les considérer comme formées d'un radical commun auquel il donna le nom de *protéine*. Ce dernier, en s'associant à des sels et à des proportions variables de soufre et de phosphore, constituerait l'*albumine*, la *fibrine*, la *caséine*. Tous les chimistes sont loin d'être d'accord sur cette manière de voir.

Les substances gélatineuses, qui diffèrent des matières albuminoïdes en ce qu'elles sont exemptes de soufre, paraissent dériver de ces dernières par addition d'azote. Bouillies pendant longtemps avec une solution alcaline, elles se dédoublent, à la manière de ces produits, en glyco-colle, leucine et tyrosine.

Principes immédiats azotés du sang, de la chair, de l'œuf,  
du lait, des graines, etc.

§ 1136. Le fluide le plus important de l'économie, le sang, se sépare, lorsqu'on l'abandonne à lui-même, en deux parties distinctes : l'une liquide, et d'un jaune pâle, à laquelle on donne le nom de *sérum* ; l'autre, molle et de couleur rouge, qu'on désigne sous le nom de *caillot*. Ce dernier renferme une substance globuleuse, ainsi qu'un principe affectant la forme de fibres déliées auquel on donne le nom de *fibrine* ; le premier tient en dissolution un produit désigné sous le nom d'*albumine*. Cette albumine se rencontre dans l'œuf de tous les animaux accompagnée d'une variété particulière, la *vitelline*. On en constate pareillement l'existence dans les graines de toutes les plantes, où l'accompagne souvent un produit analogue, sinon identique, à la fibrine du sang. Enfin dans le lait on trouve un troisième principe doué d'une composition identique, auquel on donne le nom de *caséine*.

§ 1137. La plupart des substances que nous allons décrire se présentent à nous sous deux aspects bien différents, tantôt solubles, tantôt insolubles ou coagulées. On considère généralement ces deux formes comme représentant deux états isomériques du même corps.

Il résulte des recherches de MM. Urbain et Mathieu que, toutes les fois qu'on précipite par un acide une matière albuminoïde en solution aqueuse, le coagulum qui se produit est toujours le résultat de la combinaison de l'acide qu'on fait intervenir avec la matière azotée ; qu'en outre la coagulation dite *spontanée* de ces substances est un phénomène du même ordre, l'acide carbonique étant ici l'agent de la coagulation.

## FIBRINE.

§ 1138. La fibrine est cette matière albuminoïde qui se sépare du sang peu après sa sortie de la veine.

Son apparence varie suivant les conditions dans lesquelles elle

s'est formée. Ainsi le sang battu avec un balai formé de petites baguettes d'osier s'y attache sous la forme de filaments blancs et élastiques, tandis que le plasma (sang débarrassé des globules) se coagule spontanément, lorsqu'on l'abandonne à lui-même, en une masse tremblottante formée de filaments élastiques très-fins qui sont comme feutrés.

A l'état de pureté, la fibrine est d'un blanc légèrement grisâtre, lorsqu'elle est humide : elle est alors remarquable par son élasticité ; à l'état sec, elle est jaunâtre, cornée, dure, diaphane, très-friable, et se réduit facilement en poudre par la trituration.

Chauffée à l'air, elle s'enflamme. Distillée en vases clos, elle se détruit complètement.

La fibrine est insoluble dans l'eau froide ou chaude. Mise en contact avec de l'eau froide, elle se gonfle et reprend son élasticité première. Par une ébullition prolongée avec ce liquide, la fibrine se dissout partiellement ; l'eau entraînée à l'état de vapeur retient de l'ammoniaque.

La fibrine décompose rapidement l'eau oxygénée ; la caséine et l'albumine ne produisent pas cet effet. Chauffée vers 72 degrés, elle perd cette propriété.

L'acide sulfurique étendu, mis en contact avec la fibrine fraîche, s'y unit et la dissout à l'aide de l'ébullition.

L'acide azotique s'unit pareillement à la fibrine à froid et la décompose à chaud. Le produit principal de cette réaction est une matière jaune, désignée sous le nom d'*acide xanthoprotéique*. Ce produit prend également naissance lorsqu'on soumet au même traitement la caséine ou l'albumine.

L'acide acétique concentré convertit la fibrine en une gelée qui se dissout assez bien dans l'eau chaude.

L'acide chlorhydrique concentré gonfle la fibrine à froid, puis la dissout en prenant une couleur d'un bleu violet foncé.

L'eau contenant  $\frac{1}{1000}$  d'acide chlorhydrique gonfle encore la fibrine et la transforme en une gelée qui présente un volume beaucoup plus considérable que celui de la fibrine employée.

En prolongeant l'expérience pendant plusieurs heures à la température de 40 à 60 degrés, la fibrine se dissout alors com-

plètement ; elle éprouve dans cette circonstance une modification particulière et se transforme en *syntonine*, substance qui paraît être le premier produit de l'action du suc gastrique sur les matières albuminoïdes. On la désigne quelquefois sous le nom de *parapeptone*.

L'acide bromhydrique dilué produit le même effet.

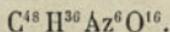
L'acide acétique fournit un résultat semblable, seulement l'action est beaucoup plus lente.

Ajoute-t-on enfin à ces mélanges une proportion excessivement minime de *gastérase*, substance azotée qu'on rencontre dans le suc gastrique et qui se comporte à la manière des ferments, la fibrine disparaît promptement. Cette expérience permet de se rendre compte de la dissolution des matières fibreuses dans l'acte de la digestion.

De la chair musculaire bien lavée, broyée avec de l'eau contenant 10 pour 100 de son poids de sel marin, se dissout en partie ; cette solution, versée dans l'eau, s'y prend en une masse gélatineuse qui se divise en flocons par l'agitation. Cette substance, lavée sur un filtre pour la débarrasser des produits étrangers, est connue sous le nom de *mysine*.

La fibrine se dissout dans une solution très-étendue de potasse ; l'acide acétique la précipite douée de sa composition primitive.

La formule qui représente le mieux la composition de la fibrine est la suivante :



§ 1139. Pour préparer cette matière, il suffit d'agiter du sang avec un petit balai au moment où il vient d'être tiré de la veine d'un animal ; la fibrine s'y attache bientôt sous la forme de longs filaments, qu'on lave ensuite à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, afin d'enlever complètement la matière colorante. En la faisant digérer successivement dans de l'alcool et dans de l'éther, on parvient à la débarrasser complètement de la matière grasse qui l'accompagne.

On l'obtient pareillement en malaxant le caillot avec de l'eau jusqu'à ce que cette dernière cesse de se colorer.

La fibrine se trouve non-seulement dans le sang, mais encore

dans la chair des animaux. On la trouve également dans les graines des céréales et dans les sucus retirés de certaines plantes.

D'après des expériences récentes de MM. Urbain et Mathieu, la coagulation spontanée de la fibrine serait due à l'intervention de l'acide carbonique. Ils se sont, en effet, assurés qu'en faisant couler lentement le sang d'une artère, par exemple, dans un intestin de poulet débarrassé préalablement des matières grasses qui tapissent sa paroi interne, ce liquide, perdant par exosmose la majeure partie de l'acide carbonique qu'il renferme, arrive à l'extrémité du tube sans contenir le moindre caillot. Bien plus, il ne se coagule pas par le battage, à moins qu'on ne fasse intervenir l'acide carbonique.

Il est facile de vérifier que la fibrine coagulée renferme en effet de l'acide carbonique en combinaison; il suffit pour cela d'ajouter un acide fixe et de la soumettre à l'action du vide: 10 grammes de fibrine sèche laissent dégager, dans ce cas, 80 à 90 centimètres cubes d'acide carbonique.

D'après M. Brücke, on peut obtenir une substance qui possède toutes les propriétés de la fibrine du sang, même celle de décomposer l'eau oxygénée, en soumettant à de nombreux lavages la gelée qu'on obtient en versant une dissolution concentrée de potasse dans une solution également concentrée d'albumine. Le lavage, après avoir enlevé les dernières traces d'alcali, laisse un résidu formé d'une matière composée de fibres très-difficiles à distinguer de la fibrine naturelle: de là le nom de *pseudofibrine* sous lequel on la désigne.

À côté de la fibrine on rencontre dans le caillot une matière globuleuse désignée sous le nom de *globuline*, qu'on isole au moyen d'une dissolution de sulfate de soude qui ne la dissout pas, et dans laquelle elle se conserve intacte.

#### MYOSINE.

§ 1140. La myosine constitue la majeure partie du liquide albumineux qui imprègne le tissu musculaire et qui peut en être retiré par expression.

Lorsqu'un animal a cessé de vivre, au bout d'un temps plus ou

moins long, qui dépend de la température extérieure et aussi de l'espèce à laquelle il appartient, la myosine qui imbibe ses tissus se coagule, et tout son corps présente le phénomène de la rigidité cadavérique.

Cette substance, qui est insoluble dans l'eau pure, se dissout facilement dans les solutions acides et alcalines étendues; elle se dissout également dans une solution de chlorure de sodium au dixième; l'eau l'en précipite, ainsi que le sel marin en poudre.

La myosine opère, à la manière de la fibrine, la décomposition de l'eau oxygénée.

## ALBUMINE.

§ 1141. Cette matière existe sous deux formes distinctes : liquide, telle qu'on la rencontre dans les fluides de l'économie animale; solide et insoluble, comme dans le blanc d'œuf cuit.

L'albumine se trouve à l'état de dissolution dans le sang, peut-être combinée avec la soude; néanmoins, en ajoutant de l'acide acétique au sérum pour saturer l'alcali, il ne se précipite pas d'albumine.

L'albumine existe encore dans le blanc de l'œuf, mais elle paraît différente de celle qui est contenue dans le sérum; et, en effet, tandis que cette dernière n'est coagulée ni par l'éther ni par l'essence de térébenthine, la première l'est complètement.

On la rencontre également dans le chyle, dans la lymphe, dans la liqueur amniotique, etc., et généralement dans les différents liquides de l'économie. Évaporées dans le vide, les dissolutions d'albumine abandonnent cette substance sous la forme d'une masse transparente, amorphe, fendillée, légèrement jaunâtre et dépourvue de saveur.

L'albumine liquide commence à se coaguler vers 65 degrés; à 75 degrés la coagulation est complète. Si la dissolution est étendue, elle ne se prend pas en une masse cohérente: il se sépare seulement des flocons qui viennent se rassembler à la surface sous forme d'écume. Cette propriété rend suffisamment compte du rôle que joue l'albumine dans la clarification des liquides de nature organique.

L'alcool coagule l'albumine à la manière de la chaleur.

L'albumine coagulée, chauffée au milieu de l'eau à 150 degrés environ, dans des tubes fermés, se dissout complètement en formant un liquide qui ne possède plus la propriété de se coaguler.

§ 1142. Il résulte d'expériences nombreuses, exécutées par MM. Urbain et Mathieu, que la coagulation de l'albumine par la chaleur ne se produirait que sous l'influence de l'acide carbonique auquel elle est combinée. Ils ont, en effet, constaté que, lorsqu'on débarrasse cette substance du gaz acide qu'elle renferme, elle cesse de se coaguler lorsqu'on la chauffe, pour reprendre de nouveau cette propriété sous l'influence de ce gaz.

Privée d'acide carbonique, l'albumine n'est pas non plus coagulée par l'alcool. Ce liquide jouirait donc, comme la chaleur, de la propriété de déterminer la combinaison de cet acide avec la matière albuminoïde.

On peut, à l'aide de ces données, se rendre compte de certains faits connus depuis longtemps, mais qui n'avaient pas reçu jusqu'à présent d'explication satisfaisante. C'est ainsi qu'on sait que de l'albumine étendue de 10 à 15 fois son volume d'eau distillée n'est plus coagulable par la chaleur, même à 100 degrés. Ce résultat proviendrait de l'état de dilution de la liqueur, qui permet à l'acide carbonique de se dégager avant que la température devienne suffisante pour que la combinaison de ce gaz avec l'albumine puisse se produire. Fait-on, en effet, traverser la dissolution par un courant d'acide carbonique, on détermine la précipitation complète de l'albumine.

Soumise à la distillation sèche, l'albumine donne de l'eau, du carbonate, du sulfhydrate et du cyanhydrate d'ammoniaque, ainsi qu'une huile d'une odeur infecte qui renferme des bases ammoniacales; on obtient en outre un abondant dépôt d'un charbon caverneux et brillant pour résidu.

Abandonnée à elle-même, l'albumine se décompose spontanément en donnant des produits nombreux; il se manifeste, en outre, cette odeur repoussante qu'on observe dans la fermentation des substances animales.

Quelques acides forment avec l'albumine des combinaisons

entièrement insolubles. Tels sont les acides métaphosphorique, azotique, sulfurique.

L'acide chlorhydrique concentré dissout l'albumine en développant cette couleur bleu violet si caractéristique.

Une solution concentrée de potasse ou de soude forme avec l'albumine une combinaison d'apparence gélatineuse qui se dissout complètement. Ces solutions alcalines la décomposent à chaud, de l'ammoniaque se dégage, tandis qu'il se forme des acides qui restent unis à la matière alcaline.

La baryte, la strontiane et la chaux forment avec cette matière des composés insolubles qui, par la dessiccation, acquièrent une dureté comparable à celle de la pierre.

Lorsqu'on fait agir la pile sur le blanc d'œuf qui contient une quantité notable de sel marin, ce dernier se décompose. Il en résulte de l'acide chlorhydrique qui se réunit au pôle positif, et de la soude qui forme au pôle négatif, avec l'albumine, une combinaison gélatineuse analogue au mucus.

Lorsqu'on mêle l'albumine avec certains sels métalliques et qu'on ajoute ensuite une quantité de potasse supérieure à celle qui serait nécessaire pour décomposer le sel, l'oxyde forme une combinaison soluble avec l'albumine. Exemple : sels de fer ou de cuivre avec albumine et potasse.

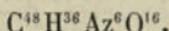
L'albumine forme avec le bichlorure de mercure une combinaison complètement insoluble. Aussi cette substance est-elle le meilleur antidote qu'on puisse employer dans les cas d'empoisonnement par le sublimé corrosif.

L'infusion de noix de galle précipite abondamment l'albumine de sa dissolution aqueuse.

Évaporée dans le vide et amenée à l'état sec, l'albumine peut être maintenue quelque temps à 100 degrés sans perdre la propriété de se dissoudre dans l'eau.

Lorsque l'albumine alcaline est abandonnée à elle-même, elle se décompose, répand une odeur fétide, et bientôt il se développe au milieu de la masse une multitude d'animalcules. Si l'on acidule légèrement la liqueur, on y voit apparaître des corpuscules arrondis qui constituent les premiers rudiments d'un végétal connu sous le nom de *Penicillium glaucum*.

L'albumine possède sensiblement la même composition que la fibrine, et peut, comme elle, être représentée par la formule



§ 1143. L'albumine se rencontre non-seulement dans les animaux, mais encore dans les plantes. La composition et les propriétés de cette dernière sont identiques à celles de l'albumine animale.

On peut se procurer de l'albumine pure en triturant le blanc d'œuf dans un mortier avec de l'eau et filtrant la dissolution ; on sépare ainsi l'albumine des membranes qui l'accompagnent ; la liqueur filtrée est précipitée par l'alcool ; on fait enfin digérer le dépôt dans l'éther, qui enlève la matière grasse.

#### GLOBULINE ET HÉMOGLOBINE.

§ 1144. Indépendamment de la fibrine et de l'albumine, on rencontre dans le sang deux substances particulières : l'une, la *globuline*, matière albuminoïde qui existe dans les globules et qu'on rencontre dans le sérum, le chyle, le cristallin, dont nous bornerons à signaler l'existence ; la seconde qui joue un rôle physiologique important, à laquelle on donne le nom d'*hémoglobuline*, ou plus simplement d'*hémoglobine*, et qui constitue la matière colorante contenue dans les globules rouges du sang.

§ 1145. Berzélius attira le premier l'attention sur la matière colorante contenue dans les globules du sang, qu'il considéra comme très-différente de la matière colorante qu'on isole du sang par l'intervention des acides :

Postérieurement à Berzelius, MM. Leydig, Funcke, Kundt, Lehmann, et plus particulièrement M. Hoppe-Seyler, se sont occupés de cette matière, qu'on désignait alors sous le nom de *cristaux du sang* et à laquelle ce dernier donna le nom d'*hémoglobine*.

Je ne saurais entrer dans le détail des préparations de cette intéressante substance qu'on isole le plus facilement du sang de chien, de cochon d'Inde ou d'écureuil.

La composition de l'hémoglobine se rapproche beaucoup de celle des matières albuminoïdes. Elle cristallise nettement.

Les cristaux extraits du sang d'écreuil appartiennent au système hexagonal; ceux du cochon d'Inde, ainsi que ceux qu'on retire du sang de l'homme, du chien et du lapin dérivent du système rhombique.

L'hémoglobine saturée d'oxygène absorbe toutes les couleurs du spectre, sauf le rouge extrême, lorsqu'elle est en dissolution concentrée. A mesure qu'on dilue la liqueur, on voit la portion du spectre comprise entre les raies C et D s'éclaircir rapidement jusque dans le voisinage du dernier quart de cet espace voisin de D. Par une dilution plus considérable, on voit apparaître de la lumière verte entre B et F.

A ce moment le spectre se trouve divisé en deux parties par une bande obscure qui, à mesure qu'on ajoute de l'eau, se sépare elle-même en deux bandes, dont les largeurs sont inégales. Celle qui avoisine la raie D est plus étroite, plus sombre et mieux limitée que l'autre qui se trouve près de la raie E. On peut observer ces apparences optiques, soit avec le sang vivant et en circulation, soit avec le sang extrait de la veine, les cristaux d'hémoglobine humide ou avec des dissolutions aqueuses d'hémoglobine.

§ 1146. L'hémoglobine, qui jouit de la curieuse propriété d'absorber l'oxygène avec lequel elle produit une combinaison très-instable, forme avec l'oxyde de carbone, le bioxyde d'azote et l'acide cyanhydrique des composés relativement très-stables.

Lorsqu'on fait arriver de l'oxyde de carbone bulle à bulle dans du sang artériel, l'oxygène uni à l'hémoglobine se trouve éliminé au fur et à mesure et remplacé par un volume égal du gaz oxycarboné, en prenant une couleur brune. Ni l'emploi du vide, ni le passage prolongé d'un courant d'oxygène, ni même l'action de la chaleur ne peuvent détruire la combinaison qu'on peut obtenir à l'état de cristaux, comme l'hémoglobine elle-même.

L'addition de l'eau la détruit au contraire complètement, quoique plus difficilement que la combinaison oxygénée.

L'empoisonnement par l'oxyde de carbone serait donc déterminé par la combinaison dont nous venons de parler précédemment, laquelle étant plus stable que la combinaison oxygénée,

s'opposerait à la dissolution ultérieure de l'oxygène dans le sang et, par suite, amènerait la mort par asphyxie.

Le bioxyde d'azote paraît avoir pour l'hémoglobine une affinité supérieure à celle de l'oxyde de carbone, qu'il déplace en effet de sa combinaison avec cette substance.

L'affinité de l'acide cyanhydrique est beaucoup plus considérable encore, et en effet on peut faire recristalliser la combinaison à plusieurs reprises et la sécher dans le vide sans lui faire perdre son acide cyanhydrique.

En faisant agir sur le sang artériel divers agents réducteurs, tels que les protoxydes de fer, de cuivre, d'étain, ou le sulfhydrate d'ammoniaque, on voit la teinte brunir : on obtient ainsi l'hémoglobine du sang veineux ou l'hémoglobine réduite. Ce même phénomène s'observe pendant la putréfaction du sang artériel.

#### VITELLINE ET LÉCITHINE.

§ 1147. La vitelline est la matière protéique contenue dans le jaune d'œuf. On l'en extrait facilement en traitant cette substance cuite débarrassée de ses membranes et grossièrement pulvérisée par l'éther, qui la dépouille de sa matière grasse. Après épuisement complet, il reste une substance d'un beau blanc, facile à réduire en poudre. Pour l'obtenir à l'état soluble, il suffit de délayer dans beaucoup d'eau du jaune d'œuf frais et d'attendre que la liqueur se soit éclaircie. La liqueur surnageante se coagule entre 70 et 75 degrés, à la manière de l'albumine ordinaire.

Cette matière, qui diffère de l'albumine par quelques propriétés, en possède exactement la composition.

MM. Fremy et Valenciennes ont trouvé, dans le jaune de l'œuf des poissons cartilagineux, une substance différente de la vitelline au point de vue des propriétés, mais présentant sensiblement la même composition. Ils la désignent sous le nom d'*ichthyaline*. Ils ont également signalé dans les œufs d'autres poissons une substance particulière, à laquelle ils ont donné le nom d'*ichthydine*.

§ 1148. La substance albuminoïde que nous venons de décrire sous le nom de *vitelline* est accompagnée dans le jaune d'œuf d'une matière grasse étudiée par Strecker et désignée par lui sous le nom de *lécithine*.

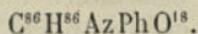
M. Strecker extrait la *lécithine* pure des jaunes d'œufs en les épuisant par un mélange d'alcool et d'éther. La liqueur filtrée étant chauffée légèrement, pour en expulser la majeure partie de l'éther, est additionnée d'alcool tant qu'il se forme un trouble, puis traitée par une solution alcoolique de chlorure de platine très-acide. Il se dépose alors des flocons jaunes de *chloroplatinate de lécithine*, soluble dans l'éther, le sulfure de carbone et la benzine. Ce précipité peut être desséché sans perdre sa solubilité dans l'éther. Il est très-altérable en dissolution étherée ; aussi cette dernière se décompose-t-elle spontanément en laissant déposer du *chloroplatinate de choline*. Le *chloroplatinate de lécithine*, en dissolution étherée, se décompose au contact de l'acide sulfhydrique, avec mise en liberté de chlorhydrate de *lécithine*, qui se sépare de cette dissolution par l'évaporation sous la forme d'une masse cireuse.

On arriverait au même résultat en précipitant la dissolution alcoo-étherée du jaune d'œuf par une dissolution alcoolique de chlorure de cadmium et décomposant ultérieurement par l'acide sulfhydrique le chlorure double de cadmium et de *lécithine* formé.

Le chlorhydrate de *lécithine* se décompose lentement à la température ordinaire, rapidement à chaud ; il en est de même de la *lécithine* libre.

Bouillie avec une solution aqueuse de baryte, la *lécithine* se dédouble en choline et phosphoglycérate de baryte, qui demeurent en dissolution en même temps qu'il se sépare un précipité formé de margarate et d'oléate de baryte.

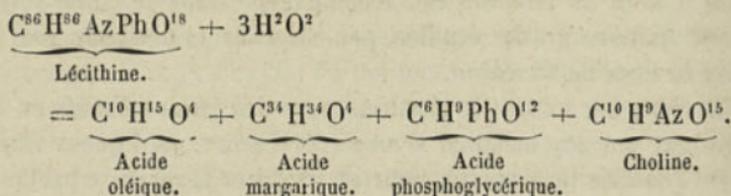
Strecker représente la composition de la *lécithine* par la formule



D'après ce savant, il pourrait exister différentes *lécithines*, dérivées de plusieurs acides gras.

Le dédoublement dont nous avons parlé précédemment au

contact de la baryte peut s'expliquer au moyen de l'équation



§ 1149. Le protagon de M. Liebreich paraît être une combinaison de lécithine et d'une matière non phosphorée. Comme cette dernière, il fournit de la choline lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau de baryte. La cérébrote de Couerbe, principe extrait du cerveau, présente la même composition que le protagon. Quant à l'acide cérébrique de M. Fremy, pareillement extrait du cerveau, il diffère de la lécithine en ce qu'il est formé par des sels de choline à acides gras sans acide phosphoglycérique.

## CASÉINE.

§ 1150. Cette matière se rencontre principalement dans le lait des mammifères, accompagnée de lactose, de diverses matières grasses qui constituent le beurre et de différents sels. Suivant MM. Millon et Commaille, elle y existerait sous deux formes : à l'état insoluble et en suspension, et à l'état soluble.

On en a signalé l'existence dans le sang des femmes enceintes et dans celui du placenta, dans le suc du *Thymus*, dans l'allantoïde, enfin dans le jaune de l'œuf.

Elle présente une grande ressemblance par l'ensemble de ses propriétés chimiques avec la substance qui prend naissance dans l'action des alcalis sur les matières albuminoïdes et principalement sur l'albumine du blanc d'œuf et du sérum du sang, et qu'on désigne sous le nom d'*albuminoïde* ou *caséine artificielle*.

Les phénomènes de polarisation rotatoire permettent seuls d'établir une différence nette entre ces deux produits.

Lorsque du lait est abandonné au contact de l'air, la réaction, préalablement alcaline ou neutre de ce liquide, fait bientôt place à une réaction acide par suite de la fermentation lactique

qui s'y développe, et dès que ce dernier acide existe dans la liqueur en quantités suffisantes, il s'unit à la caséine et détermine sa précipitation.

§ 1151. On peut obtenir facilement la caséine pure en ajoutant de l'acide sulfurique étendu à du lait récent et chauffé ; elle se sépare alors sous forme de flocons volumineux qu'on pétrit à plusieurs reprises dans l'eau pure. On dissout ensuite la caséine dans une solution concentrée de carbonate de soude.

La liqueur étant abandonnée au repos, le beurre vient à la surface, surtout si l'on opère dans des vases larges et plats, et l'on obtient une liqueur limpide contenant la caséine en dissolution : l'addition ménagée d'acide sulfurique détermine la séparation de cette dernière, qu'on purifie par des traitements convenables avec l'eau, l'alcool et l'éther.

On peut l'obtenir plus simplement en versant dans du lait bouillant quelques gouttes de vinaigre qui en déterminent la coagulation instantanée. On extrait la caséine pure du coagulum en le lavant à l'eau, puis l'épuisant par l'alcool et l'éther.

§ 1152. La caséine pure est à peine soluble dans l'eau. Même après avoir été séchée à 140 degrés, elle rougit le papier bleu de tournesol.

Elle se décompose à la distillation sèche et donne les mêmes produits que l'albumine et la fibrine.

Lorsqu'on évapore une dissolution de caséine, il se forme à la surface du liquide une pellicule blanche ; c'est elle qu'on aperçoit à la surface du lait lorsqu'on le chauffe.

L'alcool coagule une solution de caséine. Si l'on porte la liqueur à l'ébullition, une portion de cette substance se dissout.

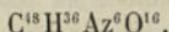
La caséine forme avec la potasse et la soude des combinaisons solubles ; avec la baryte, la strontiane et la chaux, des combinaisons insolubles.

Le tannin précipite abondamment la caséine de ses dissolutions.

La caséine abandonnée au contact de l'air et de l'eau se décompose en répandant une odeur fétide. On obtient comme produit principal de cette espèce de fermentation une matière désignée sous le nom d'*aposépédine*. Cette substance, qui se

forme également par l'action des acides et des alcalis sur la fibrine et l'albumine, est identique à la leucine, composé dont nous avons décrit les propriétés (§§ 552 et 553), et dont nous avons démontré l'identité parfaite avec l'acide caproamique, l'un des homologues supérieurs du glycocolle (acide acétamique).

La caséine possède exactement la même composition que l'albumine. On peut, comme cette dernière, la représenter par la formule



#### GLUTEN ET GLUTINE.

§ 1153. Lorsqu'on malaxe de la pâte faite avec de la farine de froment sous un filet d'eau, la fécule se trouve entraînée, de même que les produits solubles, dans ce liquide, et l'on obtient finalement une substance d'un gris jaunâtre, élastique, douée d'une odeur fade particulière, à laquelle on a donné le nom de *gluten*, qui forme le résidu de ce traitement.

Séché sur une plaque de verre ou de porcelaine, le gluten se réduit en écailles jaunâtres très-friables. Par sa composition et ses propriétés, il appartient au groupe des matières albuminoïdes et ressemble particulièrement à la fibrine : de là le nom de *fibrine végétale*, sous lequel on le désigne quelquefois.

Si l'on fait bouillir avec de l'alcool ce dernier produit, qui est principalement formé de matière fibrineuse, ce véhicule retient en dissolution une substance appelée *glutine*, qu'il abandonne par l'évaporation. Cette dernière est souillée par une certaine quantité d'une matière grasse dont on la débarrasse au moyen de l'éther.

Ce produit se rencontre en plus ou moins forte proportion dans les différentes céréales. Comme les substances précédentes, il se dissout dans l'acide chlorhydrique en lui communiquant cette couleur bleu violacé caractéristique.

En présence de l'eau, le gluten s'altère continuellement et finit par se fluidifier en répandant une odeur putride.

Le gluten brut est employé à la fabrication des pâtes alimen-

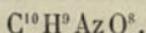
taires et d'un pain à l'usage des diabétiques. On l'utilise également pour l'impression des tissus.

§ 1154. En faisant bouillir le gluten épuisé par l'alcool, c'est-à-dire la matière fibrineuse, avec de l'acide sulfurique étendu dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, il se forme différents produits et principalement un acide particulier, qu'en raison de son origine on désigne sous le nom d'*acide glutamique*.

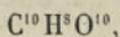
Ce composé se dépose de sa dissolution dans l'eau bouillante sous la forme d'octaèdres orthorhombiques déformés.

Les cristaux d'acide glutamique sont anhydres : ils fondent entre 135 et 140 degrés en prenant une coloration jaune. Ils sont assez solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide et bien moins encore dans l'alcool.

La composition de cet acide est représentée par la formule



Au contact de l'acide azoteux il dégage de l'azote et se transforme en un acide bibasique non azoté



qui ne serait autre que l'homologue immédiatement supérieur de l'acide malique ou quelque isomère de ce dernier.

#### LÉGUMINE.

§ 1155. Cette substance, découverte par Braconnot dans les pois et les haricots, présente une analogie très-manifeste avec la caséine.

Soluble dans l'eau froide, elle est insoluble dans l'alcool et l'éther, et forme avec l'acide acétique un précipité qui se redissout dans un excès de réactif. Elle se dissout dans les alcalis libres et carbonatés, ainsi que dans les eaux de baryte et de chaux ; elle forme avec le sulfate de chaux une combinaison complètement insoluble : c'est ce qui explique comment il se fait que les pois, les haricots et d'autres légumes analogues durcissent lorsqu'on les fait bouillir avec des eaux séléniteuses, telles que celles des puits des environs de Paris.

Enfin la légumine donne avec l'acide chlorhydrique cette belle coloration bleue qui caractérise les matières albuminoïdes.

On la prépare en faisant macérer des pois dans de l'eau tiède, soumettant au bout de deux heures la matière placée sur une toile à l'action de la presse et filtrant la liqueur qui s'écoule sur du papier pour l'obtenir claire. On verse alors dans la liqueur de l'acide acétique qu'il faut éviter d'employer en excès. Le dépôt, jeté sur un filtre, est lavé d'abord à l'eau, puis à l'alcool et à l'éther.

## AMANDINE.

§ 1156. On rencontre dans les diverses amandes, et notamment dans celles des Rosacées, une substance très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther; coagulable par la chaleur et précipitable par tous les acides, même par l'acide acétique étendu, que nous avons désignée, M. Dumas et moi, sous le nom d'*amandine*. L'acide chlorhydrique concentré produit avec elle cette belle coloration bleu violet qui caractérise toutes les matières albuminoïdes.

Pour la préparer, on réduit le tourteau d'amandes en poudre qu'on fait digérer avec de l'eau distillée froide; on jette le tout sur une toile à mailles serrées, et l'on verse dans la liqueur claire qui s'en écoule de l'acide acétique étendu, goutte à goutte, jusqu'à ce qu'il cesse de se former un précipité. Si la dissolution est étendue, le précipité présente un aspect pulvérulent; si elle est concentrée, au contraire, ce précipité se sépare sous la forme d'une masse blanche, d'apparence nacréée; on le purifie en le lavant avec de l'eau distillée, puis avec de l'alcool, et enfin en le reprenant par l'éther.

---

Tissus animaux. — Osséine, gélatine, chondrine  
et leurs dérivés.

OSSÉINE.

§ 1157. La matière qui forme la trame des os, et que pour cette raison on désigne sous le nom d'*osséine*, s'en extrait en les traitant par de l'acide chlorhydrique étendu de 9 à 10 parties d'eau. Les sels terreux qui ont incrusté le tissu organique se dissolvent progressivement, et bientôt il reste une masse translucide présentant exactement la forme et la structure de l'os, qui est formée presque exclusivement d'osséine mêlée à une petite quantité de graisse et de tissu élastique.

On obtiendrait facilement de l'osséine pure en faisant subir le traitement précédent à de la poudre d'os ou d'ivoire, soumettant la poudre restante à de nombreux lavages à l'eau, puis l'épuisant par l'alcool et par l'éther, après l'avoir préalablement séchée.

§ 1158. Insoluble dans l'eau froide, l'osséine se transforme, au contact de l'eau bouillante, en un produit isomérique, la *gélatine*. Cette transformation, lente à se produire lorsque l'osséine est pure, s'effectue très-rapidement lorsqu'on acidule la liqueur.

La gélatine produite dans les deux cas est identique.

D'après M. Fremy, à qui l'on doit un travail très-intéressant sur les os, la composition de l'osséine serait identique à celle de la gélatine, et la première se transformerait en la seconde, par la coction, exactement poids pour poids.

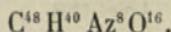
D'après ce savant, l'osséine qu'on extrait des animaux jeunes ou vieux serait exactement la même. Les divers os d'un même animal, ainsi que ceux des animaux malades ou bien portants, fournissent pareillement une osséine identique.

La matière organique extraite des os du fœtus paraît incapable de se changer en gélatine par la coction. Il en est de même de l'osséine extraite des os des palmipèdes et des arêtes de poissons.

Les os renferment : 1° une partie minérale formée de carbonate

de chaux, de phosphate de chaux et de magnésie, de la soude et du chlorure de sodium; 2° une partie organique formée d'osséine, de vaisseaux et de matière grasse.

La composition de l'osséine, identique à celle de la gélatine, est représentée par la formule



### GÉLATINE.

§ 4459. A l'état de pureté, cette substance est incolore, inodore, insipide, transparente et douée d'une grande cohérence. Elle est plus pesante que l'eau. Chauffée fortement, elle fond, puis s'enflamme en répandant une odeur analogue à celle de la corne brûlée.

Soumise à la distillation, la gélatine donne une liqueur aqueuse chargée de sels ammoniacaux, des bases ammoniacales, des huiles indifférentes, des produits goudronneux, et laisse un abondant résidu de charbon.

Elle se ramollit dans l'eau froide et se gonfle sans s'y dissoudre. Elle s'y dissout à l'aide d'une douce chaleur; la dissolution limpide se prend par le refroidissement en une gelée dont la consistance varie avec l'état de concentration de la liqueur.

Une liqueur qui contient  $\frac{1}{100}$  de son poids de gélatine peut encore se prendre en gelée, mais celle qui n'en contient que  $\frac{1}{150}$  cesse de se solidifier.

Tous les échantillons de gélatine ne fournissent pas les mêmes résultats.

Bouillie longtemps avec de l'eau, la gélatine perd la propriété de se prendre en gelée; elle la perd également lorsqu'elle commence à s'aigrir.

La colle de poisson fournit une gélatine d'excellente qualité.

La gélatine est à peine soluble dans l'alcool; ce liquide versé dans sa dissolution aqueuse en sépare une matière cohérente élastique, d'aspect fibreux.

La gélatine humectée, mise en présence de l'alcool, se déshydrate en se contractant beaucoup. On a mis à profit cette pro-

priété pour réduire les dimensions d'empreintes obtenues sur une feuille de gélatine très-hydratée. En faisant l'opération inverse, on obtient une dilatation de la feuille, qui agrandit les images avec la même régularité.

• Si l'on fait passer du chlore bulle à bulle dans une dissolution de gélatine, il se sépare une matière blanche, élastique, qui, malaxée dans l'eau, prend un aspect chatoyant. Quelques chimistes considèrent ce composé comme formé de gélatine et d'acide chloreux.

Ni le brome, ni l'iode ne se comportent de la même manière.

L'acide acétique concentré, mis en contact avec de la gélatine ramollie, la dissout complètement.

L'acide azotique attaque vivement à chaud la gélatine et donne plusieurs produits, au nombre desquels figure l'acide oxalique.

L'acide sulfurique concentré convertit la gélatine en deux produits cristallisés : la leucine et le glycocole. Un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse donne des produits nombreux, au nombre desquels figurent l'acide cyanhydrique, l'acide benzoïque, l'essence d'amandes amères et différentes aldéhydes du groupe acétique.

La potasse et la soude caustique produisent les mêmes transformations que l'acide sulfurique.

La gélatine se combine avec plusieurs sels ; elle dissout de grandes quantités de phosphate de chaux.

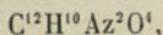
L'alun, le sulfate de fer et l'acétate de plomb ne précipitent pas la gélatine de ses dissolutions.

Les sels de protoxyde et de peroxyde de mercure y font naître des précipités abondants.

Les dissolutions d'or et d'argent ne la précipitent pas.

Le tannin précipite abondamment la gélatine.

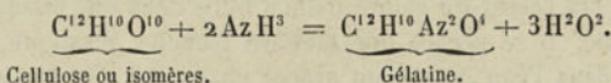
La composition de la gélatine est représentée par la formule



ou plus probablement par un multiple de cette formule.

§ 1160. Il existe entre la fibrine, la caséine, l'albumine et la gélatine, des relations analogues à celles qu'on observe entre la cellulose, l'amidon, la dextrine et le glucose. Ces rapproche-

ments ont conduit M. Sterry Hunt à supposer que les matières animales pourraient bien dériver de ces produits ternaires par l'action de l'ammoniaque. Suivant ce chimiste, on pourrait s'expliquer de la manière suivante la formation de la gélatine :



On pourrait s'expliquer de la même manière la formation de la fibrine, de l'albumine et de la caséine.

§ 1161. La gélatine s'obtient en faisant bouillir plus ou moins longtemps avec de l'eau, soit à la pression ordinaire, soit sous une pression supérieure, des os, des sabots ou des cornes d'animaux, des rognures de peaux, etc., substances qui renferment un principe insoluble, isomère de la gélatine et susceptible de se convertir en cette substance par un simple jeu d'isomérisation. La solution clarifiée, puis concentrée, se prend par le refroidissement en une gelée tremblante, qu'on découpe en plaques minces qui, par la dessiccation, acquièrent une grande dureté.

La variété la plus pure de gélatine, qu'on désigne sous le nom de *colle de poisson* ou d'*ichthyocolle*, n'est autre que la membrane interne de la vessie natatoire de certaines variétés d'esturgeon très-communes en Russie.

§ 1162. La *chondrine* s'obtient en faisant bouillir avec de l'eau des cartilages costaux réduits en petits morceaux; la liqueur filtrée est ensuite amenée à siccité à l'aide d'une douce chaleur; le résidu, étant repris par l'éther qui s'empare de la matière grasse, laisse la chondrine pure. Presque tous les acides minéraux et organiques précipitent la chondrine de ses dissolutions.

L'acide carbonique lui-même la précipite sous forme de flocons qui se réunissent pour former un dépôt blanc très-divisé.

L'analyse de la chondrine fournit en moyenne les nombres suivants :

Carbone.....	49,3
Hydrogène.....	6,6
Azote.....	14,5
Oxygène.....	29,6
	100,0

## Principes immédiats de la bile.

§ 1163. La bile est un liquide visqueux, sécrété par le foie et recueilli dans un réservoir particulier, d'où il est déversé dans la partie de l'intestin qui suit immédiatement l'estomac.

Ce liquide présente tantôt une couleur d'un vert jaunâtre, tantôt d'un vert brun. Son odeur toute spéciale et nauséabonde est légèrement musquée. Sa saveur, d'abord amère, présente un arrière-goût douceâtre. Sa réaction est ordinairement alcaline, quelquefois elle est neutre, plus rarement acide. Exposé à l'air, ce liquide s'altère et se décompose promptement, propriété qui ne lui appartient pas en propre et qui est due à la présence de la petite quantité de mucus vésical qu'elle renferme.

Débarrassée de ce mucus et étendue d'eau, la bile jouit encore de la propriété de mousser par l'agitation. Elle ne se coagule pas par la chaleur.

Sous l'influence de certains états pathologiques, soit de l'organe sécréteur lui-même, soit du sang qui y pénètre, on constate dans la bile, tantôt la présence de principes qu'on ne rencontre pas dans le liquide normal, tantôt une variation dans les rapports des éléments qu'on y rencontre d'habitude.

La bile renferme des produits nombreux et des plus intéressants, qui ont été étudiés avec le plus grand soin dans ces dernières années par M. Strecker. Les principaux produits contenus dans la bile peuvent se formuler de la manière suivante :

L'acide taurocholique.....	$C^{52}H^{45}AzS^2O^{14}$ ,
» hyotaurocholique.....	$C^{54}H^{45}AzS^2O^{12}$ ,
» chénotaurocholique...	$C^{58}H^{49}AzS^2O^{12}$ ,
» cholique.....	$C^{52}H^{43}AzO^{12}$ ,
» hyocholique.....	$C^{54}H^{43}AzO^{10}$ ,
» chénocholique.....	$C^{58}H^{47}AzO^{10}$ ,
La taurine.....	$C^4H^7AzS^2O^6$ .

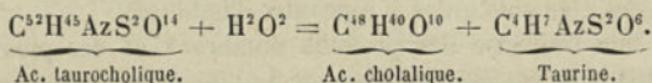
Nous allons examiner ces différents produits d'une manière succincte, et particulièrement au point de vue des métamorphoses qu'ils sont susceptibles d'éprouver de la part des réactifs.

## ACIDE TAUROCHOLIQUE. (Éq. = 515.)

§ 4164. Cet acide se rencontre en très-faible proportion dans la bile de bœuf, et constitue presque exclusivement la bile de la plupart des poissons. Dans l'un et l'autre cas, cet acide se trouve combiné à la soude.

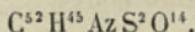
Pour l'en extraire, on ajoute de l'acétate neutre de plomb à la bile tant qu'il se forme un précipité; on filtre, puis on ajoute à la liqueur filtrée du sous-acétate de plomb, jusqu'à ce que le précipité parfaitement blanc présente une consistance emplastique; on lave ce précipité, on le met en suspension dans l'eau, puis on le décompose par l'acide sulfhydrique. On obtient de la sorte du sulfure de plomb insoluble et de l'*acide taurocholique*, qui reste dissous dans le liquide; on filtre, on évapore, et l'on obtient finalement une poudre blanche ne présentant aucun indice de cristallisation.

L'acide taurocholique éprouve, de la part des dissolutions alcalines bouillantes, un dédoublement fort remarquable. Il se transforme en effet, en fixant une molécule d'eau, en acide cholalique et en taurine, ainsi que l'exprime l'équation suivante :



Ce dédoublement est également déterminé par les agents de putréfaction durant le passage de la bile à travers le tube digestif.

La composition de l'acide taurocholique est exprimée par la formule

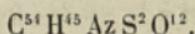


## ACIDE HYOTAUROCHOLIQUE. (Éq. = 511.)

§ 4165. Cet acide existe en très-faibles proportions dans la bile de porc à l'état de sel de soude. On n'a pas pu jusqu'à présent isoler à l'état de pureté. L'acide pur se dédouble facilement

à la manière de l'acide taurocholique en acide hyocholalique et taurine, sous l'influence des acides et des alcalis.

Sa composition est représentée par la formule



D'après M. Lehmann, les matières grasses et l'oléine, en particulier, joueraient un rôle important dans la formation des acides de la bile.

ACIDE CHÉNOTAUROCHOLIQUE. (Éq. = 53g.)

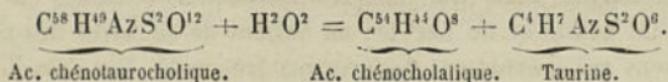
§ 1166. Signalé pour la première fois par M. Marsson, dans la bile, cet acide a été étudié postérieurement par MM. Heintz et Wislicenus.

On traite la bile d'oie qui le renferme par l'alcool absolu, lequel détermine la précipitation de la matière colorante et du mucus. De l'éther ajouté à solution alcoolique filtrée détermine le dépôt d'une matière emplastique, tandis que les matières grasses demeurent en dissolution.

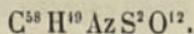
Le sel purifié, puis dissous dans l'alcool, est traité par l'acétate basique de plomb, lequel forme un précipité qu'on décompose par l'acide sulfhydrique au sein de l'alcool même.

La dissolution séparée du sulfure de plomb par le filtre, puis évaporée, laisse un résidu brun, amorphe, soluble dans l'eau et l'alcool, qui n'est autre que l'acide *chénotaurocholique*.

Par une longue ébullition avec de l'eau de baryte, cet acide se dédouble en acide chénocholalique et taurine, ainsi que l'exprime l'équation



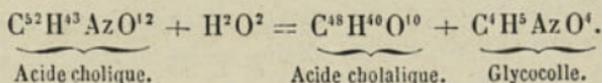
La composition de l'acide chénotaurocholique est représentée par la formule



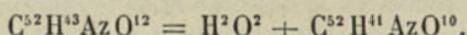
## ACIDE CHOLIQUE. (Éq. = 465.)

§ 1167. Cet acide, uni à la soude, forme la partie essentielle de la bile de bœuf. Pour l'en séparer, on verse dans de la bile récente de l'acétate de plomb, qui forme un abondant précipité. On fait bouillir ce dernier avec de l'alcool à  $\frac{85}{100}$ , puis on filtre la liqueur bouillante, de manière à obtenir une solution assez concentrée pour se troubler par le refroidissement. On fait traverser la liqueur chaude par un courant d'acide sulfhydrique; on sépare le sulfure de plomb par le filtre, et on lave avec beaucoup d'eau; quand le liquide commence à se troubler, on cesse les additions d'eau et l'on abandonne la liqueur au repos. Au bout de quelques heures, celle-ci se trouve remplie de cristaux qu'on jette sur un filtre et qu'on lave à l'eau froide. On le débarrasse d'un autre acide qui l'accompagne en petite quantité, en le traitant par de l'eau bouillante, qui ne dissout que l'acide cholique et l'abandonne par le refroidissement sous la forme de cristaux. Ainsi préparé, l'acide cholique affecte la forme d'aiguilles fines, blanches, volumineuses, qui par la dessiccation prennent un aspect soyeux. Une partie de cet acide exige 300 parties d'eau froide pour se dissoudre et une quantité trois fois moindre environ d'eau bouillante. L'alcool le dissout facilement et l'abandonne par l'évaporation sous forme d'une résine. La dissolution alcoolique, étant mélangée avec de l'eau, prend un aspect laiteux et laisse bientôt après déposer de fines aiguilles.

L'acide cholique se dissout facilement dans une solution aqueuse d'ammoniaque, ainsi que dans les dissolutions étendues de potasse, de soude et de baryte; on obtient de la sorte des combinaisons qui fournissent des cristaux très-nets. Par l'ébullition avec des lessives alcalines un peu concentrées, l'acide cholique se dédouble en acide cholalique et en glycolle, en fixant 1 molécule d'eau; c'est ce qu'exprime l'équation suivante :

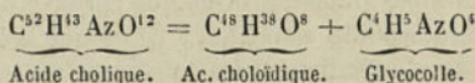


Les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés dissolvent facilement l'acide cholique à la température ordinaire, sans lui faire éprouver d'altération. Fait-on bouillir ces dissolutions, l'acide cholique perd 1 molécule d'eau, se transformant en un nouvel acide qu'on désigne sous le nom d'*acide cholonique*. Cette réaction s'explique au moyen de l'équation

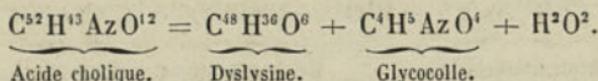


Lorsqu'on maintient l'ébullition avec l'acide chlorhydrique pendant très-longtemps, on obtient d'abord du glycocolle et de l'*acide choloïdique*; ce dernier se transforme à son tour en un produit insoluble dans l'alcool froid, connu sous le nom de *dyslysine*.

La formation de ces différents produits peut s'expliquer au moyen des équations suivantes :



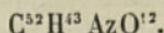
et



L'acide cholique est un acide monobasique, qui forme avec les bases des sels susceptibles de cristalliser facilement.

La portion de l'acide cholique impur qui a refusé de se dissoudre dans l'eau bouillante se compose de tables hexagones d'apparence nacréée; ce produit, dont la composition est identique à celle de l'acide cholique, a reçu le nom d'*acide paracholique*.

La composition de l'acide cholique est exprimée par la formule

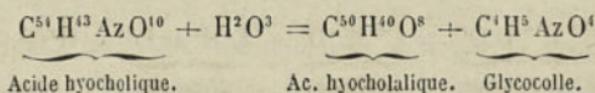


ACIDE HYOCHOLIQUE. (Éq. = 461.)

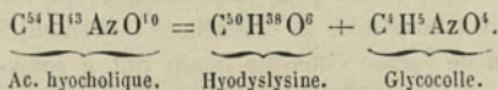
§ 1168. Ce produit forme, à l'état de combinaison avec la soude, la partie principale de la bile de porc. Pour l'en isoler

on ajoute à la bile fraîche des cristaux de sulfate de soude, et l'on chauffe ce mélange au bain de sable pendant plusieurs heures. A mesure que le sulfate de soude se dissout, l'hyocholate de soude se précipite, entraînant du mucus et de la matière colorante jaune. Lorsque la liqueur est complètement refroidie, on jette le précipité sur un filtre, on le lave avec une solution de sulfate de soude, on le dessèche et on le reprend par l'alcool bouillant, qui ne dissout que l'hyocholate. En versant de l'acide sulfurique dilué dans la dissolution, on obtient un précipité qu'on lave à l'eau et qu'on reprend par de l'alcool.

§ 1169. A l'état de pureté, l'acide hyocholique se présente sous la forme d'une matière résineuse blanche, fusible dans l'eau bouillante. Il est fort peu soluble dans l'eau, à laquelle il communique néanmoins une réaction acide; il est entièrement insoluble dans l'éther. Il forme avec les bases des sels qui, pour la plupart, sont incristallisables. L'acide hyocholique éprouve de la part des réactifs des modifications analogues à celles que présente l'acide cholique; c'est ce qu'indiquent les équations suivantes :



et

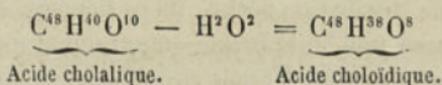


ACIDE CHOLALIQUE. (Éq. = 408.)

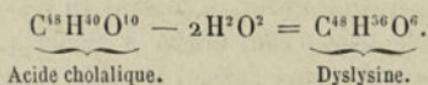
§ 1170. Ce produit, qui prend naissance par l'action des alcalis sur les acides cholique et taurocholique, se présente sous deux formes cristallines distinctes, suivant qu'il se dépose d'une dissolution alcoolique ou d'une dissolution étherée. Dans le premier cas il cristallise en tétraèdres; dans le second il affecte la forme de tables rhombiques.

L'acide cholalique se convertit à 200 degrés en acide choloidique et à 290 degrés en dyslysine, en perdant les éléments

de l'eau ; en effet, on a

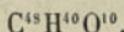


et



Soumis à la distillation, l'acide cholalique fournit une huile jaunâtre, en laissant un faible résidu charbonneux. Cet acide forme avec les bases des sels dont quelques-uns cristallisent.

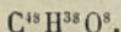
La composition de l'acide cholalique est exprimée par la formule



#### ACIDE CHOLOÏDIQUE. (Éq. = 390.)

§ 1171. Cet acide est solide, blanc, insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther ; il fond dans l'eau bouillante sans s'y dissoudre sensiblement. Il se combine avec les bases et décompose les carbonates ; il se convertit à 290 degrés en dyslysine en perdant 1 molécule d'eau.

Sa composition est représentée par la formule



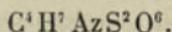
#### TAURINE. (Éq. = 125.)

§ 1172. Ce produit résulte de la métamorphose de l'acide taurocholique sous l'influence des alcalis bouillants. On l'obtient en faisant bouillir la bile avec un excès d'acide chlorhydrique, filtrant, ajoutant à la liqueur cinq à six fois son poids d'alcool bouillant et laissant refroidir ; la taurine se prend par le refroidissement en cristaux radiés. On la purifie en la redissolvant dans l'eau bouillante, d'où elle se dépose par le refroidissement sous la forme de cristaux volumineux.

La taurine affecte la forme de prismes incolores et transparents. Les cristaux croquent sous la dent et possèdent une saveur piquante. Ils sont parfaitement neutres et ne s'altèrent pas

à 100 degrés. Une température de 220 à 230 degrés ne les altère même pas. A la distillation sèche, ils se décomposent complètement, fournissent une huile brune empyreumatique, ainsi qu'un liquide jaune renfermant des sels ammoniacaux qui rougit fortement les sels de peroxyde de fer, et laissent un résidu de charbon.

Elle est soluble dans l'eau, mieux à chaud qu'à froid. Elle est presque insoluble dans l'alcool absolu. L'acide sulfurique, l'acide azotique et l'eau régale ne l'altèrent pas, même à l'ébullition; sa composition est exprimée par la formule



L'iséthionate d'ammoniaque ne différant de la taurine que par les éléments de 1 molécule d'eau, M. Strecker a pensé qu'en soumettant ce sel à l'action d'une température convenable il pourrait se convertir en taurine; c'est ce que l'expérience a réalisé pleinement, ainsi que je vous l'ai voir § 277. Si l'on maintient, en effet, le sel précédent pendant quelque temps à la température de 220 degrés, il perd 10 à 12 pour 100 d'eau, laissant un résidu jaunâtre qui, purifié par l'alcool et l'eau, donne de magnifiques cristaux qui présentent l'identité la plus complète avec la taurine naturelle. Ce mode de reproduction de la taurine est fort remarquable et rend parfaitement compte de sa constitution, mais ne nous laisse guère prévoir comment elle a pu prendre naissance au sein de l'organisme vivant.

MM. Valenciennes et Fremy ont également signalé l'existence de ce produit dans les muscles des mollusques.

§ 1173. La bile renferme, indépendamment des produits précédents, diverses matières colorantes qu'on extrait des calculs biliaires, en les traitant successivement par l'éther, l'eau, le chloroforme et l'acide chlorhydrique. Je me bornerai à vous faire connaître les noms de ces produits en mettant en regard leurs formules. Ce sont :

La <i>bilirubine</i> , poudre cristalline rouge foncé...	$C^{32}H^{18}Az^2O^6.$
La <i>biliverdine</i> , poudre verte.....	$C^{32}H^{20}Az^2O^{10}.$
La <i>bilifuscine</i> , poudre bleu foncé.....	$C^{32}H^{20}Az^2O^8.$
La <i>biliprasine</i> , masse d'un vert noir.....	$C^{32}H^{22}Az^2O^{12}.$
Le <i>bilihumine</i> , dont la composition est inconnue.	?

## Principes immédiats azotés de l'urine.

§ 1174. L'urine des divers animaux contient différents principes cristallisables et bien définis, dont plusieurs vous sont connus. La plupart de ces composés, qu'on peut reproduire artificiellement, à l'aide de procédés très-simples, présentent l'identité la plus complète avec ceux qui se sont formés sous l'influence de la force vitale.

Tandis que les matières organiques ternaires se brûlent dans l'économie vivante pour donner finalement naissance à de l'acide carbonique et à de la vapeur d'eau, les matières azotées éprouvent une décomposition telle, que l'azote se retrouve presque en entier dans l'urée et l'acide urique qui font partie de l'urine de tous les carnivores.

Chez les animaux à sang chaud, l'urée prédomine; chez les animaux à sang froid, on ne retrouve presque que de l'acide urique.

Nous ne reviendrons ici ni sur l'urée, ni sur l'acide urique, dont je vous ai décrit les propriétés dans les Chapitres XXIV et XXVII; je me bornerai à vous entretenir de l'*acide hippurique*, principe immédiat de l'urine des herbivores.

## ACIDE HIPPURIQUE. (Éq. = 179.)

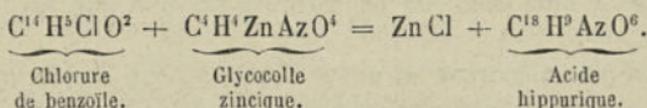
§ 1175. Cet acide, signalé successivement par Rouelle, Fourcroy et Vauquelin dans l'urine des herbivores, fut étudié d'une manière approfondie par Liebig, qui en a fait connaître la véritable nature. Ce dernier a reconnu que non-seulement cet acide existe dans l'urine de ces animaux, mais qu'on peut le faire naître dans l'urine humaine, en ingérant dans l'estomac des substances renfermant de l'acide benzoïque ou ses analogues, ou du moins capables de le fournir.

C'est à l'état de sel de soude ou de sel ammoniacal que l'acide hippurique se trouve dans l'urine. Pour l'en extraire, on évapore ce liquide jusqu'au huitième de son volume environ, puis on y

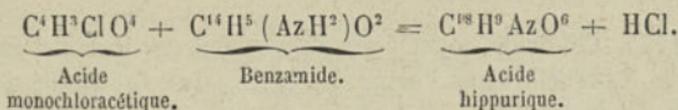
verse un léger excès d'acide chlorhydrique : on voit bientôt se séparer un corps cristallin de couleur jaunâtre, qui constitue l'acide impur. Pour le purifier, on le fait bouillir avec un lait de chaux, on précipite le liquide filtré par un excès de carbonate de potasse ou de soude, on fait bouillir, on filtre, et l'on décompose de nouveau par un sel de chaux. On verse enfin dans la liqueur filtrée de l'acide chlorhydrique. Le carbonate de chaux entraîne, en se précipitant, la matière colorante d'une manière tellement complète, que l'acide hippurique s'obtient d'une blancheur parfaite.

La quantité d'acide hippurique contenue dans les urines des différents herbivores présente d'assez grandes variations.

§ 1176. M. Dessaignes a reproduit artificiellement l'acide hippurique en faisant réagir le chlorure de benzoïle sur le glycolle zincique, dans un tube fermé, à 120 degrés ou par un contact prolongé à la température ordinaire. C'est ce qu'exprime l'équation



Postérieurement, M. Jarakowitsch a fait pareillement la synthèse de cet acide en chauffant à 160 degrés un mélange d'acide monochloracétique et de benzamide. C'est ce qu'exprime l'équation



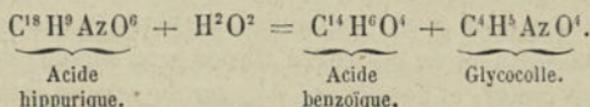
§ 1177. A l'état de pureté, cet acide cristallise en gros prismes blancs et transparents, terminés par des sommets dièdres. Leur pesanteur spécifique est de 1,308. Ils ont une saveur légèrement amère et rougissent fortement le tournesol. Ils exigent 600 parties d'eau froide pour se dissoudre ; l'eau bouillante et l'alcool les dissolvent facilement ; l'éther n'en dissout que des traces, ce qui permet de le séparer de l'acide benzoïque.

Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il fond d'abord

et se décompose ensuite, en donnant une substance rougeâtre, d'apparence résineuse, ainsi qu'un abondant résidu de charbon; on obtient en outre un sublimé d'acide benzoïque, du benzonitrile et de l'acide cyanhydrique.

Distillé avec trois ou quatre fois son poids de chaux, il laisse un résidu de carbonate, et l'on obtient de l'ammoniaque, ainsi qu'une huile odorante qui paraît être de la benzine.

L'acide chlorhydrique concentré et bouillant dissout de grandes quantités d'acide hippurique. Si l'on maintient l'ébullition pendant quelque temps, ce dernier se dédouble en acide benzoïque et glycolle, en fixant 1 molécule d'eau. C'est ce qu'exprime l'équation suivante :



L'acide sulfurique étendu et bouillant, l'acide azotique, l'acide phosphorique et l'acide oxalique lui-même produisent le même dédoublement.

Bouilli pendant quelque temps avec une dissolution de potasse ou de soude caustique, l'acide hippurique se convertit pareillement en benzoate et glycolle.

L'acide hippurique se dédouble également en présence de certains ferments, qu'on rencontre dans l'urine, en divers produits au nombre desquels figure l'acide benzoïque.

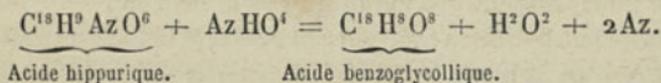
Un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse décompose rapidement l'acide hippurique à la température de l'ébullition; de l'acide carbonique se dégage, et la liqueur bouillante laisse déposer par le refroidissement une abondante cristallisation d'acide benzoïque, tandis qu'elle retient en dissolution du sulfate d'ammoniaque et du sulfate de protoxyde de manganèse.

Le peroxyde de plomb décompose l'acide hippurique en dissolution dans l'eau à la température de l'ébullition; de l'acide carbonique se dégage, et l'on obtient de la benzamide.

L'hydrogène naissant engendrerait divers corps par son contact avec l'acide hippurique. M. Erlenmeyer a signalé dans cette

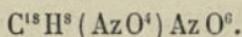
réaction la formation du glyocolle et de l'acide benzoïque, et M. Hermann, postérieurement, celle de l'alcool benzylique.

L'acide azoteux produit par sa réaction sur l'acide hippurique un dégagement d'azote, ainsi qu'un acide de composition ternaire, auquel on donne le nom d'*acide benzoglycollique*. La formation de ce produit s'explique au moyen de l'équation

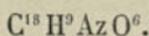


La meilleure méthode dont on puisse faire usage pour la préparation de cet acide consiste à former une bouillie claire avec de l'acide hippurique en poudre et de l'acide azotique du commerce, et à y faire passer un courant de bioxyde d'azote. Lorsque le dégagement de ces gaz n'est pas trop rapide, il est absorbé tout entier, et l'on voit se dégager du sein du mélange de petites bulles d'azote; l'opération exige cinq ou six heures pour être complète. On recueille le précipité, on le lave à l'eau froide, on neutralise par un lait de chaux, puis on décompose par l'acide chlorhydrique le benzoglycollate calcaire.

L'acide nitrique, au maximum de concentration, additionné d'acide sulfurique fumant, convertit, suivant M. Bertagnini, l'acide hippurique en *acide nitrohippurique*



La composition de l'acide hippurique est représentée par la formule



Les hippurates sont remarquables par leur belle cristallisation.

En faisant agir les chlorures de toluyle, de cumyle, etc., sur le glyocolle argentique, je me suis procuré, de mon côté, des homologues de l'acide hippurique.

**Principes immédiats de la chair des animaux.**

## CRÉATINE. (Éq. = 131.)

§ 1178. Lorsqu'on épuise la chair des animaux par l'eau froide, on obtient un produit cristallisable, observé par M. Chevreul, il y a quarante ans, et que M. Liebig a postérieurement étudié d'une manière approfondie. Ce composé tend à se dédoubler sous diverses influences en des composés nombreux parfaitement définis.

Pour obtenir la créatine, on épuise à l'eau froide la chair d'animaux récemment tués et hachée aussi fin que possible. En chauffant ce liquide, l'albumine se coagule sans que sa couleur change; ce n'est que par l'ébullition que la matière colorante se trouve détruite. Le liquide filtré rougit fortement le tournesol; on le sature par un excès de baryte caustique employée en solution concentrée, on sépare le précipité de phosphate de baryte et de magnésie; on se débarrasse de l'excès de baryte en faisant arriver dans la liqueur un courant d'acide carbonique, on filtre et l'on fait évaporer le liquide clair dans des capsules à fond plat, soit au bain-marie, soit au bain de sable. Quand le liquide est réduit au vingtième de son volume, on l'abandonne à un refroidissement très-lent. Bientôt alors le liquide se remplit de petites aiguilles incolores de créatine.

Lorsqu'on veut extraire la créatine de la chair de poisson, il est nécessaire d'apporter quelques modifications au procédé précédent, en raison de la consistance gélatineuse que prend l'eau par sa digestion avec cette chair.

La quantité de créatine contenue dans les diverses espèces de viandes est très-variable; ainsi la chair de poule est celle qui paraît en contenir le plus; viennent ensuite le cheval, le renard, le chevreuil, le cerf, le lièvre, le bœuf, le mouton, le porc, le veau et le poisson. C'est surtout le cœur qui fournit à poids égal la plus forte proportion de créatine.

Le tableau suivant, tiré des Mémoires de MM. Liebig et Gregory, vous donnera du reste une idée de ces proportions.

	PROPORTION DE CRÉATINE pour 100 parties.	
	LIEBIG.	GREGORY.
Poulet. . . . .	3,20	3,21 2,9
Cœur de bœuf. . . . .	"	1,375 1,418
Morue. . . . .	"	0,935 "
Pigeon. . . . .	"	0,825 "
Cheval. . . . .	0,72	" "
Bœuf. . . . .	0,691	" "
Raie . . . . .	"	0,607 "

§ 4179. A l'état de pureté, la créatine est incolore, insipide, neutre aux réactifs colorés. Elle cristallise en prismes parfaitement limpides; les cristaux possèdent une densité de 1,34 à 1,35.

Elle exige 74 parties d'eau pour se dissoudre à la température ordinaire; elle est très-soluble, au contraire, dans l'eau bouillante, qui la laisse déposer par le refroidissement sous la forme de fines aiguilles. Peu soluble dans l'alcool absolu, elle est insoluble dans l'éther.

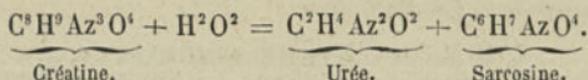
Maintenue à 100 degrés, elle perd 12,7 pour 100 d'eau; chauffée plus fortement, elle fond et se décompose ensuite en donnant naissance à des produits ammoniacaux.

Par une ébullition très-prolongée de sa solution saturée, la créatine se convertit partiellement en créatinine. Distillée sur de la chaux sodée, elle dégage de la méthylamine.

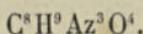
Les acides étendus n'exercent aucune action sur la créatine; mais en présence des acides concentrés, tels que l'acide sulfurique, cette substance se transforme en *créatinine*, avec élimination de 1 molécule d'eau: c'est ce qu'exprime l'équation



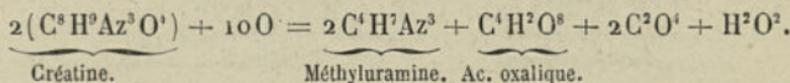
Une ébullition prolongée dans l'eau de baryte dédouble la créatine en urée et en sarcosine, ainsi que l'exprime l'équation



La composition de la créatine est représentée par la formule

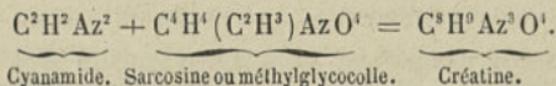


§ 1180. Le peroxyde de plomb n'exerce aucune action sur une dissolution de créatine même à la température de l'ébullition. Il n'en est pas de même, suivant M. Dessaignes, de l'oxyde rouge de mercure. Lorsqu'on fait bouillir une solution de créatine avec cet oxyde, il se réduit bientôt, et l'on obtient un alcali particulier auquel ce chimiste a donné le nom de *méthyluramine*, parce qu'on peut représenter sa composition par les éléments de la méthylamine et de l'acide oxalique avec soustraction d'eau. La formation de cette substance, qui est l'homologue immédiatement supérieur de la guanidine, peut s'exprimer au moyen de l'équation



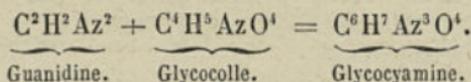
La méthyluramine (*méthylguanidine*) est une substance très-caustique qui chasse à froid l'ammoniaque de ses sels. Elle forme avec les acides des sels qui cristallisent avec facilité. Le chloroplatinate se dépose par l'évaporation de sa dissolution aqueuse sous la forme de magnifiques rhomboèdres orangés.

§ 1181. En se basant sur le dédoublement de la créatine en urée et en sarcosine (méthylglycocolle) au contact de l'eau de baryte, par suite de la fixation d'une molécule d'eau, M. Strecker a été conduit à considérer cette substance comme une combinaison de cyanamide et de méthylglycocolle, et par suite en a réalisé la synthèse. En effet, on a



Guidé par ces vues, M. Strecker a, d'autre part, combiné le gly-

cocolle lui-même à la cyanamide, et par suite obtenu l'homologue immédiatement inférieur de la créatine, auquel il a donné le nom de *glycoeyamine*. En effet, on a

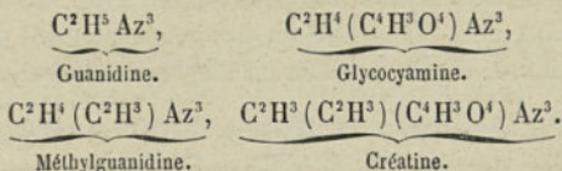


En combinant la cyanamide à l'*éthyl*, au *propyl*, au *butylglycocolle*, on obtiendrait la série des homologues supérieurs de la créatine.

§ 1182. On pourrait encore considérer la glycoeyamine et la créatine comme des dérivés de la guanidine et de la méthylguanidine par la substitution du résidu de l'acide acétique



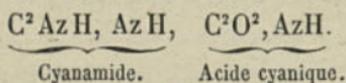
à 1 molécule d'hydrogène dans le premier et le second de ces composés; on aurait ainsi



M. Kolbe et plus récemment M. Baumann ont combattu cette manière de voir par des arguments qui ne me semblent pas fondés.

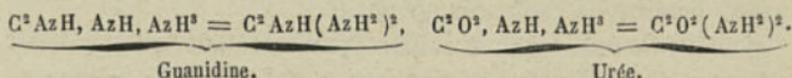
Les relations suivantes, établies par M. Grimaux, paraissent apporter des preuves irrécusables en faveur de l'opinion qui fait de la créatine une guanidine substituée.

En effet, entre la cyanamide et ses dérivés, d'une part, et, d'autre part, entre l'acide cyanique et ses dérivés, on observe le parallélisme le plus complet. La cyanamide peut être considérée comme de l'acide cyanique dont les deux équivalents d'oxygène ont été remplacés par l'imidogène Az H,

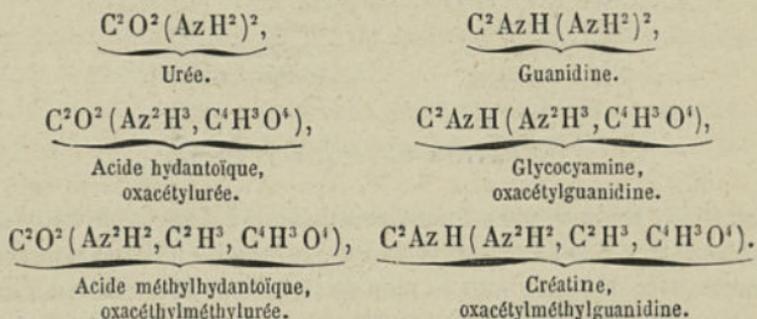


Tous deux se comportent de la même manière avec les réactifs et donnent naissance à de nouveaux composés qui présentent les mêmes relations que leurs générateurs.

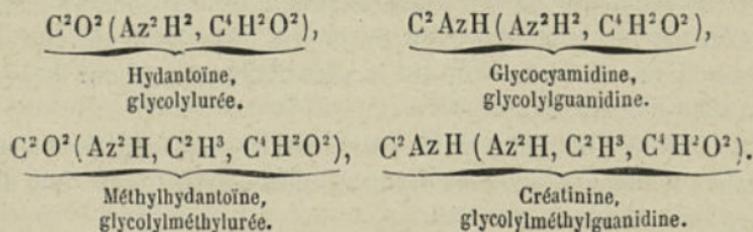
La cyanamide engendre la guanidine par fixation d'ammoniaque ; l'acide cyanique, en s'unissant à l'ammoniaque, fournit de l'urée



Avec les acides amidés la réaction est du même ordre ; ainsi le glyocolle forme, en s'unissant à la cyanamide, de la glyco-cyamine, tandis que l'acide cyanique en s'y combinant engendre de l'acide hydantoïque. La sarcosine fournit de la créatine en s'unissant à la cyanamide, tandis qu'elle donne naissance à de l'acide méthylhydantoïque en se combinant à l'acide cyanique. Il existe, comme on voit, entre ces corps la plus parfaite analogie de formation, et par suite la glyco-cyamine et la créatine ont une constitution semblable à celle des urées substituées, acides hydantoïque et méthylhydantoïque

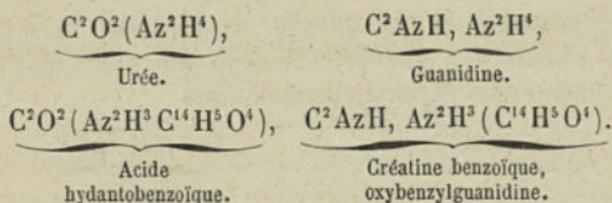


Quant à la glyco-cyamidine et à la créatinine, qui en diffèrent par la perte d'une molécule d'eau, ils présentent une constitution analogue à celle de l'hydantoïne et de la méthylhydantoïne, qu'on peut représenter à l'aide des formules parallèles



Il existe donc à côté des urées substituées une série de composés analogues constituant les guanidines substituées. Ces rapprochements fort ingénieux font prévoir la réalisation d'un grand nombre de composés nouveaux.

§ 1183. De même que la substitution du résidu de l'acide benzoïque et de ses divers homologues à 1 molécule d'hydrogène de l'urée donne naissance aux différents acides hydantoïques de la série aromatique, de même aussi la substitution de ces résidus à 1 molécule d'hydrogène de la guanidine devra fournir les diverses créatines aromatiques. C'est ce qu'expriment les deux équations suivantes, qui sont parallèles à celles que nous avons formulées plus haut pour expliquer la formation de l'acide hydantoïque et de la glycoxyamine



CRÉATININE. (Éq. = 113.)

§ 1184. Nous avons vu précédemment que, lorsqu'on traite la créatine par l'acide sulfurique, il y a production d'une matière particulière désignée sous le nom de *créatinine*, avec élimination de 1 molécule d'eau. Celle-ci s'obtient plus commodément en faisant bouillir la créatine avec de l'acide chlorhydrique concentré : il se produit du chlorhydrate de créatinine, qu'on décompose par un excès d'oxyde de plomb hydraté ; on l'obtiendrait également en décomposant le sulfate par le carbonate de baryte.

Cette substance se rencontre en quantité très-minime dans l'urine de l'homme, du veau, du cheval et de quelques autres mammifères. Celle de veau est la plus avantageuse pour la préparation de cette substance.

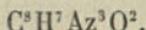
§ 1185. A l'état de pureté, la créatinine se présente sous la forme de cristaux qui sont beaucoup plus solubles dans l'eau et dans l'alcool que la créatine.

Cette substance précipite le sublimé corrosif en flocons blancs qui se transforment au bout de quelques instants en aiguilles incolores.

Elle donne avec le chlorure de zinc un précipité grenu, formé d'aiguilles groupées concentriquement, ainsi qu'il est facile de le reconnaître lorsqu'on l'examine à la loupe. Ce dernier s'obtient facilement en mélangeant deux solutions alcooliques de chlorure de zinc et de créatinine. Le chlorure de cadmium forme également avec la créatinine une combinaison cristallisée qui est plus soluble dans l'eau que le composé zincique.

Une dissolution d'azotate d'argent de concentration moyenne, à laquelle on ajoute une dissolution de créatinine, se prend en une bouillie d'aiguilles blanches composée de nitrate de créatinine et d'argent.

La composition de la créatinine est exprimée par la formule



§ 1186. Cette substance forme avec les acides des sels bien définis et parfaitement cristallisés.

L'iodhydrate cristallise en gros prismes incolores et transparents par une évaporation lente ; ils sont très-solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le chloroplatinate s'obtient en cristaux assez volumineux, d'un jaune orangé, qui se dissolvent assez facilement dans l'eau et qui sont moins solubles dans l'alcool.

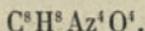
Le sulfate se dissout facilement dans l'alcool bouillant, la dissolution se trouble par le refroidissement et dépose des tables carrées.

La créatinine déplace l'ammoniaque de ses combinaisons salines et forme avec les sels de cuivre des composés bleus qui cristallisent très-bien. Elle forme dans la dissolution du sublimé corrosif un précipité blanc cailleboté qui se change en quelques minutes en aiguilles incolores.

Dans certaines circonstances, qu'on n'a pas pu préciser encore bien nettement, la créatinine paraît régénérer la créatine.

Je vous ai fait voir plus haut que la créatinine pouvait être considérée comme la *glycolylméthylguanidine*.

§ 1187. D'après M. Dessaignes, l'acide azoteux, en réagissant sur une solution aqueuse de créatinine, donnerait naissance à une base nouvelle dont l'étude a été reprise par M. Marcker, qui lui assigne la formule



Il a constaté de plus qu'il se formait en même temps une seconde base douée d'une composition identique.

Ces deux composés isomères forment avec les acides des combinaisons définies qui cristallisent très-bien. Nous nous bornons à signaler la formation de ces deux substances.

SARCOSINE. (Éq. = 89.)

§ 1188. Ce produit prend naissance lorsqu'on fait bouillir une dissolution de créatine avec un grand excès de baryte caustique; de l'ammoniaque se dégage en abondance et bientôt la liqueur se trouble. En renouvelant de temps en temps les additions d'hydrate de baryte et d'eau et continuant l'action jusqu'à cessation de toute odeur ammoniacale, on obtient par la filtration un liquide limpide retenant en dissolution la sarcosine et l'excès de baryte. Le dépôt qui reste sur le filtre est du carbonate de baryte. Pour débarrasser la sarcosine de la baryte caustique, on fait passer à travers la dissolution un courant d'acide carbonique, et l'on porte à l'ébullition. La solution filtrée donne par l'évaporation un sirop qui ne tarde pas à se prendre en feuillets incolores et transparents.

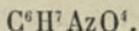
On purifie cette matière en la transformant en une dissolution concentrée de sulfate qu'on maintient acide à dessein; de l'alcool ajouté au liquide sirupeux sépare le sulfate sous la forme d'une poudre blanche cristalline qu'on lave à l'alcool froid. Ce sulfate, dissous dans l'eau, est chauffé avec du carbonate de baryte en poudre fine jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'effervescence et jusqu'à ce que la réaction acide de la liqueur ait entièrement disparu. Celle-ci renferme alors l'alcaloïde qui, par l'évaporation, se sépare sous la forme de cristaux parfaitement définis.

Ces cristaux appartiennent au système rhombique; ils sont

incolores, transparents et assez gros ; ils sont très-solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et insolubles dans l'éther. Ils fondent un peu au-dessus de 100 degrés et se volatilisent sans résidu.

La sarcosine est isomère de la lactamide et de l'uréthane ; son insolubilité dans l'alcool et dans l'éther la distingue de ces deux substances. Elle est également isomère de l'alanine. Elle forme avec les acides sulfurique, azotique, chlorhydrique, etc., des sels définis et cristallisables.

La composition de la sarcosine est exprimée par la formule



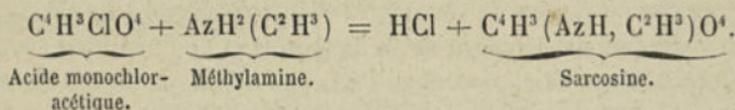
Outre la sarcosine et l'urée qui prennent naissance par le doublement de la créatine, on observe la formation d'une substance qui cristallise en longs prismes et présente une légère réaction acide. M. Liebig, qui n'a pu se procurer une quantité suffisante de ces cristaux pour pouvoir les soumettre à l'analyse, pense que ce pourrait bien être de l'uréthane.

§ 1189. En se fondant sur la synthèse du glyocolle, opérée par l'action réciproque de l'ammoniaque et de l'acide monochloracétique, M. Vohlard a réalisé la synthèse de la sarcosine en substituant la méthylamine à l'ammoniaque.

A cet effet on chauffe, entre 120 et 130 degrés, un mélange de méthylamine et d'éther monochloracétique ; il se forme alors tout à la fois des chlorhydrates de méthylamine et de sarcosine. Après avoir séparé la méthylamine libre par la distillation, on fait bouillir le liquide restant avec de l'eau de baryte, tant que l'odeur de cet alcali se manifeste. On sépare alors la baryte par l'acide sulfurique, on filtre et l'on évapore au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse. Abandonné au repos, ce sirop, qui est de couleur brunâtre, se prend en une masse de cristaux qu'on purifie par de nouvelles cristallisations. C'est le chlorhydrate de sarcosine.

La dissolution de ce sel étant traitée par le carbonate d'argent donne un dépôt de chlorure qu'on sépare au moyen du filtre. La liqueur claire fournit par l'évaporation de beaux cristaux de sarcosine, qui se séparent sous la forme de cristaux rhomboïdaux incolores et transparents.

La formation de la sarcosine dans ces circonstances s'explique au moyen de l'équation



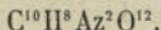
ACIDE INOSIQUE. (Éq. = 192.)

§ 1190. Cet acide se rencontre dans les eaux mères de l'extrait de viande d'où la créatine s'est déposée. Il présente une réaction fort acide et possède une saveur agréable qui rappelle celle du bouillon. Évaporé en consistance de sirop, il ne fournit pas de cristaux, même lorsqu'on l'abandonne pendant plusieurs semaines à l'étuve. Traité par l'alcool, ce sirop se transforme en une matière pulvérulente, dure, à peine soluble dans ce véhicule. Il est insoluble dans l'éther.

L'acide inosique ne forme aucun précipité dans les eaux de chaux et de baryte; mais par l'évaporation on voit s'y former des paillettes nacrées d'inosate de baryte ou de chaux. Il trouble les sels de cuivre, dans lesquels il forme un précipité bleu verdâtre, insoluble dans l'eau bouillante ainsi que dans l'acide acétique, mais fort soluble dans l'ammoniaque. Il précipite les sels d'argent en blanc; le précipité gélatineux présente l'aspect de l'alumine.

Les inosates, chauffés sur une lame de platine, se décomposent en répandant une odeur de viande rôtie.

La composition de l'acide inosique est représentée par la formule



## ADDITIONS ET CORRECTIONS.

---

Page 29, dans la dioléine, substituer à la formule  $C^{24}H^{74}O^{12}$  la formule  $C^{24}H^{72}O^{10}$ .

Page 36, équation 3, à la place de  $C^{24}H^{26}O^{11}$ , lire  $C^{24}H^{26}O^{10}$ .

Page 55, pyrogallol tribromé, à la place de  $C^{12}H^8Br^3O^6$ , écrire  $C^{12}H^8Br^3O^6$ .

Page 57, équation 2, pour la formule du morin, au lieu de  $C^{12}H^{10}O^{10}$ , écrire  $C^{24}H^{10}O^{10}$ .

Page 129, ligne 21, au lieu de *sulfocyle*, lire *sulfuryle*.

Page 133, dernière ligne, au lieu de  $AsM^4O$ , écrire  $AsMe^4O$ .

Page 144, dans l'équation qui termine la page, à la place de  $Al^2(C^4H^4)^2$ , mettre la formule  $Al^2(C^4H^5)^2$ .

Page 145, ligne 20, pour la composition de l'aluminium éthyle, substituer à la formule  $Al^2(C^2H^2)^2$  la formule  $Al^2(C^4H^5)^2$ .

Page 155, pour le chlorure de distannéthyle, écrire  $Sn^2E^3Cl^2$  à la place de  $Sn^2E^3Cl^2$ .

Page 159, ligne 14, à la place de  $HZn^2Cl^2$ , écrire simplement  $Zn^2Cl^2$ .

Page 164, ligne 5, à la place d'alumine, lire aluminium.

Page 175, équation 2, à la place de  $As(C^2H^2)I$ , écrire  $As(C^2H^3)^4I$ .

Page 182, ligne 10, et c'est par cette raison que nous l'étudierons à côté de celle des bases éthylazotées, supprimer de celle.

Page 184, 3<sup>e</sup> formule, à la place de  $S^2R^2Br^2$ , écrire  $S^2R^2Br^2$ .

Page 184, 5<sup>e</sup> formule, à la place de  $S^2(C^4H^5)I^2$ , écrire  $S^2(C^4H^5)^3I$ .

Page 224, ligne 22, au lieu de engendrent sans nul doute, lire engendreraient.

Page 237, ligne 24, au lieu de sa composition est exprimée par la formule, mettre la composition de l'amylamine est exprimée, etc.

Page 249, 1<sup>re</sup> formule,

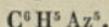
au lieu de  $Az^3 \begin{cases} (C^{12}H^4)'' \\ (C^{14}H^6)'' \\ H^2 \end{cases}$ , écrire  $Az^3 \begin{cases} (C^{12}H^4)'' \\ (C^{14}H^6)'' \\ H^2 \end{cases}$ .

Page 265, équation 3, remplacer la formule  $H^{30}H^{12}Az^2O^6$  de la furfuramide par la formule  $C^{30}H^{12}Az^2O^6$ .

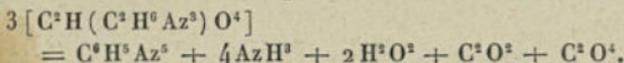
Page 273, pour la triéthylène diamine, remplacer la formule  $C^{12}H^{12}Az$  par  $C^{12}H^{12}Az^2$ .

Page 276, ajouter à la suite de la guanidine la note suivante, qui résume les recherches toutes récentes de M. Nencki :

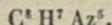
Lorsqu'on chauffe au bain de sable vers 200 degrés du formiate de guanidine, ce sel se dédouble en fournissant une nouvelle base désignée par ce chimiste sous le nom de *formoguanamine*. La composition de cette dernière est représentée par la formule



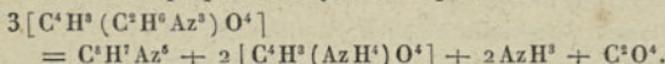
L'équation suivante rend compte de sa formation :



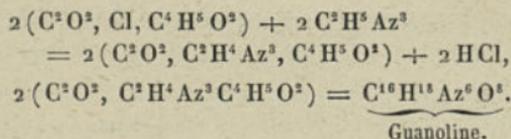
L'acétate de guanidine se comporte de la même manière. Maintenu pendant quelque temps à la température de 200 à 220 degrés, il fournit, en effet, une base homologue de la précédente, l'*acétoguanamine*, dont la composition est représentée par la formule



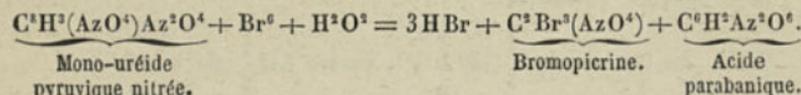
Sa formation s'explique au moyen de l'équation



D'après le même auteur, l'éther chloroxycarbonique, en réagissant sur la guanidine, donnerait naissance à une nouvelle base, la *guanoline*, dont la génération s'expliquerait au moyen de l'équation



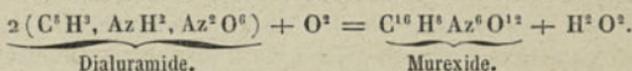
Page 325, à l'occasion du pyvurile, je résumerai très-brièvement la suite des recherches de M. Grimaux sur ce composé. Fait-on agir sur ce produit les acides chlorhydrique ou azotique, on le dédouble en *mono-uréide pyruvique* ou *mono-uréide pyruvique nitrée*, avec séparation d'urée. Chauffe-t-on la mono-uréide nitrée avec de l'eau et du brome, elle se dédouble en bromopicrine et acide parabanique, ainsi que l'exprime l'équation



En faisant agir l'acide pyruvique en excès sur l'urée, M. Grimaux a obtenu les uréides pyruviques suivants, savoir :

La triuréide dipyruvique.....	$C^{18}H^{12}Az^6O^{10}$ ,
La tétra-uréide dipyruvique.....	$C^{26}H^{16}Az^8O^{14}$ ,
La triuréide tétrapyruvique.....	$C^{30}H^{14}Az^6O^{14}$ .

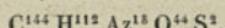
Page 335, écrire l'équation 1<sup>re</sup> de la manière suivante :



Page 348, ligne 12, à la place de *cellulose nitrique*, lire : *Cellulose trinitrique*.

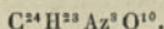
Page 436, à l'occasion de l'albumine, ajouter le paragraphe suivant, qui résume les recherches très-importantes et toutes récentes de M. Schützenberger sur cette substance.

D'après ce savant, la formule qui représenterait le mieux les résultats des nombreuses analyses de l'albumine serait



Lorsqu'on fait bouillir de l'albumine coagulée pendant plusieurs heures avec de l'eau tenant en dissolution un poids d'hydrate de baryte double du sien, de l'ammoniaque se dégage et du carbonate de baryte se précipite. Le dégagement d'ammoniaque, abondant au début, se ralentit progressivement et finit par cesser presque entièrement. Les proportions d'acide carbonique et d'ammoniaque formées correspondant à la décomposition de l'urée, M. Schützenberger en conclut que la molécule d'albumine contient de l'urée dans un état particulier de combinaison et pourrait être considérée comme une uréide très-complexe. De l'action réciproque de l'albumine et de la baryte il naît un grand nombre de produits qu'on peut séparer par des cristallisations fractionnées, après avoir précipité l'excès de baryte par l'acide carbonique et décomposé les sels par l'acide sulfurique.

M. Schützenberger a constaté dans cette réaction la formation de la *tyrosine*, de l'acide *amido-céphanthylrique*, de la *leucine*, de la *butalamine*, de l'acide *amidobutyrique*, et d'une substance sucrée dont les nombreuses analyses peuvent se traduire par la formule

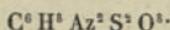


M. Schützenberger a de plus observé que, par une ébullition d'environ deux heures avec de l'acide sulfurique affaibli, l'albumine se scindait en deux portions à peu près égales, l'une soluble, l'autre insoluble.

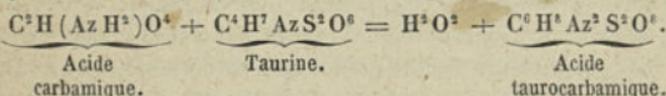
La première n'offre plus les réactions colorées caractéristiques des matières albuminoïdes que la seconde présente de la manière la plus nette. Toutes deux engendrent, par ébullition avec l'eau de baryte, les mêmes dérivés (dont nous avons signalé précédemment la formation), à cette exception toutefois que la partie soluble ne donne pas de tyrosine, tandis que la partie insoluble en fournit.

En résumé, l'albumine se dédoublerait, au contact de l'hydrate de baryte et par fixation des éléments de l'eau, en une série d'acides amidés se rattachant à la série grasse, ainsi qu'en des composés analogues dérivés d'acides plus riches en oxygène et plus pauvres en hydrogène.

Page 456, ajouter, en terminant l'histoire de la taurine, la note suivante : Cette substance, d'après M. Salkowski, se transformerait, au sein de l'organisme, en un acide amidé, *l'acide taurocarbamique*, qui serait évacué par les urines. On l'en sépare à l'aide de traitements dont la description ne saurait trouver ici sa place, sous la forme de tables quadrangulaires brillantes, très-solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et insolubles dans l'éther. Sa composition est exprimée par la formule



Sa génération s'explique au moyen de l'équation



Bouilli avec de l'eau de baryte, il se dédouble en acide carbonique, ammoniacque et taurine. M. Salkowski en a réalisé postérieurement la synthèse, soit en fondant la taurine avec de l'urée, soit en abandonnant à lui-même, au contact de l'air humide, à une douce chaleur, un mélange intime de taurine et de cyanate de potasse. Cette dernière synthèse est analogue à celle des divers acides hydantoïques, dont on réalise la formation, ainsi que je vous l'ai fait voir § 528, par l'action réciproque du cyanate de potasse et des glycocoles correspondants.

