

TRAITÉ
DE CHIMIE
GÉNÉRALE, ANALYTIQUE
INDUSTRIELLE ET AGRICOLE

TRAITÉ DE CHIMIE

GÉNÉRALE, ANALYTIQUE

INDUSTRIELLE ET AGRICOLE

PAR

J. PELOUZE

Membre de l'Institut,
président de la Commission
des monnaies.

E. FREMY

Membre de l'Institut,
professeur de chimie à l'École polytechnique
et au Muséum d'histoire naturelle.

TROISIÈME ÉDITION ENTIÈREMENT REFONDUE

AVEC FIGURES DANS LE TEXTE

TOME CINQUIÈME

PREMIER FASCICULE

CHIMIE ORGANIQUE

V

Pages 1 à 560

PARIS

VICTOR MASSON ET FILS

PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE

1863

TRAITÉ

DE

CHIMIE GÉNÉRALE

CHIMIE ORGANIQUE

MATIÈRES SUCRÉES.

Les matières sucrées peuvent être divisées en trois classes, dont nous allons donner les principaux caractères :

1° La première classe renferme les sucres proprement dits, qui jouissent de la propriété de se dédoubler *facilement* en acide carbonique et en alcool sous l'influence de la levûre de bière. Ces corps renferment l'oxygène et l'hydrogène dans les proportions convenables pour former de l'eau. Dans ce groupe viennent se ranger le sucre de canne et ses différents isomères, le glucose et ses diverses variétés, le lévulose ou sucre incristallisable, le lactose, etc., etc.

2° La deuxième classe comprend des substances qui présentent la même composition que les sucres proprement dits, mais qui n'éprouvent pas *immédiatement* la fermentation alcoolique au contact de la levûre de bière. Ces substances se distinguent en outre des sucres par une stabilité moins grande : elles se détruisent complètement entre 150° et 200°. Ce groupe renferme la sorbine, l'eucalyne, etc.

3° La troisième classe comprend des corps sucrés qui ne fermentent pas sous l'influence de la levûre de bière, qui possèdent une certaine volatilité, et qui résistent sans se détruire à l'action d'une température de 200° à 250°. Ces substances ne sont plus représentées par du carbone et de l'eau : elles contiennent un excès d'hydrogène. Aussi peut-on les désigner sous le nom de *matières sucrées surhydrogénées*. Nous signalerons dans ce groupe la glycérine, la mannite, la dulcité, la pinite, la quercité, la mélampyrite, l'érythrite, etc.

Nous placerons à la suite des sucres certains produits qui se dédoublent en glucose et en principes nouveaux, sous l'influence des ferments et par l'action des réactifs tels que l'eau, les acides, les bases alcalines.

PREMIÈRE CLASSE.

SUCRE DE CANNE. $C^{12}H^{11}O^{11}$.

C ¹²	900,00	42,10
H ¹¹	137,50	6,43
O ¹¹	1100,00	51,47
	<u>2137,50</u>		<u>100,00</u>

Le sucre de canne est abondamment répandu dans le règne végétal. Il existe notamment dans la canne à sucre, la betterave, la sève de l'érable, la sève des palmiers, la citrouille, la tige de maïs, le sorgho, la châtaigne, le marron d'Inde, le navet, la carotte, le coco, l'ananas, et dans un grand nombre de fruits des tropiques. C'est le sucre de canne qui constitue originairement la matière sucrée des fruits acides. (BUIGNET.)

La composition du sucre de canne a été déterminée avec exactitude par Gay-Lussac et Thenard. En rapprochant la formule du sucre de canne $C^{12}H^{11}O^{11}$ de celle du glucose cristallisé $C^{12}H^{14}O^{14}$, on voit que ces deux corps ne diffèrent l'un de l'autre que par 3 équivalents d'eau : quelle que soit cette différence, on a essayé vainement jusqu'ici de transformer le glucose en sucre de canne.

PROPRIÉTÉS. — Le sucre de canne cristallise en prismes rhomboïdaux obliques hémédriques. Sa densité est égale à 1,6. Le sucre devient phosphorescent par le choc ; quand on le frotte pendant longtemps avec un corps dur, il prend une saveur désagréable. Il entre en fusion vers 160°. Au-dessus de cette température, il subit différentes modifications de plus en plus profondes que nous étudierons plus loin. Il est soluble dans le tiers de son poids d'eau froide et en toutes proportions dans l'eau bouillante. L'alcool faible le dissout facilement, mais il est à peine soluble dans l'alcool anhydre. Il est insoluble dans l'éther. Le sucre de canne n'est précipité de sa dissolution aqueuse ni par l'acétate ni par le sous-acétate de plomb ; on profite, dans l'analyse, de cette propriété pour le séparer de différents corps organiques qui sont précipités par ces réactifs.

La dissolution du sucre de canne n'est pas colorée par les alcalis ; elle ne réduit pas le tartrate double de cuivre et de potasse. Ces deux caractères permettent de distinguer le sucre de canne du glucose. Mais si l'on traite la dissolution de sucre par un acide à 100°, ce corps se change en sucre interverti, et acquiert alors la propriété de réduire le réactif cuivrique.

Quand on évapore rapidement une dissolution concentrée de sucre de

canne, on obtient un liquide épais qui se prend en masse lorsqu'on le coule sur un corps froid, et porte le nom de *sucré d'orge*. Ce sucre est transparent et amorphe, mais lorsqu'on le conserve pendant quelque temps à l'air, ou dans des flacons hermétiquement bouchés, il devient opaque et cristallin, et repasse à l'état de sucre ordinaire. On retarde cette cristallisation par l'addition d'une petite quantité de vinaigre. On peut donc comparer le sucre de canne au soufre qui, refroidi brusquement après avoir été porté à la température de 160°, reste mou pendant quelque temps et revient ensuite à son premier état.

On admet que le sucre d'orge et le sucre de canne ont la même composition.

La dissolution de sucre de canne dévie à droite le plan de polarisation, et son pouvoir rotatoire, rapporté à la teinte de passage et à la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$, est égal à + 73°,8. Ce pouvoir rotatoire ne paraît pas varier sensiblement avec la température et la durée de la dissolution.

Sous l'influence des acides minéraux étendus à 100°, le pouvoir rotatoire change presque immédiatement et devient lévogyre : il est alors exprimé par — 26°,0 à la température de + 15°. Le sucre prend alors le nom de *sucré interverti*. L'influence des acides ne paraît pas être la seule sous laquelle le sucre de canne se transforme en sucre interverti. L'eau même suffit à 100° pour opérer cette transformation (BIOT, DUBRUNFAUT, BERTHELOT). L'action prolongée de la chaleur s'exerçant à une température de 180°, paraît faire subir au sucre la même transformation. Les ferments produisent aussi ce changement. (MITSCHERLICH, DUBRUNFAUT.)

A l'époque de la maturité, la matière sucrée des fruits acides se compose, soit de sucre interverti, soit de proportions variables de sucre de canne et de sucre interverti. (BUIGNET.)

L'eau froide ne paraît exercer aucune action sur le sucre. En effet, il résulte d'un travail de M. Bechamp : 1° que l'eau froide ne fait pas varier le pouvoir rotatoire du sucre de canne, c'est-à-dire ne le transforme pas en sucre lévogyre ; 2° que l'eau froide n'agit sur le sucre de canne que lorsqu'il peut se développer des moisissures ; en d'autres termes, la transformation est due à une véritable fermentation et au développement d'un acide consécutivement à la naissance du ferment ; 3° que l'influence des dissolutions salines est variable, non-seulement suivant le genre et l'espèce du sel, mais encore suivant l'état de saturation et de neutralité de ce sel ; 4° que les sels qui préviennent la transformation glucosique du sucre de canne sont généralement des sels réputés antiseptiques ; 5° dans tous les cas, une certaine température minimum est nécessaire pour que la transformation s'accomplisse.

Sous l'influence de la chaleur, l'eau exerce une action sur le sucre ; elle l'hydrate et le transforme en glucose. Ce fait est important à constater, car, dans la fabrication du sucre de canne, lorsque les sirops sont maintenus à une ébullition prolongée, ils doivent se transformer en grande partie en glucose. Des recherches récentes tendraient à faire

croire que la transformation en glucose ne s'opère pas directement, et que le sucre de canne se transforme d'abord en sucre interverti qui se dédouble lui-même en glucose et en lévulose ou sucre incristallisable ; mais comme la décomposition de ce dernier commence à s'effectuer, même à 100°, le résultat final de cette réaction serait du glucose.

On a reconnu aussi qu'une dissolution de sucre chauffée à l'abri de l'air se modifie ; son pouvoir rotatoire passe de droite à gauche, et la liqueur prend une coloration brune (M. SOUBEIRAN). Il y aurait encore ici inversion du sucre de canne.

Le chlore sec attaque le sucre à la température de 100° et le convertit, comme le glucose, en une matière brune soluble en partie dans l'eau.

Le même produit brun prend encore naissance lorsqu'on fait réagir les perchlorures métalliques sur le sucre. Cette réaction peut être utilisée dans les recherches de chimie analytique pour déceler la présence du sucre dans un liquide. On trempe pendant quelques minutes des bandelettes de mérinos blanc dans une dissolution de bichlorure d'étain, puis on les fait sécher au bain-marie. Ces bandelettes servent de papier réactif ; pour découvrir le sucre dans une liqueur, il suffit d'en verser une goutte sur une de ces bandelettes et de la chauffer légèrement. La présence du sucre est accusée par la production d'une tache noire. (M. MAUMENÉ.)

Lorsqu'on plonge un morceau de fer dans une dissolution de sucre de canne bien pur, et lorsqu'on place le tout dans un endroit un peu chaud où l'air ait un facile accès, on voit le métal se ronger dans la partie qui correspond à la surface du liquide, tandis que celle qui est complètement immergée reste inattaquable pendant un temps considérable. La solution contient alors du protoxyde de fer qui, en absorbant l'oxygène de l'air, passe à l'état de sesquioxyde et se dépose sous forme d'une poudre rouge. On pourrait croire que la matière organique agit seulement pour transporter l'oxygène sur le fer, ce qui expliquerait comment une petite quantité de sucre peut détruire une quantité considérable et indéfinie de fer. Mais lorsqu'on observe avec soin la nature de la dissolution, on reconnaît qu'il s'est formé un composé défini de sucre et de fer, dans lequel ce dernier est à l'état de protoxyde.

D'autres métaux, tels que le cuivre, le plomb, le zinc, l'étain, le mercure, mis en contact avec une dissolution de sucre, n'ont pas paru agir au même degré que le fer.

A l'état de protoxyde, le fer n'exerce au contraire aucune action sur la dissolution de sucre, et ne paraît pas s'y dissoudre. (GLADSTONE.)

L'action des acides sur le sucre de canne peut donner lieu à trois ordres de phénomènes principaux :

1° Les acides peuvent se combiner avec le sucre de canne.

Ainsi l'acide tartrique et les acides organiques volatils, tels que les acides acétique, butyrique, stéarique, se combinent entre 100° et 120° lorsqu'on les chauffe avec le sucre de canne. Nous devons cependant faire observer que les combinaisons qui se forment ainsi, présentent la

même composition que celles qui résultent de l'action des mêmes acides sur le glucose ; on peut donc croire que le sucre de canne se transforme préalablement en sucre interverti, et que les phénomènes qui prennent ici naissance appartiennent au deuxième ordre de réactions qui se produisent par l'action des acides sur le sucre de canne. (BERTHELOT.)

2° Les acides changent le sucre de canne en sucre interverti. Les acides minéraux étendus opèrent rapidement cette transformation à une température de 100°. Ce changement s'opère également à la température ordinaire, mais beaucoup plus lentement. Les acides faibles, solubles dans l'eau, produisent la même métamorphose ; mais leur action est beaucoup plus lente que celle des acides énergiques qui sont étendus d'eau. (BIOT, DUBRUNFAUT.)

On peut évaluer par comparaison le pouvoir d'inversion que les acides exercent sur le sucre de canne, et l'on est arrivé aux résultats suivants.

L'action que les acides exercent sur le tournesol et sur l'eau de baryte n'est nullement en rapport avec celle qu'ils produisent sur le sucre de canne. En prenant des quantités équivalentes de divers acides et les faisant agir sur une même quantité de sucre dans les mêmes conditions de concentration et de température, on obtient des proportions de sucre interverti qui diffèrent selon la nature des acides employés. L'acide sulfurique intervertit plus énergiquement que l'acide tartrique, celui-ci plus énergiquement que l'acide citrique ; l'acide acétique n'intervertit que dans une mesure très-faible et très-limitée.

L'action exercée par un même acide est excessivement variable, selon le degré de dilution qu'il présente. Une partie d'acide sulfurique au $\frac{1}{100}$ intervertit complètement à l'ébullition 10 parties de sucre de canne en poids, tandis qu'une partie du même acide étendu de 240 parties d'eau n'intervertit guère qu'une seule partie de sucre de canne dans les mêmes conditions. De même l'acide tartrique n'intervertit que le tiers de son poids de sucre quand il est étendu de 166 parties d'eau, tandis qu'il en intervertit une quantité douze fois plus considérable, quand il se trouve concentré au $\frac{1}{66}$. (BUGNET.)

3° Les acides peuvent détruire le sucre de canne avec formation d'acide glucique et de produits bruns.

Certains acides énergiques comme l'acide sulfurique peuvent même opérer les trois séries de modifications que nous venons d'indiquer.

Ainsi l'acide sulfurique concentré se combine avec le sucre et forme, si le mélange a été refroidi, un composé analogue à l'acide sulfoglucique. Dans le cas contraire, le mélange s'échauffe considérablement ; il se forme de l'acide sulfureux et de l'acide formique ; la masse s'épaissit et prend une coloration noire ; elle renferme une grande quantité d'acide ulmique.

L'acide sulfurique étendu réagit également sur le sucre à la température ordinaire ; au bout d'un certain temps, il est complètement transformé en glucose. A une température plus élevée, une certaine quantité

d'acide ulmique prend naissance, et il se produit de l'acide formique si la liqueur est exposée à l'air.

Le sucre, distillé avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, donne de l'acide formique; le résidu est brun.

A froid, l'acide phosphorique anhydre ne réagit pas sur le sucre; mais si le mélange est soumis à l'action de la chaleur, il brunit et dégage de l'acide formique, tandis que l'acide ulmique forme la plus grande partie du résidu.

L'acide azotique agit vivement sur le sucre; il se forme d'abord un acide déliquescents nommé *acide oxysaccharique*, et ensuite de l'acide oxalique.

Un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique concentrés réagit sur le sucre à une basse température; il ne se dégage pas de gaz, mais le sucre se transforme en une masse visqueuse, insoluble, qui devient cassante après avoir été lavée et desséchée à froid. Cette substance, à laquelle on a donné le nom de *sucre nitré*, est incolore, inodore et sans saveur; sous l'influence de la chaleur, elle se ramollit et peut même faire explosion; quand on laisse le sucre nitré au contact de l'eau, il finit par s'altérer, redevient mou et visqueux, et abandonne de l'acide azotique à l'eau qui le recouvre.

(M. SCHÖENBEIN.)

Le sucre se combine avec différentes bases.

Le *sucrate de potasse*, $\text{KO}, \text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{O}^{11}$, est obtenu en versant une dissolution concentrée de potasse dans une dissolution alcoolique de sucre. La liqueur laisse déposer une matière visqueuse que quelques broyages avec l'alcool rendent encore plus consistante. Cette combinaison est peu stable; l'acide carbonique contenu dans l'air suffit pour l'altérer; elle ne se dissout pas dans l'alcool pur; au contraire, l'alcool saturé de sucre ou l'eau ordinaire la dissolvent avec facilité.

Le *sucrate de soude*, $\text{NaO}, \text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{O}^{11}$, se prépare comme le sucrate de potasse, et possède les mêmes propriétés.

Le *sucrate de baryte* a pour formule $\text{BaO}, \text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{O}^{11}$. Il cristallise en lamelles nacrées, et se prépare directement en unissant le sucre à la baryte; il se dissout difficilement dans l'eau froide; il bleuit le papier de tournesol rougi et possède une saveur caustique; les acides les plus faibles décomposent ce sel avec une très-grande rapidité: aussi est-il nécessaire de le laver avec de l'eau distillée et bouillie, et de le dessécher à l'abri du contact de l'air.

Le *sucrate de chaux* est représenté par $\text{CaO}, \text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{O}^{11}$. On le prépare comme le composé barytique; il est moins soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide. Lorsqu'on porte à l'ébullition une dissolution de sucrate de chaux, elle se coagule comme l'albumine: le précipité se redissout à mesure que la liqueur se refroidit. M. Péligot, reprenant l'étude de ce curieux phénomène, a constaté que le saccharate de chaux qui se précipite ainsi par l'action de la chaleur n'a pas la composition ni les propriétés de celui ou de ceux qui existent en dissolution dans le liquide. Il est

parvenu à isoler facilement le premier de ces corps en le séparant, par filtration, de la liqueur maintenue bouillante. A l'état de pureté, ce saccharate, qui a pour formule $C^{12}H^{11}O^{11}.3CaO$, est presque insoluble, soit dans l'eau froide, soit dans l'eau bouillante. M. Péligot admet que le sucrate de chaux joue un rôle dans la défécation et qu'il facilite la séparation des corps étrangers qui se tiennent en suspension dans la liqueur. Lorsqu'on expose une solution de sucrate de chaux à une basse température, dans un air qui contient de l'acide carbonique, elle se décompose, et donne naissance à des cristaux de carbonate de chaux hydraté qui ont pour formule $CaO.CO^2.5HO$. (PELOUZE.)

Il résulte de nombreuses expériences que la quantité de chaux qui se dissout dans l'eau sucrée dépend de la densité de cette dissolution. A mesure que le dissolvant se trouve en moins grande quantité par rapport au corps dissous, la force de cohésion, qui retient la chaux à l'état solide, est vaincue par l'affinité qui tend à combiner le sucre avec une plus grande quantité de base, de telle sorte que la chaux dissoute augmente en même temps que la dissolution du liquide sucré.

Le tableau suivant indique d'une manière très-précise les rapports entre la composition et la densité du liquide sucré, sa densité après la saturation, et les quantités de chaux et de sucre que fournissent 100 parties de résidu desséché à 120°.

SUCRE DISSOUS dans 100 parties d'eau.	DENSITÉ du liquide sucré.	DENSITÉ du liquide sucré saturé de chaux.	100 PARTIES DE RÉSIDU desséché à 120° contiennent	
			Sucre.	Chaux.
40,0	1,122	1,179	79,0	21,0
37,5	1,116	1,175	79,2	20,8
35,0	1,110	1,166	79,5	20,5
32,5	1,103	1,159	79,7	20,3
30,0	1,096	1,148	79,9	20,1
27,5	1,089	1,139	80,1	19,9
25,0	1,082	1,128	80,2	19,8
22,5	1,075	1,116	80,7	19,3
20,0	1,060	1,104	81,2	18,8
17,5	1,068	1,092	81,3	18,7
15,0	1,052	1,080	81,5	18,5
12,5	1,044	1,067	81,7	18,3
10,0	1,036	1,053	81,9	18,1
7,5	1,027	1,040	83,1	16,9
5,0	1,018	1,026	84,7	15,3
2,5	1,009	1,014	86,2	13,8

(M. PÉLIGOT.)

En continuant ces expériences, on a trouvé que le rapport qui existe entre la chaux et le sucre continue à décroître, conformément à la

tendance générale qui vient d'être indiquée, puis il atteint un minimum, et croît dès lors indéfiniment avec la dilution de la liqueur. Ces résultats, faciles à prévoir, sont dus à l'action dissolvante de l'eau relativement à la chaux. En tenant compte de la solubilité de la chaux dans l'eau, on voit que le rapport qui existe entre la chaux et la matière sucrée tend à devenir constant. Cet état final de saturation ne se manifeste que pour les dissolutions suffisamment diluées; si elles sont concentrées, la quantité de chaux dissoute augmente avec la proportion même de cette matière.

La mannite et la glycérine se comportent avec la chaux comme le sucre de canne; mais elles ne présentent pas le phénomène du minimum.

Le tableau suivant indique le poids du sucre contenu dans une quantité connue d'eau, le poids de la chaux contenue dans cette dissolution saturée de chaux, le rapport entre la chaux et le sucre, et le même rapport en retranchant de la quantité de chaux trouvée le poids de cette base qu'un même volume d'eau pure aurait pu dissoudre.

POIDS du sucre contenu dans 100 centimètres cubes de la dissolution.	POIDS de la chaux contenue dans 100 centimètres cubes du liquide précédent saturé de chaux.	RAPPORT entre LA CHAUX ET LE SUCRE.		Le même rapport calculé en supposant que le poids d'eau employé dissout la même quantité de chaux que l'eau pure, et retranchant cette quantité.	
		Chaux.	Sucre.	Chaux.	Sucre.
4,850	1,031	17,5	82,5	15,4	84,6
2,401	0,484	16,8	83,2	12,3	87,7
2,000	0,433	17,8	82,2	12,5	87,5
1,660	0,364	18,0	82,0	11,5	88,5
1,386	0,326	19,0	81,0	11,4	88,6
1,200	0,316	20,8	79,2	12,2	87,8
1,058	0,281	21,0	79,0	11,2	88,8
0,960	0,264	21,6	78,4	10,8	89,2
0,400	0,194	32,7	67,3	10,3	89,7
0,191	0,172	47,4	52,6	11,2	88,8
0,096	0,154	61,6	38,4	»	»
0,000	0,148	»	»	»	»

(M. BERTHELOT.)

Les sucrates terreux peuvent se combiner avec les sucrates métalliques. Nous citerons, comme exemple de ces combinaisons, le *sucrate double de cuivre et de chaux*, dans lequel les propriétés du cuivre sont dissimulées, et qui, par l'ébullition dans l'eau, laisse déposer du protoxyde de cuivre. Pour obtenir ce sel, il faut ajouter de l'hydrate d'oxyde de cuivre à une dissolution de sucrate de chaux et de sucre. L'hydrate d'oxyde de cuivre se dissout en colorant la liqueur en bleu violacé; la liqueur, évaporée dans le vide, abandonne un sel bleu amorphe.

Le phosphate de chaux est soluble dans une dissolution de sucrate de chaux.

(M. BOBIERRE.)

Le *sucrate de plomb* peut se préparer directement en faisant dissoudre de l'oxyde de plomb hydraté dans du sucre. Ce composé se dépose par le refroidissement de la liqueur. On obtient encore le sucrate de plomb en versant dans du sucre de l'acétate de plomb ammoniacal. Ce sel a pour formule $(\text{PbO})^2, \text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}^{10}$. Desséché à 100° , il perd 1 équivalent d'eau et devient $(\text{PbO})^2, \text{C}^{12}\text{H}^9\text{O}^9$.

(M. PÉLIGOT.)

Le sucre se combine avec le sel marin et forme un composé qui a pour formule $\text{NaCl}, (\text{C}^{12}\text{H}^9\text{O}^9)^2, 3\text{HO}$. Cette combinaison, qui a été analysée par M. Péligot, est déliquescence et s'obtient en laissant évaporer spontanément une liqueur qui contient 1 partie de sel et 4 parties de sucre.

Bien que le sucre combiné avec le sel marin soit encore du sucre cristallisable, il n'en est pas moins perdu pour le fabricant, parce que le produit déliquescence qui résulte de leur combinaison passe dans les mélasses. La présence d'une faible quantité de sel peut entraîner une perte six à sept fois plus grande de sucre ; car le sucre produit avec le sel marin un composé dont le poids est six fois et demie plus grand que le poids du sel engagé dans la combinaison, et retient au moins la moitié de son poids d'eau saturée de sucre. Telle fut la cause principale des pertes considérables éprouvées dans une fabrique établie à Naples, sur le bord de la mer, où les betteraves cultivées dans des terrains salifères contenaient en abondance cette combinaison déliquescence dont on ne pouvait éliminer le sel économiquement.

(M. PAYEN.)

Le chlorure de potassium et le chlorhydrate d'ammoniaque se combinent avec le sucre. M. Barreswil a décrit une combinaison définie de sucre et de sulfate de cuivre.

Le sucre, exposé avec des chlorures terreux à une température de 100° , est transformé en glucose. Avec le chlorure de calcium, et surtout avec le chlorhydrate d'ammoniaque, l'action va rapidement jusqu'à brunir fortement le sucre. Ces réactions opérées en vases clos exigent une trace d'eau pour se développer.

Le sucre de canne réduit par l'ébullition tous les sels de cuivre ; l'acétate donne un dépôt cristallin de protoxyde de cuivre.

Le bichlorure de mercure est ramené à l'état de protochlorure. Les sels d'argent et d'or sont également réduits sous l'influence d'une dissolution bouillante de sucre de canne.

Le sucre de canne ne paraît pas fermenter immédiatement, ainsi que l'a reconnu M. Dubrunfaut ; mais, sous l'influence d'un ferment, il se transforme d'abord en sucre interverti, lequel est un mélange d'équivalents égaux de glucose et de lévulose : ce sont ces deux derniers qui, en présence du ferment, donnent naissance à de l'eau, à de l'acide carbonique et à de l'alcool. Le sucre, sous l'influence de ferments différents, peut éprouver quatre espèces de fermentation :

1° En présence de la levûre de bière, il se change en acide car-

bonique et en alcool; cette fermentation constitue la *fermentation alcoolique*.

2° Si l'on verse dans une dissolution de sucre une certaine quantité de levûre de bière que l'on a fait préalablement bouillir avec de l'eau, on produit, d'après les observations de M. Desfosses, une fermentation particulière que l'on a nommée *fermentation visqueuse*: le sucre se change alors en une substance neutre qui rend l'eau visqueuse et qui paraît être représentée dans sa composition par du charbon et de l'eau. La matière visqueuse est presque toujours accompagnée de mannite.

3° Un grand nombre de substances organiques azotées, telles que l'albumine, la fibrine, la caséine, qui ont éprouvé à l'air un commencement d'altération, peuvent faire subir au sucre de canne une modification isomérique et le changer en acide lactique : cette transformation constitue la *fermentation lactique*.

4° Le sucre, en présence des ferments altérés à l'air, éprouve la *fermentation butyrique*. (GELIS et PELOUZE.)

Le sucre pouvant, comme on le voit, éprouver des modifications très-différentes suivant l'état des ferments que l'on emploie, on comprend qu'il est difficile d'analyser, dans tous les cas, une liqueur sucrée en déterminant la quantité d'alcool qu'elle produit.

Le sucre solide est susceptible de subir une altération qui se présente tantôt sous la forme de stries rouges longitudinales, tantôt sous la forme de points grisâtres qui font que le sucre, au lieu de cet aspect lisse et brillant qu'il doit présenter, offre un aspect rugueux et gris qui le rend invendable. Ces points sont formés par de petites cavités qui servent d'appui à des cryptogames du genre *Glycyphila* : les points rouges sont formés par le *G. erythrospora*, et les gris par le *G. elæospora*. La propagation de ces cryptogames est due probablement à des sporules disséminées dans l'air, et qui, tombant en quantité impondérable sur la surface du sucre, s'y développent et s'y creusent des cavités en transformant par la végétation le sucre en eau et en acide carbonique.

(M. PAYEN.)

Sucre interverti. — Nous avons vu que, sous certaines influences, le sucre change de pouvoir rotatoire et se transforme ainsi en sucre interverti.

Le sucre interverti possède les propriétés générales des glucoses : il fermente facilement, s'altère à 100° par l'action des alcalis, et s'oxyde par l'action du tartrate cupro-potassique. Les acides étendus ne le modifient pas à + 100°. Son pouvoir rotatoire rapporté à la teinte de passage et à la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$ est égal à — 26, à la température de + 15°. Il diminue de 0,37 pour chaque degré thermométrique au-dessus de + 15°, et augmente de la même quantité pour chaque degré au-dessous.

Il ne paraît pas être un principe unique, mais il est probablement

formé de deux principes sucrés différents, mélangés ou combinés à équivalents égaux : ces deux principes sont le glucose ordinaire, dextrogyre et cristallisable, et le lévulose, lévogyre et incristallisable.

(DUBRUNFAUT, BERTHELOT, BUIGNET.)

Lorsqu'on abandonne, en effet, le sucre interverti à lui-même pendant plusieurs mois, il s'en sépare des cristaux mamelonnés qui ne sont autre chose que du glucose, et il reste un liquide brun, sirupeux, incapable de cristalliser, dans lequel il est facile de s'assurer de la présence du sucre incristallisable.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LE SUCRE.

Le sucre, chauffé brusquement à 220°, se décompose, dégage de l'eau, des hydrogènes carbonés, de l'acide carbonique, de l'acide acétique, des matières goudronneuses, etc., et laisse pour résidu un charbon poreux et brillant.

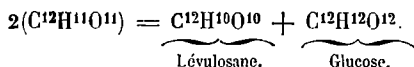
Lorsqu'on soumet, au contraire, le sucre à l'action d'une température convenablement ménagée, il entre en fusion vers 160°, et forme un liquide visqueux et incolore qui, par le refroidissement, se solidifie en une masse transparente, d'un aspect vitreux.

Lorsqu'on maintient pendant longtemps le sucre à son point de fusion, on obtient une modification du sucre de canne, qu'on nomme *sucré de sirop*. Cette modification est incristallisable et n'agit plus sur la lumière polarisée.

(M. VENZKE.)

Si l'on maintient pendant quelque temps le sucre fondu à une température de 180°, il se modifie profondément, devient incristallisable et présente l'apparence du sucre de fruit. Cependant ce n'est pas seulement du glucose. Le glucose ayant pour formule $C^{12}H^{12}O^{12}$, il est impossible de supposer la formation d'un corps de cette composition aux dépens du sucre de canne, $C^{12}H^{10}O^{11}$, dans des conditions où l'eau extérieure ne peut intervenir, sans admettre que l'eau nécessaire est empruntée au sucre lui-même et qu'il se forme en même temps un corps moins hydraté que lui. Il a été constaté en effet : 1° que, par la simple fusion, le sucre perd pour moitié la propriété de fermenter ; 2° qu'un poids donné de ce sucre ne réduit que la moitié de la quantité de liqueur de Frommherz qui serait modifiée par un poids égal de glucose ou de sucre interverti ; 3° que cependant les acides étendus modifient le sucre fondu, de telle sorte que, après leur action, il se comporte comme le glucose en présence des ferments et du réactif. En s'appuyant sur ces faits, on a trouvé que la fermentation sépare du sucre fondu une substance nouvelle moins hydratée que le sucre de canne ; cette substance a reçu le nom de *lévulosane* et correspond à la formule $C^{12}H^{10}O^{10}$. Sous l'influence de la chaleur, le sucre se dédouble ; une moitié perd de l'eau, mais cette eau, au lieu de se dégager,

se porte sur l'autre moitié du sucre et le change en glucose, ainsi que le représente l'équation suivante :



La lévulosane présente un pouvoir dextrogyre très-faible ; au contact des acides, elle acquiert un pouvoir lévogyre très-prononcé. Une dissolution de lévulosane évaporée a fourni un sirop qui, conservé pendant plus d'une année dans un lieu sec, n'a donné aucun signe de cristallisation. (M. GELIS.)

En élevant la température jusqu'à 215°, on enlève 2 équivalents d'eau au sucre, qui se convertit en une substance brune et amorphe nommée *caramel*.

Le caramel a pour composition $\text{C}^{12}\text{H}^9\text{O}^9$; il est déliquescent à l'air, très-soluble dans l'eau, insipide et infermentescible. Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il dégage de l'eau et se change en un produit noir ayant pour composition $\text{C}^{24}\text{H}^{14}\text{O}^{13}$, que l'on a nommé *caramélan*. (M. VOELCKEL.)

Le caramel est un acide faible ; il précipite l'eau de baryte et l'acétate de plomb ammoniacal.

Le *caramélate de baryte* est un précipité volumineux de couleur brune qui a pour formule $\text{BaO}, \text{C}^{12}\text{H}^8\text{O}^8$.

Le caramel soumis à la distillation donne les mêmes produits que le sucre. Dans la partie goudronneuse, il existe un principe amer, l'*assamare* (*assare*, griller ; *amarus*, amer), que l'on peut isoler de la manière suivante :

On sature exactement la partie aqueuse du goudron de sucre par le carbonate de soude, et après avoir évaporé la liqueur jusqu'à siccité, on reprend le résidu par l'alcool absolu et bouillant. On verse de l'éther dans la dissolution alcoolique jusqu'à ce qu'elle cesse de se troubler. Cette addition d'éther a pour but de précipiter une certaine quantité d'acétate de soude et une substance particulière de couleur brune, que l'alcool tient en dissolution. On décante ensuite la partie claire de la liqueur, puis on l'évapore au bain-marie jusqu'à siccité. Le résidu est traité par l'éther anhydre, qui dissout l'*assamare* et en sépare une matière étrangère. On soumet la dissolution étherée à la distillation ; on reprend le résidu par une petite quantité d'eau ; la liqueur est filtrée, puis évaporée dans le vide au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique concentré.

L'*assamare* présente l'aspect d'un liquide sirupeux, de couleur jaune rougeâtre ; sa composition correspond à la formule $\text{C}^{24}\text{H}^{13}\text{O}^{13}$; il est très-avide d'humidité et très-soluble dans l'eau. Lorsqu'on le chauffe légèrement, il devient plus fluide ; mais il reprend sa viscosité en se refroidis-

sant. Si l'on élève la température jusqu'à 120°, il brunit et commence à se décomposer.

L'acide chlorhydrique étendu et bouillant attaque l'assamare, dégage de l'acide formique, une huile odorante, et donne pour résidu un produit brun de nature ulmique.

La potasse dissout l'assamare en se colorant en brun ; si l'on fait bouillir la liqueur, il se produit de l'acide formique, tandis qu'il se dégage un composé volatil dont l'odeur rappelle celle du rhuin. Lorsqu'on ajoute un acide à une dissolution d'assamare dans la potasse, il se précipite une substance brune, qui paraît avoir pour formule $C^{12}H^{10}O^5$.

La dissolution aqueuse d'assamare est neutre aux papiers réactifs. Elle ne précipite pas l'acétate de plomb. Si on la rend ammoniacale, elle réduit à chaud l'azotate d'argent.

Le pain grillé doit son amertume à la présence de l'assamare.

(M. REICHENBACH.)

Certaines bières anglaises très-colorées, fabriquées avec du malt fortement torréfié qui contient de l'assamare, paraissent devoir aussi à cette dernière substance une partie de leur amertume. (MULDER.)

D'après des expériences récentes, l'assamare ne serait pas un principe unique, mais serait un mélange de plusieurs principes en proportions variables. (GÉLIS.)

Une étude plus complète de l'action de la chaleur sur le sucre a démontré que le caramel renferme trois substances qu'il a été possible d'isoler et d'analyser. Ces corps ont reçu le nom de *caramélane*, *caramélène*, *caraméline*. Ils sont remarquables, surtout les deux derniers, par une altérabilité assez grande ; aussi ne faut-il employer dans leur préparation que les dissolvants neutres.

La caramélane est brune, solide et cassante à la température ordinaire ; elle se ramollit et devient presque liquide vers 100° ; elle est inodore ; sa saveur est d'une amertume très-prononcée ; sa solubilité dans l'eau est très-grande, aussi cette matière est-elle déliquescente ; sa dissolution est d'un beau jaune doré. L'alcool à 84° en dissout une quantité notable ; elle est peu soluble dans l'alcool absolu et insoluble dans l'éther. La dissolution aqueuse de caramélane n'est point précipitée par les sels métalliques neutres ; elle réduit le réactif cupro-potassique et les dissolutions d'or et d'argent. L'acide azotique convertit la caramélane en acide oxalique. La caramélane correspond à la formule $C^{12}H^{10}O^9$.

La caramélane est le premier produit qui prend naissance lorsque le sucre est soumis à l'action de la chaleur, et entre pour une quantité considérable dans la composition du caramel ordinaire. Pour obtenir cette substance, il faut faire dissoudre le caramel dans l'alcool. La dissolution de caramel dans l'alcool ne contient que de la caramélane, du sucre indécomposé, et, dans quelques cas, des traces de caramélène. Après s'être débarrassé du sucre par la fermentation, on filtre la liqueur et on la fait évaporer jusqu'à siccité ; puis on reprend le résidu par l'al-

cool qui dissout la caramélane et laisse les traces de caramélène que contenait la première dissolution. Le produit évaporé est de la caramélane pure. Le caramel ordinaire, épuisé par l'alcool à 84°, et entièrement privé de caramélane, laisse un résidu insoluble dans l'alcool ; ce résidu, traité par l'eau distillée froide, se dissout en partie : la matière dissoute est la caramélène presque pure. Elle peut être obtenue, soit par l'évaporation de la liqueur jusqu'à siccité, soit au moyen de l'alcool absolu, en la précipitant de sa dissolution concentrée. Dans les deux cas, il est nécessaire de reprendre par l'eau froide la matière obtenue, afin de la séparer d'une petite quantité de caraméline que la première dissolution a presque toujours entraînée.

La caramélène est une substance solide et cassante ; sa cassure est brillante ; sa couleur est brune, tirant sur le roux. Elle est soluble dans l'eau ; sa dissolution est fortement colorée en brun rouge ; cette couleur est fort belle et six fois plus intense que celle de la caramélane. La caramélène n'est pas déliquescente ; elle est soluble dans l'alcool faible ; l'alcool absolu n'en dissout que des traces ; l'éther ne la dissout pas. Les acides sulfurique et chlorhydrique décomposent lentement la caramélane à la température ordinaire ; cette décomposition est instantanée sous l'influence de la chaleur. L'acide azotique transforme la caramélène en acide oxalique. La dissolution de caramélène réduit le réactif cupropotassique. La caramélène correspond à la formule $C^{36}H^{24}O^{24}$.

Le résidu de caramel insoluble dans l'eau ne contient qu'un seul corps, la caraméline, mêlée à des quantités variables de sucre plus ou moins charbonné ; mais cette caraméline peut y exister à différents états isomériques : 1° une modification soluble dans l'eau ; 2° une modification insoluble dans l'eau, mais soluble dans d'autres dissolvants ; 3° une modification insoluble dans tous les dissolvants ordinaires. La caraméline peut passer de l'un à l'autre état sous les influences les plus faibles, de telle sorte qu'elle se présente avec des propriétés diverses qui peuvent faire croire à la multiplicité des produits. La caraméline soluble donne des dissolutions très-concentrées ; elle réduit le réactif cupro-potassique et les dissolutions d'or et d'argent. L'acide azotique la transforme en acide oxalique. La caraméline est représentée par la formule $C^{96}H^{50}O^{50}HO$.

(M. GELIS.)

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR LE SUCRE.

ACIDE OXALHYDRIQUE, OXYSACCHARIQUE OU SACCHARIQUE. $C^6H^4O^7, HO$.

C^6	450,00	34,28
H^4	50,00	3,80
O^7	700,00	53,33
HO	112,50	8,59
	<u>1312,50</u>		<u>100,00</u>

Lorsqu'on fait chauffer le sucre avec de l'acide azotique, il se formé

un abondant dégagement de vapeurs rutilantes ; si l'on arrête l'action de l'acide azotique avant qu'il se produise de l'acide oxalique, on reconnaît que le sucre s'est changé en un acide qui avait d'abord été pris par Scheele pour de l'acide malique, et qui a été étudié par MM. Guérin-Varry, Erdmann, Thaulow, Hesse et Heintz, sous les noms d'*acide oxalhydrique*, *oxysaccharique* ou *saccharique*. L'acide oxysaccharique prend naissance dans l'action de l'acide azotique sur un grand nombre de corps neutres, tels que le glucose, l'amidon, la gomme, la cellulose, l'alcool, etc.

PROPRIÉTÉS. — L'acide oxysaccharique est incristallisable, incolore, inodore, déliquescent à l'air, très-soluble dans l'eau, dans l'alcool, et peu soluble dans l'éther. Quand on le soumet à l'action d'une température élevée, il se décompose rapidement, et laisse pour résidu un charbon poreux et brillant. Si l'on soumet l'acide saccharique à l'action prolongée de l'acide azotique bouillant, il se transforme en différents produits parmi lesquels on trouve de l'acide oxalique et de l'acide tartrique (HEINTZ). En le chauffant avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, on le convertit en acide formique.

L'acide oxysaccharique, fondu avec un excès de potasse, se dédouble en oxalate et en acétate de potasse.

La dissolution d'acide oxysaccharique ne précipite ni les sels de chaux, ni les sels de baryte, mais elle trouble les eaux de chaux et de baryte. Elle se colore en brun sous l'influence d'un excès d'alcali, et dissout le fer et le zinc en dégageant de l'hydrogène.

Les sels de peroxyde de fer, additionnés d'acide oxysaccharique, ne sont plus précipités par les alcalis.

PRÉPARATION. — On prépare facilement l'acide oxysaccharique, en traitant à chaud 1 partie de sucre de canne par 3 parties d'acide azotique, d'une densité de 1,025 ; la température du mélange ne doit pas dépasser 50°, afin d'éviter la production de l'acide oxalique. On sature la liqueur par le carbonate de potasse ; il se produit de l'oxysaccharate acide de potasse que l'on convertit en oxysaccharate de cadmium. Ce sel, décomposé par l'hydrogène sulfuré, donne l'acide oxysaccharique pur. (M. HEINTZ.)

OXYSACCHARATES.

L'acide oxysaccharique est monobasique ; les oxysaccharates neutres ont pour formule générale : $MO, C^6H^4O^7$.

Oxysaccharaté de potasse. $KO, C^6H^4O^7$. — Ce sel est cristallin et très-soluble dans l'eau. On l'obtient en neutralisant l'acide oxysaccharique par le carbonate de potasse.

Bi-oxysaccharate de potasse. $KO, (C^6H^4O^7)^2$. — Le bi-oxysaccharate

de potasse cristallise en aiguilles ou en prismes obliques, à base rhomboïdale. Ce sel est incolore, inodore, peu soluble dans l'eau froide et assez soluble dans l'eau chaude. Pour l'obtenir, on ajoute à l'oxysaccharate neutre de potasse une quantité d'acide égale à celle qu'il contient.

Oxysaccharates de soude. $\text{NaO}, \text{C}^6\text{H}^4\text{O}^7$ et $\text{NaO}, (\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^7)^2$. — Les oxysaccharates de soude sont solubles dans l'eau et incristallisables.

Oxysaccharate d'ammoniaque. $\text{AzH}^3, \text{HO}, \text{C}^6\text{H}^4\text{O}^7$. — Ce sel est gommeux; on le prépare en sursaturant l'acide oxysaccharique par l'ammoniaque et en évaporant la liqueur dans le vide.

Bi-oxysaccharate d'ammoniaque. $\text{AzH}^3, \text{HO}, (\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^7)^2$. — Le bi-oxysaccharate d'ammoniaque forme des prismes quadrilatères transparents, peu solubles dans l'eau, qui rougissent le tournesol.

Pour obtenir ce sel, on chauffe une dissolution d'oxysaccharate d'ammoniaque, jusqu'à ce qu'elle ne dégage plus d'ammoniaque, puis on l'abandonne au refroidissement.

Oxysaccharate de baryte. $\text{BaO}, \text{C}^6\text{H}^4\text{O}^7$. — Ce sel est blanc, amorphe et peu soluble dans l'eau. On l'obtient en versant du chlorure de baryum dans une dissolution d'oxysaccharate de potasse ou d'ammoniaque.

L'oxysaccharate de baryte se produit aussi lorsqu'on ajoute un excès d'eau de baryte dans une dissolution d'acide oxysaccharique.

Bi-oxysaccharate de baryte. $\text{BaO}, (\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^7)^2$. — Le bi-oxysaccharate de baryte est gommeux. Pour l'obtenir, on dissout la baryte dans un faible excès d'acide oxysaccharique, et l'on évapore convenablement la liqueur.

Oxysaccharate de chaux. $\text{CaO}, \text{C}^6\text{H}^4\text{O}^7$. — Ce sel est blanc, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante qui le dépose par le refroidissement sous la forme de petits cristaux brillants. On le produit en mélangeant des dissolutions d'oxysaccharate de potasse et de chlorure de calcium.

Bi-oxysaccharate de chaux. $\text{CaO}, (\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^7)^2$. — Le bi-oxysaccharate de chaux cristallise sous la forme de prismes quadrilatères. Ce sel s'obtient en faisant dissoudre l'oxysaccharate de chaux dans l'acide oxysaccharique.

Oxysaccharate de magnésic. $\text{MgO}, \text{C}^6\text{H}^4\text{O}^7, 3\text{HO}$. — Ce sel a l'aspect d'une poudre cristalline de couleur blanche. Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, qui le dépose par le refroidissement.

Pour obtenir l'oxysaccharate de magnésic, on dissout à chaud la magnésic dans l'acide oxysaccharique.

Oxysaccharate de protoxyde de fer. $\text{FeO}, \text{C}^6\text{H}^4\text{O}^7$. — L'oxysaccharate de protoxyde de fer est gommeux et incristallisable. On l'obtient en attaquant le fer par l'acide oxysaccharique.

Oxysaccharate de peroxyde de fer. $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{C}^6\text{H}^4\text{O}^7$. — Ce sel se prépare en faisant dissoudre le peroxyde de fer hydraté dans l'acide oxysaccharique.

Oxysaccharate de zinc. $\text{ZnO}, \text{C}^6\text{H}^4\text{O}^7, \text{HO}$ (à 100°). — L'oxysaccharate de zinc est blanc et peu soluble dans l'eau. Ce sel se prépare en attaquant le zinc par l'acide oxysaccharique. On peut également l'obtenir en précipitant un sel de zinc par l'oxysaccharate de potasse.

Oxysaccharate de cadmium. $\text{CdO}, \text{C}^6\text{H}^4\text{O}^7$. — Ce sel est blanc, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante. Il se précipite lorsqu'on mélange les dissolutions de sulfate ou d'azotate de cadmium et d'oxysaccharate neutre de potasse.

Oxysaccharate de plomb. $\text{PbO}, \text{C}^6\text{H}^4\text{O}^7$. — L'oxysaccharate de plomb s'obtient difficilement à l'état de pureté. On le produit en précipitant l'oxysaccharate de potasse par l'acétate de plomb, ou bien en attaquant à chaud l'oxyde de plomb par l'acide oxysaccharique.

L'azotate de plomb se combine avec l'oxysaccharate de plomb, et produit un composé qui a pour formule : $\text{PbO}, \text{C}^6\text{H}^4\text{O}^7 + \text{PbO}, \text{AzO}^5$.

Oxysaccharate de bismuth. $\text{Bi}^2\text{O}^3, \text{C}^6\text{H}^4\text{O}^7$. — Ce sel est blanc, amorphe et insoluble dans l'eau. Il se précipite quand on verse de l'oxysaccharate de potasse dans une dissolution étendue d'azotate de bismuth.

Oxysaccharate de cuivre. $\text{CuO}, \text{C}^6\text{H}^4\text{O}^7$. — L'oxysaccharate de cuivre est vert, amorphe et soluble dans l'eau. Ce sel se prépare en attaquant à froid l'oxyde de cuivre hydraté par l'acide oxysaccharique.

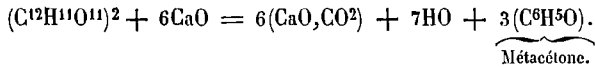
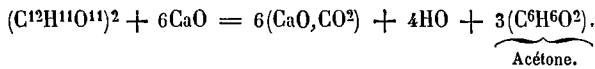
Oxysaccharate d'argent. $\text{AgO}, \text{C}^6\text{H}^4\text{O}^7$. — Ce sel est le précipité blanc que l'on obtient en mélangeant les dissolutions d'azotate d'argent et d'oxysaccharate de potasse.

L'oxysaccharate d'argent est très-soluble dans l'ammoniaque ; si l'on porte la liqueur à l'ébullition, elle dépose de l'argent métallique.

ACTION DE LA CHAUX ET DE LA POTASSE A UNE HAUTE TEMPÉRATURE SUR LE SUCRE.

Lorsqu'on distille dans une cornue de grès un mélange formé de 1 partie de sucre et de 8 parties de chaux vive, il passe à la distillation de l'acétone et une substance huileuse insoluble dans l'eau, qui a été nommée *métacétone*. (FREMY.)

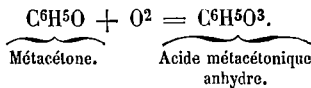
La production de l'acétone et de la métacétone, dans la réaction de la chaux sur le sucre, est représentée par les deux formules suivantes :

MÉTACÉTONE. C^6H^5O .

C ⁶	450,00	73,48
H ⁵	62,50	10,20
O.....	100,00	16,32
	<u>612,50</u>		<u>100,00</u>

La métacétone est incolore, d'une odeur aromatique et comme éthérée; elle est à peine soluble dans l'eau; elle se dissout dans l'alcool et l'éther; son point d'ébullition est à 84°.

Sous les influences oxydantes, et principalement par l'action d'un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, la métacétone se change en acide métacétonique :

ACIDE MÉTACÉTONIQUE. $C^6H^5O^3,HO$.

C ⁶	450,00	48,64
H ⁵	62,50	6,75
O ³	300,00	32,43
HO ...	112,50	12,18
	<u>925,00</u>		<u>100,00</u>

L'acide métacétonique, connu aussi sous les noms d'*acide métacétique* ou *acide propionique*, se présente sous l'aspect de lamelles cristallines lorsqu'il est entièrement privé d'eau; son odeur est piquante et caractéristique; quand on le chauffe, il entre d'abord en fusion, puis commence à bouillir vers 140°; il est soluble dans l'eau.

Les métacétonates ont pour formule générale : $MO, C^6H^5O^3$; ils sont solubles dans l'eau et presque tous cristallisables. Quand on les traite par l'acide sulfurique, ils dégagent une forte odeur d'acide métacétonique.

Certains métacétonates tournoient sur l'eau au moment de se dissoudre.

Chauffés avec de l'acide arsénieux, les métacétonates répandent une odeur de cacodyle.

PRÉPARATION. — En chauffant un mélange formé de 3 parties de potasse et de 1 partie de sucre, il se produit de l'acétate, du formiate et du métacétonate de potasse; en traitant le produit de la réaction par l'acide sulfurique, il se dégage un mélange d'acides acétique, formique et métacétonique. On décompose l'acide formique au moyen de l'oxyde de mercure, qui le convertit en acide carbonique; on sature les deux acides acétique et métacétonique par le carbonate de soude; il se forme de l'acétate de soude qui cristallise facilement, tandis que le métacétonate de soude reste dans les eaux mères: ce dernier sel, décomposé par l'acide sulfurique, donne l'acide métacétonique pur.

(M. GOTTLIEB.)

L'acide métacétonique se forme encore dans beaucoup de circonstances, et notamment :

- 1° Par l'action des ferments sur la glycérine;
- 2° Par la fermentation de l'acide tartrique;
- 3° Par l'action de la potasse sur l'éther cyanhydrique.

Enfin on le retrouve parmi les produits d'oxydation de l'albumine, de la fibrine et de la caséine, et parmi les produits de l'action de l'acide azotique sur l'acide oléique.

Le son dont se servent les tanneurs contenant une quantité notable d'acide métacétonique, pourrait servir à la préparation de ce corps. Il suffit de faire une bouillie avec 2 kilogrammes de son et 10 à 15 litres d'eau chauffée à 50° ou 60°, et d'ajouter à ce mélange 250 grammes de rognures de peau et une certaine quantité de craie pulvérisée. Ce mélange est abandonné à lui-même dans un endroit chaud. La fermentation s'établit bientôt; au bout de quelques jours, elle est terminée, et la masse boursoufflée est complètement affaissée. La masse, jetée sur un filtre, est épuisée par l'eau chaude: le métacétonate de chaux ainsi obtenu est transformé en métacétonate de soude qu'on décompose par l'acide sulfurique. L'acide métacétonique mis en liberté renferme des traces d'acide acétique qu'il est facile d'enlever en le rectifiant sur une petite quantité de potasse qui retient l'acide acétique et laisse distiller l'acide métacétonique complètement pur.

(M. KELLER.)

Métacétonate de potasse. $\text{KO}, \text{C}^6\text{H}^5\text{O}^3$. — Ce sel forme des cristaux d'un éclat nacré, gras au toucher, déliquescents à l'air et très-solubles dans l'eau.

Métacétonate de soude. $\text{NaO}, \text{C}^6\text{H}^5\text{O}^3$. — Le métacétonate de soude se dissout avec une grande facilité dans l'eau; il est même incristallisable. Il forme avec l'acétate de soude une combinaison qui se présente sous la forme d'aiguilles brillantes, très-solubles dans l'eau; ce sel a pour formule $\text{NaO}, \text{C}^4\text{H}^3\text{O}^3, \text{NaO}, \text{C}^6\text{H}^5\text{O}^3$.

(M. GOTTLIEB.)

Métacétonate d'ammoniaque. $\text{AzH}^3, \text{HO}, \text{C}^6\text{H}^5\text{O}^3$. — Ce sel, sous l'in-

fluence de l'acide phosphorique anhydre, est transformé en métacéto-nitrile.

Métacétonate de baryte. $\text{BaO}, \text{C}^6\text{H}^5\text{O}^3$. — Le métacétonate de baryte est très-soluble dans l'eau. Par l'évaporation-spontanée de sa dissolution aqueuse, on l'obtient en très beaux prismes, bien réguliers. Ce sel, desséché au-dessus de l'acide sulfurique, retient encore un équivalent d'eau qu'il ne perd qu'à 100° . (M. WRIGHTSON.)

Les cristaux de ce sel tournoient sur l'eau avant de se dissoudre.

Métacétonate de chaux. $\text{CaO}, \text{C}^6\text{H}^5\text{O}^3$. — Le métacétonate de chaux se présente sous la forme de très-beaux prismes allongés, fasciculés. Ce sel se conserve à l'air sans se modifier. Même après avoir été desséché au-dessus de l'acide sulfurique, il retient un équivalent d'eau de cristallisation qu'il perd seulement à 100° . (M. WRIGHTSON.)

Métacétonate de cuivre. $\text{CuO}, \text{C}^6\text{H}^5\text{O}^3$. — Ce sel est très-soluble dans l'alcool, mais il l'est moins dans l'eau; il cristallise en octaèdres très réguliers de couleur verte. Desséché au-dessus de l'acide sulfurique, il conserve un équivalent d'eau qu'il perd seulement à 100° . (WRIGHTSON.)

Exposé dans un courant d'air sec chauffé à 100° ; il se décompose; une partie de l'acide métacétonique est volatilisée, ainsi que toute son eau de cristallisation. Au rouge sombre, il est détruit complètement; on retrouve dans les produits de la distillation de l'acide carbonique, un carbure d'hydrogène et un liquide odorant formé d'acide métacétique et d'un corps huileux insoluble dans l'eau. Un mélange de charbon et de cuivre constitue le résidu.

Métacétonate de plomb. $\text{PbO}, \text{C}^6\text{H}^5\text{O}^3$. — Le métacétonate de plomb ne peut pas être obtenu sous une forme cristallisée; sa dissolution a une saveur douceâtre; par l'évaporation, elle abandonne une masse blanchâtre de métacétonate de plomb. Lorsqu'on évapore jusqu'à siccité, on obtient une masse d'apparence gommeuse. (FRANKLAND et KOLBE.)

Métacétonate d'argent. $\text{AgO}, \text{C}^6\text{H}^5\text{O}^3$. — Ce sel forme de petites aiguilles brillantes, qui noircissent peu à peu sous l'influence de la lumière.

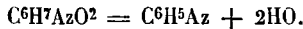
Le métacétonate d'argent est assez soluble dans l'eau; lorsqu'on le chauffe, il entre en fusion, puis se décompose sans bruit.

Pour obtenir du métacétonate d'argent, on verse de l'azotate d'argent dans une dissolution de métacétonate de soude; le précipité qui se forme est redissous dans l'eau bouillante; il cristallise par le refroidissement.

Une dissolution contenant à la fois de l'azotate d'argent, du métacétonate et de l'acétate de soude, portée à l'ébullition, puis filtrée, laisse déposer par le refroidissement des aiguilles brillantes qui correspondent à la formule $\text{AgO}, \text{C}^4\text{H}^7\text{O}^3 + \text{AgO}, \text{C}^6\text{H}^5\text{O}^3$.

Ce sel peut être desséché à une température de 100° sans être altéré; une chaleur plus forte ne détermine pas la fusion de ces cristaux; l'eau en dissout une quantité très-faible : cette dissolution, soumise à l'ébullition, finit par noircir, ce qui est dû à la réduction de l'argent.

Métacétamide. Métacétonitrile. — L'éther métacétonique se change, au contact de l'ammoniaque liquide, en *métacétamide*, $C^6H^7AzO^2$. La *métacétamide*, par l'action de l'acide phosphorique anhydre, forme le *métacétonitrile*, C^6H^5Az , qui a tous les caractères de l'éther cyanhydrique de l'alcool. L'équation suivante rend compte de la réaction :



(MM. DUMAS, MALAGUTI et LEBLANC ; MM. FRANKLAND et KOLBE.)

Métacétonone (acétone métacétonique, propione). — La métacétonone s'obtient par la distillation sèche du métacétonate de baryte. La métacétonone pure se présente sous la forme d'un liquide incolore ou légèrement ambré, moins dense que l'eau, insoluble dans ce liquide, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther, et brûlant avec une flamme bleue pâle : elle a pour formule $C^{10}H^{10}O^2$.

Mise en contact avec les bisulfites alcalins, elle se combine avec eux en formant un corps cristallisé en paillettes nacrées.

FABRICATION DU SUCRE.

La betterave et la canne à sucre (*Arundo saccharifera*) sont les deux végétaux qui fournissent la presque totalité du sucre cristallisable nécessaire à la consommation.

On se fera une idée de l'importance de la fabrication du sucre, à l'inspection des tableaux suivants que nous empruntons au *Traité de chimie* de M. Payen :

Production annuelle.

	Millions de kilogr.
Bengale, Chine, Siam	100
Colonies anglaises	220
Colonies espagnoles	325
Colonies hollandaises	80
Colonies suédoises et danoises	10
Colonies françaises 110,0	} 261,5
France 151,5	
Belgique	6
Brésil	175
États-Unis	210
Allemagne	152
Russie	35
	<hr/> 1,574,5

Si l'on ajoute la quantité produite et consommée dans l'Inde et d'autres contrées non comprises ici, on reconnaît que la production totale du sucre dans le monde dépasse 2 milliards 500 kilogrammes.

En tenant compte des augmentations récentes dans la production du sucre de betterave et de canne, on peut évaluer approximativement la quantité totale annuelle du sucre provenant des diverses origines dans le monde entier aux chiffres suivants :

Sucre de canne.....	1,950,000,000
Sucre de betterave.....	480,000,000
Sucre de palmier.....	100,000,000
Sucre d'érable.....	20,247,000
	<u>2,550,247,000</u>

Consommation du sucre en Europe.

	Millions d'habitants.	Millions de kilogr.	Kilogr. par tête.
Angleterre	17,923	298	15,5
Écosse.	2,870	43	15
Iles de la Manche.....	0,143	2	14
Irlande	6,516	20	3
Belgique	5,200	21	4
Hollande.....	3,000	24	8
France.....	36,000	180	5
Espagne.....	15,000	43,5	3
Suisse.....	2,500	7,5	3
Portugal	3,500	8,11	} 2,5
Danemark.....	2,517	6	
Pologne et divers.....	8,000	20	
Zollverein, Prusse, etc..	36,000	140	3,8
Suède et Norvège.....	4,000	6	1,5
Italie.....	19,900	19	1
Autriche.....	39,000	49	1,25
Russie.	60,000	50	0,83
	<u>261,169</u>	<u>939,11</u>	<u>3,59</u>

Ce dernier tableau démontre que la consommation du sucre doit s'accroître considérablement; car la moyenne par individu, qui, dans quelques contrées, s'élève à 15 kilogrammes, descend au-dessous de 1 kilogramme dans d'autres pays, et ne représente pour la consommation générale dans toute l'Europe que 3^{ki},59 par individu. Ainsi, la consommation devrait être triplée en France et quadruplée dans toute l'Europe, pour atteindre le taux actuel de la consommation en Angleterre et en Écosse: et ce ne serait pas la limite, car dans ces dernières contrées on estime au double la consommation qui pourra résulter de la réduction des droits de 90 francs à 25 francs.

FABRICATION DU SUCRE DE BETTERAVE.

Toutes les racines de betteraves contiennent du sucre ; mais généralement, et surtout en France, on ne l'extrait que de la *betterave blanche* dite de *Silésie*, variété à collet rose (fig. 1). C'est celle qui donne le jus le plus pur et le plus dense, et qui se travaille le plus facilement. La densité de ce jus est ordinairement de 4° à 5° (aréomètre Baumé).

La *betterave à jus rouge* n'est pas employée à cause de sa coloration.

La *betterave disette* est énorme, mais son jus est très-aqueux et d'un travail difficile.

La culture de la betterave exige une terre ameublie par des labours et des hersages réitérés : cette culture ne doit pas suivre immédiatement une fumure abondante ; pour avoir procédé ainsi en 1812, à Versailles et à Rambouillet, les cristallisoirs contenaient des quantités considérables d'azotate de potasse, de soude et d'ammoniaque, qui rendaient l'extraction du sucre très-difficile. Des irrigations trop abondantes qui submergeraient le collet de la betterave, pourraient amener la pourriture de cette plante. Un hectare de terre produit environ 40,000 kilogrammes de racines.

La betterave récoltée exige de grands soins pour sa conservation : elle est très-impressionnable aux froissements qu'elle a pu éprouver pendant la récolte, et une altération partielle ne tarde pas à gagner la masse en y causant les plus grands préjudices. Les meilleurs moyens de conservation sont des fosses (*silos*) recouvertes de terre, disposées de manière à faciliter l'écoulement des eaux, ou des magasins couverts : dans l'un et l'autre cas, il faut ménager des moyens d'aéragé, pour prévenir toute disposition à la fermentation.

On a proposé de conserver la betterave en la desséchant (M. SCHUZENBACH). Ce procédé ne paraît être applicable que dans les pays où la température est encore assez élevée, à l'époque de la récolte, pour que la betterave puisse être desséchée par sa seule exposition au soleil. Jusqu'à présent il ne paraît pas que ce mode de conservation ait été employé avec succès. Indépendamment de la difficulté que l'on éprouve à lessiver les tranches de betteraves sèches, qui se gonflent beaucoup par l'action de l'eau, la fermentation lactique doit se manifester fréquemment dans les masses mal desséchées ou qui ont attiré l'humidité de l'air.

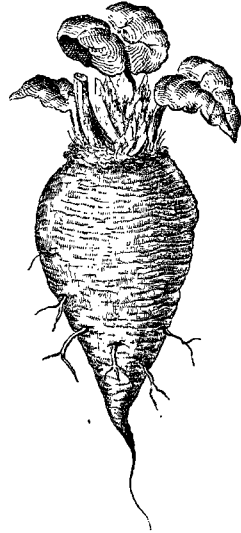


Fig. 1.

Si l'on coupe la betterave par un plan perpendiculaire à son axe, on remarque qu'elle est formée de zones concentriques : à l'extérieur, on rencontre d'abord le tissu épidermique formé de quatre à six couches de cellules, et composé, comme dans toutes les plantes, de matière cellulosique agrégée fortement, injectée de silice et de substance azotée. Immédiatement au-dessous vient le tissu herbacé qui le premier se colore en vert au contact de la lumière et renferme, outre la substance colorante, une huile essentielle et plusieurs principes propres de la betterave ; enfin, on voit des couches d'un tissu cellulaire et vasculaire alternant jusqu'au centre.

Le tissu cellulaire particulier, à petites cellules cylindroïdes, entourant les vaisseaux, forme les zones les plus blanches : c'est le plus volumineux dans les bonnes variétés et celui qui contient la plus grande quantité de sucre. (M. PAYEN.)

La betterave bien saine ne paraît contenir que du sucre cristallisable (PELOUZE et PÉLIGOT). Toutefois, dans des circonstances mal déterminées, la betterave renferme de petites quantités de sucre incristallisable (BRACONNOT et DUBRUNFAUT). Les soins du fabricant doivent tendre à obtenir la plus grande partie du sucre cristallisable de la betterave, qui s'élève à environ de 8 à 10 pour 100. La perte qu'il éprouve est due à l'altération du sucre pendant l'évaporation du jus.

Outre le sucre, la betterave contient de l'albumine, de la pectose, de l'acide pectique, une matière mucilagineuse, du ligneux, du phosphate de magnésie, de l'oxalate de potasse, du malate de potasse, du phosphate de chaux, de l'oxalate de chaux, des acides gras, du chlorure de potassium, du sulfate de potasse, de l'azotate de potasse, du peroxyde de fer, une matière animale soluble, une matière colorante, des sels ammoniacaux. (BRACONNOT.)

On a reconnu que les betteraves mûres contiennent, sous le même poids, beaucoup plus de sucre que les betteraves dont la croissance n'est pas encore finie. (MM. BARRESWIL et MICHELOT.)

Une betterave de bonne qualité renferme de 10 à 12 pour 100 de sucre ; on n'en retire en grand que 5 à 6 pour 100, et rarement 7. On voit donc que cette fabrication peut recevoir encore d'importantes améliorations.

Pour déterminer la proportion de sucre contenue dans une betterave, on dessèche la pulpe et on la traite par l'alcool à 83 centièmes. L'alcool dissout complètement le sucre. Cet alcool est placé sous une cloche dont l'atmosphère est desséchée par la chaux ; l'alcool devient anhydre et détermine bientôt la précipitation du sucre dont on peut apprécier la proportion. (M. PÉLIGOT.)

Nous donnerons ici la composition chimique de la betterave :

Eau	83,5
Sucre	10,3
Matières cellulosiques	0,8
Albumine, caséine et autres matières neutres azotées	1,5
Acide malique, substance gommeuse ; matières azotées ; matières grasses, aromatiques et colorantes ; huile essentielle, chlorophylle, malamide ; oxalate et phosphate de chaux ; phosphate de magnésie ; chlorhydrate d'ammoniaque ; silicate, azotate, sulfate et oxalate de potasse ; oxalate de soude ; chlorure de sodium et de potassium ; pectates et pectinates de chaux, de potasse et de soude ; soufre, silice, oxyde de fer, etc.	3,7
	100,0
	(M. PAYEN.)

Les betteraves, retirées des silos ou des magasins, sont privées de leur collet et de leurs spongioles ; on les passe ensuite au *déboureur* qui est formé de douves espacées de 3 à 4 centimètres, plongeant en partie dans une cuve remplie d'eau. Le cylindre est incliné de manière que, par le mouvement de rotation qu'on lui communique, les betteraves puissent le parcourir en entier en abandonnant la terre dont elles sont imprégnées.

Les betteraves, nettoyées, sont soumises au râpage au moyen d'une râpe ou cylindre armé de scies. La pulpe qui en résulte, est soumise à l'action de presses hydrauliques ; après avoir été pressée, elle contient encore 15 à 20 pour 100 de jus. Comme le jus de betterave fermente facilement, le pressage doit être fait avec autant de rapidité que possible.

L'extraction du jus par un lavage méthodique a été souvent essayée et n'a pas donné de bons résultats. Ce procédé présente l'inconvénient grave d'introduire dans le jus une nouvelle quantité d'eau et de rendre par conséquent l'évaporation du jus plus longue.

Le traitement du jus comprend six opérations différentes, qui sont : la *défécation*, — *première filtration sur le noir en grains*, — *première évaporation*, — *deuxième filtration sur le noir*, — *cuite*, — *crystallisation*.

La défécation a pour but d'enlever les acides, l'albumine et la matière visqueuse, qui empêchent la cristallisation et altèrent le sucre.

Les chaudières à déféquer sont formées par une partie cylindrique terminée par une portion de sphère ; elles ont un double fond de cuivre dans lequel on fait arriver de la vapeur à haute pression.

Le jus est amené rapidement à la température de 60°. On y ajoute alors environ 50 grammes de chaux par hectolitre de jus ; la chaux doit être éteinte et mise en bouillie. On porte la liqueur à ébullition : il se produit une écume qui se rassemble sous la forme d'un chapeau plus ou moins consistant à la surface du liquide ; une autre partie du précipité

gagne le fond du liquide. La chaux, en réagissant sur les sels ammoniacaux, dégage de l'ammoniaque. On laisse déposer la liqueur et on la jette sur des filtres à noir. Cette opération se fait toujours sur un *filtre*

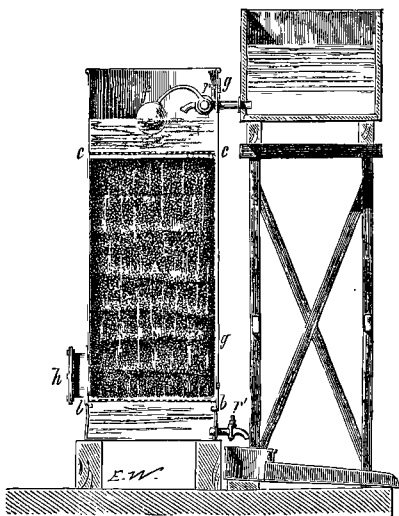


Fig. 2.

Dumont (fig. 2), ou filtre au noir en grains, qui se compose d'une boîte de fonte A pouvant contenir jusqu'à 4000 kilogrammes de noir et portant un faux fond *bb* percé de trous. On met sur ce faux fond une toile humide, et l'on remplit le filtre de noir en grains bien tassé ; on place dessus une toile recouverte d'une plaque percée *cc*. On fait arriver le jus à l'aide d'un robinet *r* à flotteur *f*. En sortant du filtre, par le robinet *r'*, ce jus est limpide, presque décoloré et dépouillé en grande partie de la chaux qu'il contenait. L'air qui se trouve interposé dans la masse du noir peut sortir par un tube *gg* qui part du double fond et se dirige

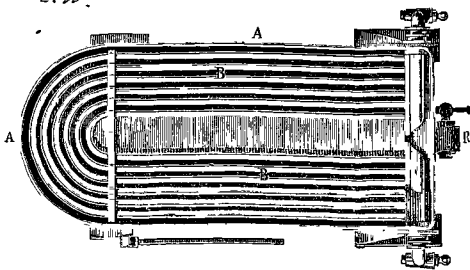
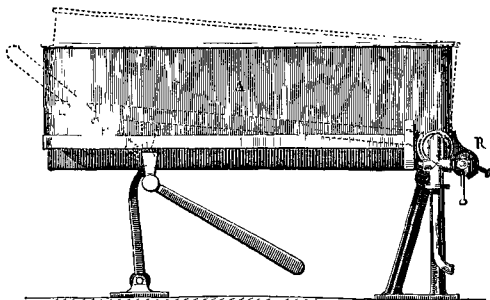


Fig. 3.

jusqu'au bout du cylindre. Un trou d'homme *h*, placé au-dessous du double fond, permet de nettoyer l'appareil. Ce filtre a rendu d'immenses services à la fabrication du sucre de betterave. On soumet le jus filtré et décoloré à une première évaporation. Cette opération se faisait autrefois à feu nu. On altérait, dans ce cas, une grande proportion de sucre. On a fait pendant longtemps l'évaporation avec de la vapeur non comprimée ; l'évaporation était par conséquent lente et le sucre se transformait en

grande partie en glucose : on emploie maintenant la vapeur à haute pression. L'évaporation se fait ordinairement à l'air libre dans des chau-

dières AA (*fig. 3*) dont l'invention est due à M. Pecqueur. La vapeur à haute pression circule dans des tubes courbés en fer à cheval BB placés au fond des chaudières. Ces chaudières oblongues peuvent basculer sur l'une de leurs extrémités, et prendre la position indiquée par les lignes ponctuées, ce qui permet de faire écouler complètement le sirop par le robinet R. Dans quelques cas, on fait intervenir l'action du vide pour hâter l'évaporation.

Lorsque le jus est évaporé, on le fait passer une seconde fois sur le filtre Dumont pour le décolorer de nouveau et le débarrasser des matières qui se sont déposées pendant l'évaporation, et l'on procède à la seconde évaporation ou à la *cuite*.

La cuite s'exécute à l'air libre, ou mieux au moyen du vide qui est produit par une pompe aspirante ou par la condensation de la vapeur qui traverse des cylindres réfrigérants. Ces cylindres sont rafraîchis ordinairement avec du jus qui s'échauffe ainsi et éprouve une première évaporation.

Howard est le premier qui ait construit un appareil destiné à cuire les sirops dans le vide. Il se compose : 1° d'une chaudière de cuite A (*fig 4*), formée de deux calottes de cuivre rouge fortement boulonnées, et garnie

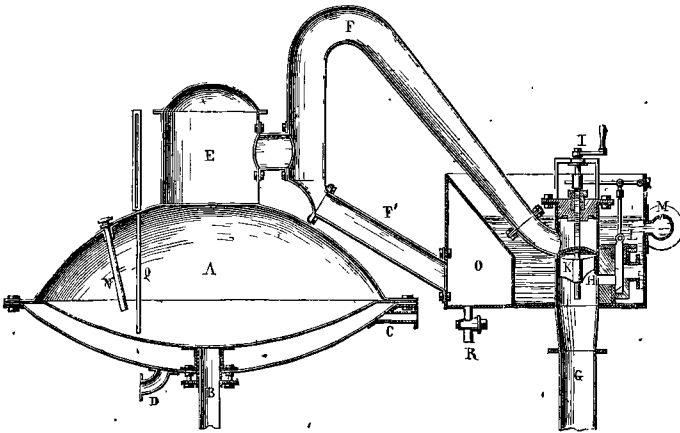


Fig. 4.

d'un double fond dans lequel la vapeur arrive par le tuyau C; ce double fond porte aussi un tuyau de retour d'eau D, sur lequel est fixé le robinet d'air; 2° d'une chambre E, où se réunissent les vapeurs qu'émet le sirop pendant sa cuisson; 3° d'une chambre de condensation G, à laquelle aboutit un tuyau en communication avec une pompe à air destinée à maintenir le vide dans l'appareil; 4° d'un tuyau F, qui conduit les vapeurs de la chaudière dans la chambre G, où l'eau froide arrive par l'ouverture H, lorsque par le mouvement de la manivelle à vis I, on a soulevé la soupape K et le piston L; 5° d'un tuyau F', destiné à conduire

le liquide entraîné par les vapeurs dans la capacité Q, d'où l'on peut l'extraire par le robinet R. On voit en M le tuyau d'alimentation d'eau froide; en N un petit tube qui permet de prendre du sirop d'épreuve dans la chaudière, sans établir la communication entre elle et l'air extérieur; en Q un thermomètre qui indique la température du sirop. Dans cet appareil, il existe ordinairement une différence de 9° à 12° entre la température de l'eau de condensation et celle du sirop. La pression intérieure est toujours comprise entre 0^m,50 et 0^m,55 de mercure, ce qui est indiqué par un manomètre en communication avec le tuyau F. La pompe à air exige un travail de 2 chevaux-vapeur pour une cuisson de 12 000 kilogrammes de sucre brut par jour, ou par fabrication de 100 pains par heure, ou de 6 à 700 kilogr. de sucre blanc, et pour une condensation de 500 kilogr. de vapeur par heure. Le volume d'eau froide employé est à peu près de 10 à 11 mètres cubes par heure, l'eau de condensation étant à 30°.

L'appareil d'Howard est généralement employé et a servi de point de départ à ceux de MM. Roth, Pelletan, Degrand, Derosne et Cail, Brame, Chevalier, etc.

Nous décrivons l'appareil de Roth, qui ne diffère du précédent que parce que le vide est produit dans la chaudière de cuite par la condensation instantanée et continuelle de la vapeur qui s'échappe du sirop.

Cet appareil se compose d'une chaudière de cuivre A (fig. 5), où se fait

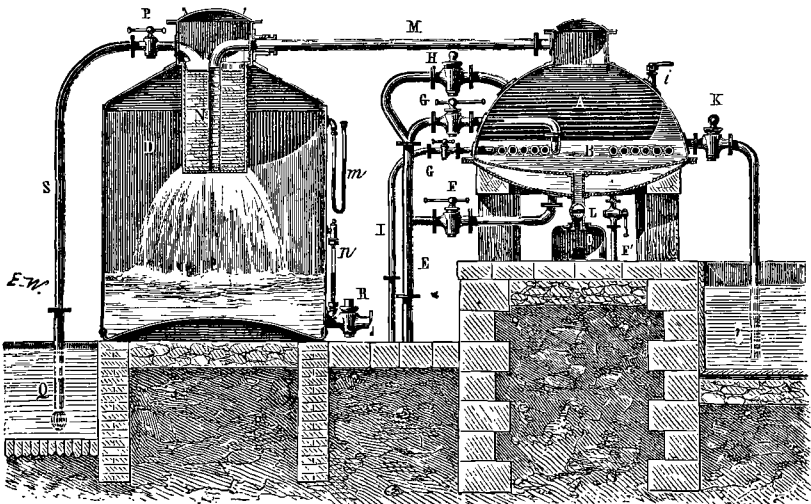


Fig. 5.

la cuite, avec double fond du même métal; la vapeur est amenée dans le double fond par un tuyau F; G est un second tuyau conduisant la vapeur dans le serpentín de cuivre B, qui plonge au milieu du sirop; enfin, un troisième tuyau H amène la vapeur dans le corps de la chaudière et sert

à faire le vide au commencement de l'opération. Un robinet *i* est destiné à laisser échapper l'air contenu dans l'appareil lorsqu'on fait le vide à l'aide de la vapeur, et à le laisser rentrer quand on veut vider le sirop. L'eau qui résulte de la condensation de la vapeur dans le double fond, peut s'écouler par le tuyau *F'*; celle qui provient de la vapeur d'eau condensée dans le serpentin s'échappe par le tube *I*. Le sirop est contenu dans un réservoir *v*, d'où il est aspiré par le tuyau *K*, dans la chaudière de cuite. Le tuyau *L* est destiné à l'écoulement du sirop cuit. Un grand réfrigérant de tôle *D* est mis en communication par le tube *M* avec la chaudière de cuite. Un courant continu d'eau froide arrive du réservoir *Q*, à l'aide du tube *S*; dans ce condenseur, on trouve des diaphragmes *N* destinés à multiplier les points de contact entre l'eau froide et la vapeur arrivant de la chaudière de cuite. Le condenseur est, en outre, muni d'un manomètre *m*, d'un niveau d'eau *n*, et d'un robinet de vidange *R*. La cuite dure de quatorze à seize minutes dans l'appareil de Roth, la température de l'ébullition étant de 75° à 80°. Une chaudière de 2 mètres de diamètre peut cuire 12,000 kilogrammes de sucre par heure.

On s'assure de la cuite en prenant sur une écumoire une goutte de sirop, en la comprimant entre le pouce et l'index et en écartant vivement les deux doigts; le sirop refroidi forme une espèce de filet: on juge du point de cuisson à la longueur de ce filet et au crochet qu'il forme au point où il se rompt. Ces caractères, appelés *preuve au filet*, indiquent que la cuisson est à son terme. On reconnaît plus généralement le degré de la cuite en soufflant vivement sur une écumoire qu'on vient de plonger dans le sirop: si le sirop est suffisamment cuit, l'air froid en détache un grand nombre de bulles persistantes qui se concrètent sous forme de plumes; de là l'expression de *preuve au soufflé*, *preuve à la plume*.

Lorsque le sirop est cuit, on le verse dans une chaudière appelée *rafraîchissoir*, où la cristallisation se manifeste, avec l'abaissement de la température, par une croûte qui apparaît à la surface du sirop; on la brise pour la répartir dans tout le liquide et déterminer une cristallisation générale et uniforme.

Lorsque le sirop a perdu sa transparence par suite de la formation des cristaux, lorsqu'il est près de *grener*, on le verse dans de grands moules coniques de terre (*fig. 6*) ou bien de tôle galvanisée, de cuivre étamé ou peint.

Après plusieurs jours, lorsque la cristallisation est opérée, on pose la forme sur un pot ou mieux au-dessus de rigoles métalliques (*fig. 7*); on enlève le tampon pour laisser égoutter le sirop qui n'a pas cristallisé, et, lorsque l'écoulement a cessé, on enlève le sucre pour le livrer au raffineur sous le nom de *sucre brut*.

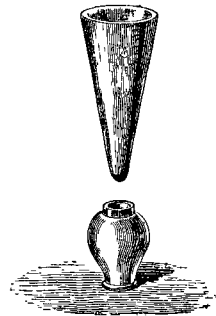


Fig. 6.

Mais depuis quelques années on abandonne les formes comme incommodes et dispendieuses. Dans ce cas, dès que les sirops sont cuits à 43°, on les reçoit dans une immense bassine à double fond, et l'on en élève la température à 78° ou 80°. On les agite de temps en temps pour avoir une

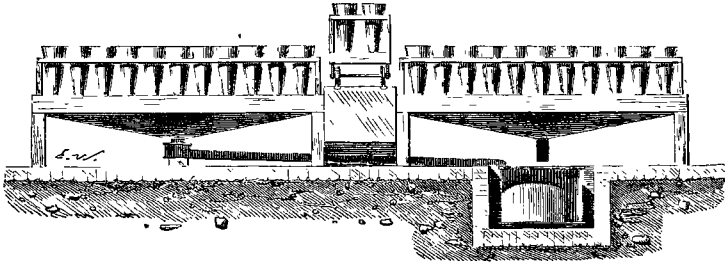


Fig. 7.

crystallisation grenue, et après dix-huit ou vingt-quatre heures, lorsque tout est pris en masse, on porte le sucre dans des caisses de tôle galvanisée de 1 mètre de haut sur 1 mètre de large et 2 mètres de long ; leur fond est fermé par une toile métallique ; l'égouttage s'effectue ainsi avec rapidité.

Le sirop écoulé contient encore du sucre cristallisable ; mais l'évaporation qu'il doit subir demande les plus grandes précautions. Le sirop épuisé autant que possible par plusieurs recuites et cristallisations successives, ramené à la densité de 35°, est livré sous le nom de *mélasse* aux distillateurs.

Lorsqu'on veut obtenir un sucre d'une plus grande blancheur, on lui fait subir, avant de le livrer aux raffineries, l'opération du *clairçage*, qui consiste à laver le sucre avec des sirops assez denses pour ne dissoudre que les corps étrangers, sans toucher au sucre même d'une manière sensible.

On divise la base du pain de sucre en la grattant ; on l'arrose avec de la *clairce*, c'est-à-dire avec du sirop marquant 33°. On réitère cette opération suivant le degré de blancheur qu'on veut obtenir, et après le temps suffisant pour l'égouttage, on obtient un sucre plus blanc et plus sec que toute espèce de sucre brut.

Divers moyens ont été tentés pour débarrasser le sucre de betterave, après sa défécation, de la chaux qu'il contient. On a successivement essayé l'alun, le sulfate d'alumine, l'oxalate d'alumine, l'acide pectique, les acides stéarique et oléique, et plusieurs autres réactifs dont les combinaisons avec la chaux sont insolubles. Tous ces procédés ont été abandonnés ; il n'est pas d'ailleurs démontré que la chaux, dans les conditions habituelles de la fabrication, soit une cause d'altération du sucre. On a tout lieu de croire, au contraire, qu'elle prévient les causes de destruction du sucre en saturant les acides qui pourraient se former dans le cours du travail. Une dissolution de sucrate de chaux abandonnée à elle-

même pendant dix ans a donné un sucre blanc, très dur, et d'une cuite facile.

(M. KUHLMANN.)

M. Rousseau, se basant sur l'observation précédente, a indiqué un procédé qui consiste à convertir le sucre du jus de betterave en saccharate de chaux. On opère de la manière suivante : La défécation s'effectue comme à l'ordinaire, si ce n'est qu'on emploie une quantité de chaux à peu près sextuple de la dose habituelle ; en effet, on ajoute, par hectolitre de jus, 2^{kil},500 de chaux délayée dans 13 à 14 litres d'eau ; on élève la température jusqu'à + 95°. Cette grande quantité de chaux a pour but, non-seulement de coaguler et de rendre insolubles les substances étrangères au sucre, mais encore de former avec celui-ci un saccharate qui résiste mieux aux causes d'altération et donne moins de déchet pendant le travail. Il se forme des écumes verdâtres et le jus s'éclaircit. On le décante : il est limpide et jaunâtre. On le fait alors passer (fig. 8)

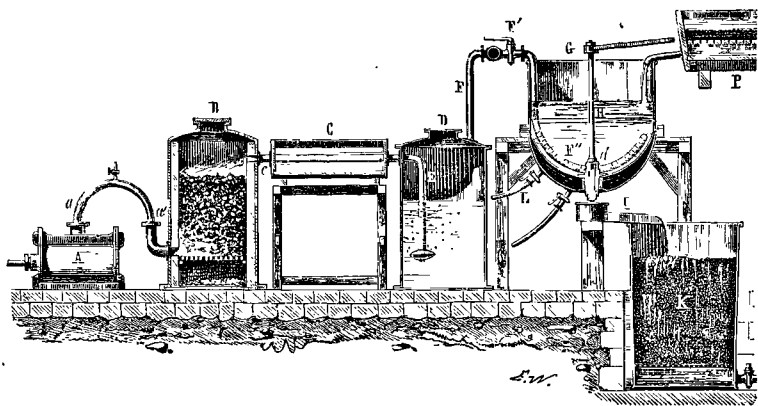


Fig. 8.

dans une seconde chaudière à déféquer, semblable à la première G, et dans laquelle arrive un courant d'acide carbonique destiné à décomposer le saccharate de chaux et à mettre le sucre en liberté. L'acide carbonique est produit dans un four clos, de tôle doublée de maçonnerie B, chargé de charbon de bois et de coke. Une pompe foulante horizontale, A, mue par une petite machine à vapeur horizontale à haute pression, lance continuellement de l'air dans l'intérieur du four par le tube *aa*. L'acide carbonique, l'oxygène et l'azote qui résultent de cette combustion, passent d'abord dans un réfrigérant C, et ensuite arrivent par le tube E, terminé en pomme d'arrosoir, dans un appareil laveur D, où ils déposent les cendres qu'ils entraînent ; ils en sortent par le tuyau F, garni d'un robinet F', qui se recourbe pour plonger dans la chaudière de défécation G ; la partie inférieure du tuyau F'' est entaillée de petits traits de scie par lesquels le gaz carbonique impur pénètre dans le jus sucré. Comme celui-ci est visqueux, il se produit une mousse fort abondante dont on empêche le débordement par l'addition

d'un corps gras. Cette mousse s'affaiblit à mesure que la décomposition avance, et elle cesse de se produire dès que la saturation de la chaux par l'acide carbonique est achevée. Comme alors toute viscosité a disparu, on porte le liquide sucré à l'ébullition au moyen d'un jet de vapeur L dans le double fond; l'excès d'acide carbonique se dégage; le liquide trouble est ensuite dirigé, au moyen du robinet D à longue tige H, dans une rigole inférieure I, qui le conduit dans le vase K, rempli de noir en grains. Le carbonate de chaux qu'il entraîne en suspension, n'entrave point la filtration, parce qu'il est en particules grenues. A partir de ce moment, le sucre est traité par les procédés ordinaires.

Plus récemment, M. Rousseau a publié un nouveau moyen de purifier le sucre de betterave.

Il existe dans le suc de la betterave deux espèces de substances organiques qui s'opposent surtout à l'extraction du sucre.

La première appartient au groupe des matières albuminoïdes et caséuses; elle subit toutes les modifications que les réactifs exercent sur les dissolutions d'albumine et de caséine. Les sels de chaux et la chaux la coagulent; mais les jus sucrés ainsi traités restent toujours alcalins après l'action de l'acide carbonique, et il en résulte une altération ultérieure des sirops, qui se fait surtout sentir dans les derniers produits de la fabrication du sucre.

La seconde matière est une substance incolore, pendant qu'elle est renfermée dans les cellules du végétal, mais très avide d'oxygène, se colorant rapidement sous l'influence de l'air, se modifiant très vite par l'action des agents d'oxydation, au point d'être en totalité transformée en cette substance brune bien connue qui prend naissance quand on évapore les suc végétaux. Il fallait donc trouver : 1° une substance peu soluble, pouvant coaguler toutes les matières albuminoïdes, sans action fâcheuse ni sur le sucre ni sur la santé, pouvant être retirée facilement du sucre, et enfin d'un prix peu élevé; 2° une autre substance d'un pouvoir oxydant limité qui pût, par son action, ou bien détruire la matière colorable, ou la transformer en matière brune et l'absorber ensuite, réunir aux qualités d'innocuité l'action absorbante du corps précédent, le bas prix, et enfin le pouvoir d'être régénérée indéfiniment. Le sulfate de chaux naturel ou artificiel (le plâtre cru ou cuit) est le corps qui présente les meilleures conditions pour remplir le rôle de la première substance. Avec quelques millièmes de sulfate de chaux, l'opération de la défécation s'effectue très simplement. Dès que le jus sucré a été chauffé, toutes les matières coagulées se réunissent en écume compacte. Le jus peut alors être très facilement soutiré, dans un état de limpidité convenable. Le jus clair ainsi dépouillé est agité avec le peroxyde de fer. Après la séparation de l'oxyde, il ne reste plus qu'à évaporer l'eau, c'est-à-dire à cuire. Le peroxyde de fer hydraté doit être à l'état de pâte consistante : 1 litre pesant 1,145 environ contient de 70 à 80 pour 100 d'eau. La quantité qui doit être employée varie en raison de

la nature de la betterave, de son espèce, de son état de conservation; elle ne dépasse dans aucun cas 8 à 10 pour 100 de jus, ce qui revient à 2 pour 100 de matière solide, le reste étant de l'eau. Son prix est aujourd'hui de beaucoup inférieur à celui du noir animal, car il est de 5 à 6 fr. les 100 kilogrammes.

Le peroxyde de fer qui a réagi sur la matière colorante peut être ré-vivifié aisément.

FABRICATION DU SUCRE DE CANNE.

La canne de la Martinique est formée de :

Eau.....	72,1
Sucre.....	18,0
Matières ligneuses.....	9,9
	<hr/>
	100,0

La canne à sucre (*fig. 9*) contient donc 10 pour 100 de ligneux et 90 pour 100 de jus.

D'après les nouvelles recherches de M. Casaceca, la canne créole de Cuba contient :

Eau...	77,8
Sucre et autres matières solubles.....	16,2
Matières ligneuses.....	6,0
	<hr/>
	100,0

Suivant le même chimiste, il existe toujours, dans la canne propre à être passée au moulin, un rapport constant entre le ligneux et le sucre, et le seul corps variable est l'eau; d'où l'on peut conclure que, dans une quantité donnée de canne parfaitement sèche, il existe une proportion de sucre invariable. Cette observation importante ne s'applique qu'à une même espèce de canne à sucre.

Les procédés d'extraction sont très défectueux, et ne donnent environ que la moitié du sucre contenu dans la canne.



Fig. 9.

Cette perte énorme tient à trois causes : 1° à l'insuffisance des procédés de pressage au moyen desquels on n'extrait souvent que la moitié du jus de la canne ; 2° à la lenteur des opérations qui permet aux fermentations visqueuse et acide de se produire dans le jus ; 3° au mauvais emploi des mélasses qui ne sont jamais recuites et qui retiennent beaucoup de sucre.

Pour extraire le jus de la canne, on faisait passer autrefois successivement les cannes entre des cylindres verticaux (*fig. 10*). Aux cylindres

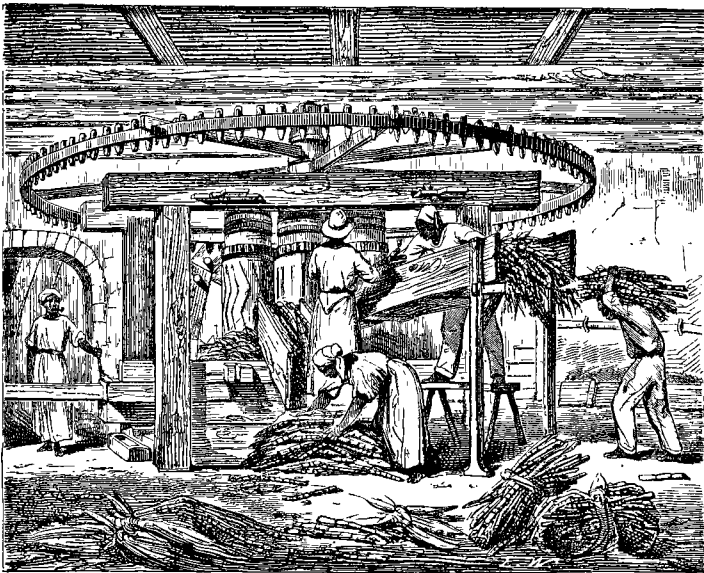


Fig. 10.

verticaux, on a substitué des cylindres horizontaux (*fig. 11*) placés dans un bâti de fonte très-solide, avec armature de fer forgé, qui pressent

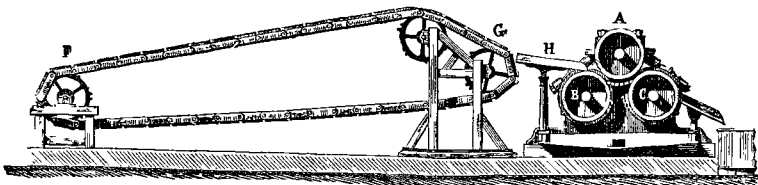


Fig. 11.

plus énergiquement et qui ont porté de 50 à 55, puis à 60 et même à 65 kilogrammes, la quantité de jus extraite de 100 kilogrammes de canne.

On pourrait augmenter le rendement en jus dans la fabrication du

sucré de canne, en employant des moulins à cinq cylindres au lieu de trois. Les cannes seraient alors soumises à quatre pressions successives : on extrairait en outre une portion du jus par endosmose, en injectant de la vapeur mêlée de gouttelettes d'eau sur les cannes avant qu'elles parvinssent à la dernière paire de cylindres (PAYEN). Ces dispositions ont été appliquées par M. Nilus, puis par MM. Derosne et Cail, et elles ont produit les effets attendus ; mais la complication un peu plus grande des presses semble devoir y faire renoncer.

Le jus ou *vesou* ainsi obtenu est dirigé successivement dans une série de cinq chaudières appelées *équipages* ; pour chauffer ces chaudières, on se sert comme combustible des cannes exprimées et sèches (*bagasse*). La plus grande chaudière est destinée à la défécation, qui s'opère au moyen d'une très petite proportion de chaux éteinte que l'on délaye dans le vesou. La température, du vesou est portée à 45° ou 50°, et on l'y maintient jusqu'au moment où le liquide est près d'entrer en ébullition. On le voit alors s'éclaircir ; il se forme à sa surface une écume ferme, épaisse, à travers laquelle apparaît le jus clarifié ; on enlève avec une large écumoire l'écume qui se forme à partir de ce moment jusqu'à ce que le vesou soit près d'entrer en ébullition. Le suc déféqué est transporté à bras dans les trois chaudières qui suivent, où il est évaporé jusqu'à ce qu'il ait atteint la densité de 30° (aréomètre Baumé).

Ce mode de traitement est défectueux. Il se passe d'abord plusieurs heures entre l'extraction du jus et sa défécation ; la température des colonies étant assez élevée, on ne peut éviter la fermentation qui détruit déjà une certaine quantité de sucre ; de plus, le transvasement du sucre à bras occasionne une grande perte de temps. Le mode d'enlever les écumes est encore défectueux ; en effet, avec ces écumes, on enlève une portion du jus ; enfin cette longue ébullition à feu nu, dans trois chaudières, altère nécessairement le sucre. On a évité, dans plusieurs exploitations, ces inconvénients, en remplaçant les anciens équipages par des chaudières à bascule posées en gradins, chauffées par un seul foyer placé sous la chaudière de cuite, et dont la flamme passe successivement sous les quatre autres chaudières.

Le sirop à 30° vient se rendre enfin dans la *batterie* (c'est le nom donné à la dernière chaudière) : là on le cuit à la *plume*, puis on le reçoit dans des *bacs* ou cristallisoirs, percés de trous bouchés avec des chevilles. On brise la croûte cristalline qui se forme pour la répartir également dans la masse, et lorsque les cristallisoirs sont refroidis, on débouche les trous pour donner issue au sirop : après un égouttage suffisant, on retire le sucre des bacs, on l'expose pendant quelque temps à l'air pour le sécher, et on l'enferme dans des tonneaux pour l'expédier en Europe.

L'application du vide à l'évaporation du jus de la canne est venue apporter d'heureuses améliorations à la fabrication du sucre ; mais lorsque les colons, ainsi que quelques-uns commencent à le faire, auront appliqué à l'extraction du sucre de canne les perfectionnements que

nous venons d'indiquer et qui sont adoptés par la fabrication indigène, ils feront certainement à la fabrication du sucre en Europe une concurrence qu'elle ne pourra supporter qu'en redoublant de zèle, d'habileté, et qu'en apportant, dans la culture de la betterave et dans les procédés de fabrication, cette intelligence qui l'a fait triompher jusqu'à présent des obstacles qu'elle avait d'abord rencontrés.

Les résidus de la fabrication du sucre de canne sont utilisés de différentes manières. Les écumes servent d'engrais, la bagasse est employée comme combustible, et la mélasse, fermentée et distillée, donne du *rhum*, du *tafia*, de l'*alcool* ou les liqueurs sucrées ou aromatisées dites *liqueurs des Iles*.

RAFFINAGE DU SUCRE.

Le sucre provenant de la canne ou de la betterave ne peut pas être, en général, versé tout de suite dans la circulation : il faut le raffiner, c'est-à-dire le débarrasser des matières étrangères qu'il contient et dont le poids s'élève, en général, y compris l'humidité, à 10 ou 15 pour 100 du poids du sucre. Ces matières étrangères sont : de l'eau, du sable, de la terre, des débris organiques, des matières colorantes et odorantes, du sucre incristallisable, et quelques sels à base de chaux, de potasse, de soude, de magnésie et d'ammoniaque. L'eau forme toutefois la plus grande partie des corps étrangers au sucre brut; il est rare que le poids de toutes les autres substances réunies s'élève au delà de 3 à 4 centièmes.

Le sucre brut le plus abondant sur la place de Paris a, en moyenne, la composition suivante :

	SUCRE indigène.	SUCRE exotique.
Eau	3,5	4,5
Sels minéraux	1,5	1,0
Matières organiques colorantes, gommeuses (précipitables par le sous-acétate de plomb)	1,0	1,5
Matières insolubles (sable, etc.)	»	1,0
Sucre	94,0	92,0
	100,0	100,0

(M. PELIGOT.)

La composition des mélasses donne l'indication des matières contenues dans les sucres bruts ou *cassonade* de canne. Les mélasses de betterave, quoique d'une saveur moins agréable que celles de canne, présentent à peu près la même composition.

12 kilogrammes de *mélasse de canne* contiennent :

Sucre.	7,561	
Acétate de potasse	1,209,30	
Chlorure de potassium.	0,114,60	
Sulfate de potasse.	0,085,50	
Matières mucilagineuses.	0,076,30	
Phosphate de chaux	0,052	
Substances azotées	0,050	
Silice	0,023,90	
Acétate de chaux	0,016,20	
Phosphate de cuivre.	0,000,20	
Eau	1,800	
Glucose et sucre incristallisable	1,561	(M. PAYEN.)

La première opération du raffinage est la *fonte du sucre*, c'est-à-dire sa dissolution : elle se fait dans une grande chaudière (*fig. 12*) semblable à celle qui sert à la défécation du jus de betterave ; on clarifie ensuite le sirop en y ajoutant 3 à 4 pour 100 de noir fin et une petite quantité de matière albumineuse (sang, blanc d'œuf). La liqueur est portée à l'ébullition au moyen de tuyaux dans lesquels circule de la vapeur ; l'albumine, en se coagulant, rassemble le noir et clarifie complètement le sirop.

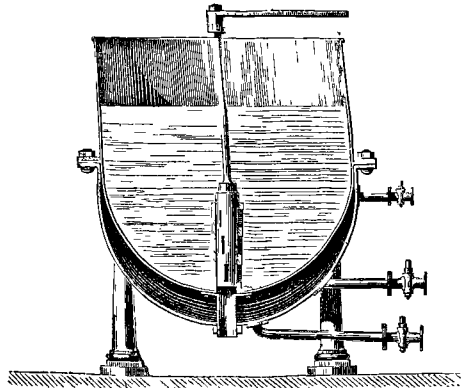


Fig. 12.

On cesse de chauffer et l'on soutire le liquide. Cette opération s'effectue une première fois sur les filtres Taylor (*fig. 13*), qui ont pour but de séparer les matières qui sont en suspension dans le liquide. Ces filtres sont formés par de grands sacs de 50 centimètres de largeur sur 1 mètre de longueur. Ils sont enfermés dans un fourreau de toile de 18 centimètres de largeur, qui fait plisser le sac. Chaque sac renferme une claie d'osier pour maintenir l'écartement de ses deux parois. Ces sacs sont renfermés au

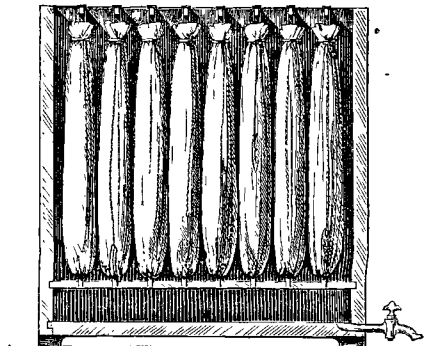


Fig. 13.

nombre de vingt-cinq dans une grande caisse rectangulaire de bois,

doublée de cuivre, d'un mètre de largeur et de profondeur sur 2 de longueur. Le liquide à filtrer est versé dans l'espace libre qui environne les sacs ; il passe à travers du dehors au dedans et les remplit ; puis il s'écoule à mesure dans un double fond par l'ouverture ménagée à la partie inférieure du sac. La filtration de 350 kilogrammes de sucre ne demande pas vingt minutes. Un robinet placé au bas du double fond conduit le liquide clair dans un réservoir.

Le sirop décoloré est dirigé dans des chaudières à vapeur munies d'appareils à produire le vide, pour y être évaporé le plus promptement possible ; de ces chaudières, il est porté dans des cristallisoirs métalliques.

Lorsque les cristaux commencent à se former, on les détache des parois des cristallisoirs avec un grand *mouillon* de bois, sans les briser : on recommence trois fois cette opération, puis on procède au remplissage des formes, qui sont placées dans une pièce à la température de 25° à 30°. Le sirop ne tarde pas à se recouvrir d'une croûte cristallisée qu'on brise à plusieurs reprises au moyen d'un instrument de bois.

Au bout de quinze à vingt heures de repos, les formes sont transportées dans une autre pièce, où elles doivent s'égoutter, après avoir été placées sur un faux plancher troué sur lequel sont établies des rigoles doublées de zinc qui reçoivent le sirop de toutes les formes pour le conduire dans un réservoir commun.

Lorsque l'*égouttage* est terminé, ce qu'on reconnaît en *lochant* les pains, c'est-à-dire en frappant la base de la forme contre un corps dur pour en faire sortir le pain qu'on reçoit dans la main, on procède au premier *terrage*.

Le *terrage* est fondé sur le même principe que la purification du salpêtre au moyen d'une eau saturée d'azotate de potasse pur. Il consiste à traiter le sucre encore impur par un sirop de sucre pur dans un état de concentration tel qu'il ne puisse plus dissoudre de sucre et qu'il exerce exclusivement son action sur les matières étrangères contenues dans le sucre brut. Le *terrage* ne diffère donc du clairçage que par une disposition particulière des vases dans lesquels ces deux opérations sont exécutées.

Dans le *terrage*, le sucre en forme est recouvert d'une couche d'argile délayée dans l'eau, de l'épaisseur d'environ 1 centimètre. Cette argile abandonne peu à peu l'eau qu'elle contenait ; celle-ci dissout la couche de sucre en poudre placée sur la *vergeoise*. Le sirop qui en résulte, parcourt toute la masse en entraînant la mélasse qui colorait le sucre brut. Un seul *terrage* ne suffit pas pour blanchir le sucre brut de betterave : on est obligé de *terrer* jusqu'à trois ou quatre fois. On juge que la purification est terminée lorsque l'argile, à peu près desséchée, peut s'enlever d'une seule pièce.

Le premier *terrage* dure environ dix jours ; on l'exécute dans une pièce non chauffée. Le second *terrage* dure sept ou huit jours. Ces deux *terrages* suffisent lorsque les premières opérations du raffinage ont été exécutées avec soin. On doit avoir la précaution de n'employer dans le *terrage* que les argiles non calcaires et qui ne retiennent ni sulfure ni sulfate de fer.

Après quelques jours de conservation dans les formes et d'exposition à l'air, les pains sont transportés dans une étuve où s'opère leur complète dessiccation. Quant aux sirops provenant de ces différentes opérations, on leur fait subir de nouvelles cuissons qui donnent des sucres de deuxième qualité, appelés *lumps*, *bâtardes*, *vergeoises*.

Dans les fabriques récentes bien organisées, on ne terre plus. On soumet d'abord le sucre à trois clairçages successifs, et enfin à un dernier clairçage pour lequel les formes communiquent, au moyen d'un caoutchouc, avec un appareil faisant le vide, qui force les clairçages à passer très-rapidement sur le sucre, et le purifie ainsi en quelques instants.

Dans un assez grand nombre d'usines, le sucre brut, avant d'être livré au raffinage, est soumis à l'opération du *clairçage*, qui consiste à le laver directement avec une *clairce*, c'est-à-dire avec du sirop marquant 33° à l'aréomètre. Ce clairçage se fait ordinairement dans des caisses rectangulaires, dont le fond est garni d'un tissu métallique et dans lesquelles le sucre en poudre ou en petits cristaux reçoit de la clairce de plus en plus blanche. Il est ainsi amené à un état de décoloration et de pureté qui permet de préparer immédiatement des pains de sucre bien blancs, en refondant les produits et les filtrant sur du gros noir avant la nouvelle cuisson.

L'opération du clairçage, telle qu'elle vient d'être indiquée, a été remplacée, à Famars, dans la fabrique de MM. Harpignies et Blanquet, par un procédé extrêmement ingénieux, dû à M. Syrig; on peut considérer ce procédé comme le plus beau perfectionnement que la fabrication du sucre ait subi depuis longtemps. Ce procédé consiste à utiliser la force centrifuge pour l'expulsion des sirops et des clairces avec lesquels les sucres sont mêlés. Il permet de remplacer le clairçage et le raffinage ordinaire du sucre, qui dure environ un mois, par une opération qui n'exige que quelques minutes.

L'appareil dans lequel la force centrifuge est utilisée pour purifier le sucre, est analogue à celui connu sous le nom d'*hydro-extracteur*, *turbine*, *diable* ou *toupie*, et qui est en usage dans les blanchisseries pour commencer la dessiccation des toiles. Il se compose d'une cage métallique AA (*fig. 14*) placée au

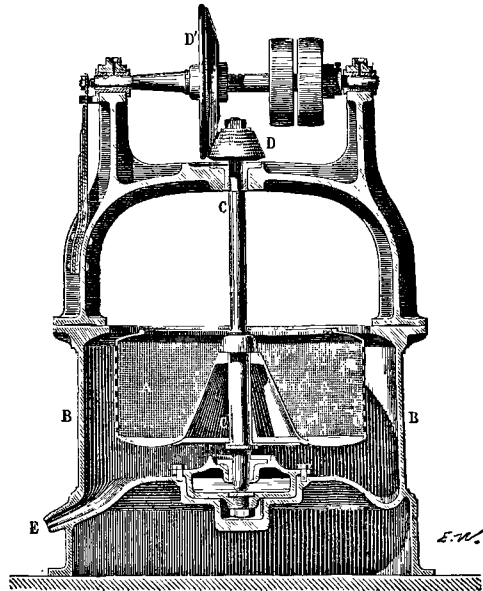


Fig. 14.

centre d'une enveloppe de fonte BB, et attachée à la base d'un axe central et vertical CC, auquel un engrenage DD'' communique une vitesse de 1200 tours à la minute. Lorsqu'on introduit dans cet appareil, dont les parois latérales sont formées d'un tissu métallique très-solide, du sucre brut mis en pâte liquide avec de la clairce à une température de 60°, la masse pâteuse, soumise aux effets d'une rotation excessivement rapide, s'élève contre les parois latérales du cylindre, et laisse échapper à travers le tissu métallique la partie liquide dont l'écoulement est convenablement ménagé.

Dès que le sucre est ainsi purifié, sans arrêter le mouvement de l'appareil, on verse dans le fond du tambour de la clairce nouvelle plus blanche que la première, et bientôt cette clairce pénètre uniformément à travers le sucre. Enfin une nouvelle addition de clairce bien blanche sert à laver le sucre de la même manière. Les clairces expulsées sont réunies et rentrent dans le cours de la fabrication du sucre.

Sucre royal. — On donne le nom de *sucre royal* à du sucre parfaitement blanc, et en cristaux brillants, qu'on obtient en soumettant à une nouvelle clarification au blanc d'œuf, au noir et à deux terrages, des pains de sucre qui sont déjà d'une belle qualité.

Sucre tapé. — Pour obtenir le sucre tapé, on remplit de lumps terrés en poudre, et légèrement humides, des formes de bronze dans lesquelles le sucre se tasse au moyen de trois chutes réitérées sur la tête arrondie de cette forme : le pain a pris alors assez de corps pour être loché et étuvé.

Il est évident que le sucre tapé est loin d'avoir la qualité du sucre en pain raffiné. Pour l'obtenir, on emploie en effet le sucre de deuxième qualité; il donne des dissolutions sensiblement colorées : il a du reste dans le commerce une valeur moindre que le sucre en pain raffiné.

Sucre candi. — C'est avec du sirop de différentes nuances qu'on obtient les trois espèces de sucre candi, blanc, blond et brun, qu'on livre à la consommation : le sirop pour le premier sucre doit avoir la preuve de la grande plume; pour le second, celle de la plume, et, pour le troisième, il doit être cuit au petit soufflé seulement.

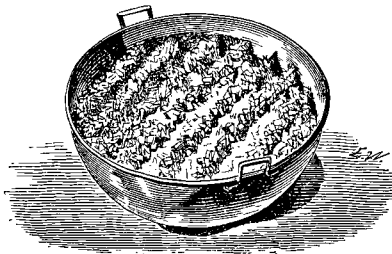


Fig. 15.

Amenés à ce point de cuisson, les sirops sont versés dans des bassines de cuivre de la contenance de 10 à 12 litres (fig. 15) : on a tendu dans les vases des fils destinés à recevoir des cristaux qui s'y attachent et qui forment des filets qu'on préfère assez généralement aux cristaux des parois. Ces vases placés d'avance dans une étuve où on les emplit, y sont maintenus pendant huit jours à une température de 75° qui détermine l'évaporation du sirop, et par suite la formation

des cristaux. On retire les cristallisoirs, on brise un des coins de la croûte cristalline qui les recouvre; on décante l'eau mère; on met les cristaux à égoutter; on plonge pendant quelques instants les vases dans l'eau bouillante, et, par un léger choc, on détache le sucre candi qui présente la forme du vase où il a cristallisé. Ce sucre est ensuite desséché à l'étuve pendant vingt-quatre heures.

Les sirops provenant de l'égouttage peuvent subir une nouvelle cuite et former encore du candi, lorsqu'ils ne sont pas trop colorés, comme ceux du candi brun; si les sirops sont trop colorés, on les *sable*, c'est-à-dire qu'on rapproche les sirops jusqu'au point où le sucre peut avoir perdu la presque totalité de son eau de cristallisation. On retire alors le vase du feu; on agite vivement, avec une spatule de bois, et l'on obtient ainsi un sucre sablé brun qu'on emploie dans la fabrication du chocolat commun.

Sucre d'orge, sucre de pomme. — On vend dans le commerce, sous les noms de *sucre d'orge*, *sucre de pomme*, du sucre dans lequel depuis longtemps on ne fait plus entrer ni orge, ni pomme. Ce sucre, nouvellement préparé, est légèrement brun et transparent; après quelques jours de préparation, il *tourne* et devient opaque.

On prépare le sucre d'orge en amenant le sirop au *cassé*, qui est un degré de cuisson supérieur à la plume. On détermine le degré de cette cuisson en plongeant le doigt dans l'eau, le portant ensuite dans le sirop et le remettant avec une grande promptitude dans l'eau froide: si le sucre a atteint son point de cuisson, il doit facilement se détacher du doigt, se casser et se briser sous la dent. On le verse alors sur une pierre à bords légèrement huilés, et lorsqu'il peut être manié avec la main, on le pétrit légèrement pour éviter la cristallisation; on le coupe par morceaux qu'on roule à la main entre des châssis placés sur une pierre, qui conservent aux bâtons une dimension uniforme.

Le sucre qu'on vend sous le nom de *sucre de pomme* est préparé avec du sucre plus blanc que celui qui sert à la préparation du sucre d'orge.

Nous avons donné précédemment l'explication de ce phénomène.

EMPLOI DES MÉLASSES.

Les mélasses sont, en général, soumises à la fermentation et servent à préparer de l'alcool: 2500 kilogrammes de mélasse peuvent fournir 1200 litres d'alcool à 93°. Les mélasses des colonies contiennent en général 45 pour 100 de sucre de canne et 22 pour 100 de glucose.

Pour faire fermenter les mélasses, on commence par les étendre de dix fois leur poids d'eau; on les sature par l'acide sulfurique; on élève la température du liquide à 25°, puis on y ajoute de la levûre de bière.

On tire souvent parti du résidu salin que laissent les mélasses. M. Dubrunfaut a reconnu, en effet, que 100 kilogrammes de mélasse laissent 12 kilogrammes de résidu riche en alcalis. Ce résidu est formé

de 11 parties de sulfate de potasse, 17 parties de chlorure de potassium, 45 parties de carbonate de potasse, et 34 parties de carbonate de soude.

M. Dubrunfaut a, en outre, indiqué un procédé qui permet d'extraire la presque totalité du sucre contenu dans les mélasses. Ce procédé consiste à traiter les mélasses par une dissolution de sulfure de baryum, ou d'hydrate de baryte. Le sucrate de baryte qui se forme est lavé à chaud et traité par un courant d'acide carbonique qui met le sucre en liberté. Il suffit, pour éliminer toute trace de baryte, de filtrer la dissolution sur du noir d'os après y avoir délayé, pour 1000 kilogrammes de sirop, 2 kilogrammes de sulfate de chaux additionné de 2 kilogrammes d'acide sulfurique à 66°. On clarifie ensuite par les procédés ordinaires du raffinage. Ces moyens permettent d'extraire économiquement du sucre blanc des mélasses brunes ; mais depuis que le sucre ainsi obtenu a été taxé aux mêmes droits que le principal produit directement extrait des jus, tout le bénéfice a cessé, et cette nouvelle industrie n'a pas continué.

Le jus de canne et le jus de betterave présentent une différence notable de saveur, due aux substances étrangères propres au suc de chacune de ces plantes. Le traitement manufacturier par lequel on extrait le sucre altère ces jus et augmente la différence qui existait entre le produit de la canne et celui de la betterave : le jus de canne reste aromatique et sucré, tandis que celui de la betterave acquiert une saveur âcre et une odeur désagréable.

Les sucres bruts n'ont donc pas les mêmes caractères, tandis que les sucres blancs et complètement épurés présentent une identité parfaite.

SUCRE D'ÉRABLE.

Dans quelques-uns des États qui constituent la fédération des États-Unis du Nord-Amérique, on retire du sucre cristallisable de la sève de l'érable à sucre (*Acer saccharinum*).

On se procure la sève de l'érable en perforant le tronc, à la profondeur de 1 à 2 pouces. On place alors un tuyau légèrement incliné et qui ne pénètre pas tout à fait au fond du trou : au-dessous de cette espèce de gouttière, se trouve un vase pour recevoir le liquide qui doit s'écouler. L'usage est de perforer d'abord l'arbre sur le côté qui regarde le sud ; quand l'abondance de la sève commence à diminuer, on ouvre alors une autre issue sur le côté nord. La saison la plus favorable est le commencement du printemps, en février, mars et avril ; la sève s'écoule pendant cinq ou six semaines. On obtient d'autant plus de liquide que

les jours sont plus chauds et les nuits plus fraîches. La quantité recueillie en vingt-quatre heures varie de 1 quart de gallon à 5 gallons.

La sève recueillie peut varier de 1 à 20 litres. La température de l'air exerce sur l'évacuation de la sève la plus grande influence : par exemple, elle cesse totalement pendant les nuits où il gèle, après un jour qui a été très-chaud. (HUMBOLDT, BOUSSINGAULT.)

Ces arbres ne paraissent du reste pas souffrir beaucoup de ces perforations réitérées.

En général, un érable de dimensions ordinaires fournit, dans une saison favorable, 113 litres de sève, produisant 2^{kil},500 de sucre (environ 5 livres $\frac{1}{2}$ américaines). C'est cette quantité que l'on envisage comme le rendement annuel de l'arbre.

On doit donc supposer qu'en général la sève contient à peu près 2,50 de son poids en sucre égoutté. On a du reste reconnu que, par la culture, l'*Acer saccharinum* devient plus productif. Ainsi les érables des forêts qui ont été isolés, en abattant les arbres environnants qui leur dérobaient la lumière du soleil, ou bien encore des arbres transplantés dans les vergers, ont rendu une sève plus abondante, plus riche, et qui renfermait jusqu'à 3 pour 100 de sucre.

L'extraction du sucre de la sève de l'érable ne présente rien de particulier ; on suit une méthode analogue à celle qui est pratiquée pour le traitement du jus de la canne. On doit se hâter de la soumettre à l'ébullition, parce qu'elle s'altère et qu'elle fermente très-rapidement, à ce point que, dans plusieurs localités des États-Unis, on en fait une liqueur alcoolique analogue à celle donnée par le jus de canne qui a subi la fermentation. Dans la préparation du sucre d'érable, on obtient une quantité notable de mélasse, à cause de l'abondance des sels solubles qui existent dans la sève. On sait d'ailleurs que, par la combustion, l'érable laisse des cendres très-riches en potasse. La sève de l'érable renferme de l'acétate de potasse, du chlorhydrate, du sulfate de potasse, du phosphate acide de chaux et de magnésie.

Le sucre de l'érable à l'état brut a une couleur brune ; il renferme un peu de mannite ; on retrouve surtout cette mannite avec les matières salines dans les mélasses de ce sucre. On ne s'occupe pas du raffinage de ce sucre, qui est consommé dans les contrées mêmes de production. Ce sucre d'ailleurs perdrait considérablement au raffinage.

(AVEQUIN.)

Purifié par plusieurs cristallisations successives dans l'alcool, le sucre d'érable présente l'aspect, les solubilités et les réactions essentielles du sucre de canne. Sa forme cristalline et son pouvoir rotatoire sont identiques avec ceux du sucre de canne. (BERTHELOT.)

La fabrication du sucre d'érable est des plus grossières ; elle se fait dans les forêts mêmes en plein vent, dans des chaudières de fer contenant une centaine de litres.

La fabrication de cette sorte de sucre est d'une grande ressource pour

les établissements nouveaux qui se forment dans les contrées où l'éérable à sucre croît en abondance dans les forêts; mais il est évident que cette manière de se procurer le sucre ne peut convenir que dans quelques localités très éloignées des centres de populations, où cette matière peut suppléer le sucre de canne pour les gens de la campagne.

On fait du sucre d'éérable depuis de longues années dans les États-Unis.

L'État de l'Ohio produisait	3,033,806 livres de ce sucre.
Le Kentucky en faisait	2,471,647 — —
En 1840, la totalité du sucre d'éérable produit dans les États-Unis s'est élevée à	35,103,703 — —
Soit environ	15,912,000 kilogrammes.

En 1844, quatre États de l'Union américaine, *Indiana, Ohio, Vermont, New-York*, ont donné plus de 25,000,000 de livres de sucre d'éérable. Cette récolte n'est pas la même tous les ans; elle varie selon les saisons plus ou moins favorables. Dans les États du nord et de l'ouest réunis, la récolte annuelle peut s'élever à 35 ou 40 millions de livres, et les mélasses à 600 ou 700 mille gallons; ces résultats ne doivent être considérés que comme approximatifs.

La livre anglaise, usitée aux États-Unis, égale 453^{gr},25. Le gallon anglais, usité aux États-Unis, égal 3^{lit},78515.

En 1850, les États-Unis n'ont produit que 34,253,436 livres de sucre d'éérable.

Les mélasses fournies par ce même sucre se sont élevées à environ 626,000 gallons (2,365,625 litres), soit 23,656 hectolitres $\frac{1}{4}$.

(AVEQUIN.)

SUCRE DE PALMIER.

Les indigènes de la Malaisie, de l'Inde et surtout ceux de Java, font une énorme consommation d'un sucre particulier, qu'ils nomment *jagre* ou *jaggery* (en tamoul, *vellam*, suc épais d'un arbre), et qu'ils tirent du produit séveux de quelques palmiers. Les *Cocos nucifera* et *nipah*, *Borassus gomutus* et *flabelliformis*, *Caryota urens*, *Phoenix dactylifera* et *Sagus Rumphii* sont plus particulièrement exploités en vue de la fabrication de ce sucre, dont ils renferment une quantité beaucoup plus considérable que les autres palmiers, qui cependant en contiennent toujours, mais en proportion très variable.

(L. SOUBEIRAN.)

Ce produit peut être assimilé au sucre de canne pour ses caractères et ses propriétés : car il résulte d'expériences faites sur de grandes quantités qui en ont été importées à Marseille, qu'il se raffine comme du sucre de première qualité, c'est-à-dire qu'il cristallise et blanchit. (ITTER.)

Des expériences récentes ont du reste démontré la complète identité de ce sucre avec le sucre de canne. Deux échantillons de sucre de palmier de Java (*Sagus Rumphii*), qui présentaient l'aspect d'une masse grenue et cristalline, d'une teinte brunâtre, imprégnée d'une mélasse liquide, ont été lavés avec de l'alcool froid, comprimés fortement, et fait cristalliser à deux reprises dans l'alcool bouillant, avec le concours du noir animal. On a ainsi obtenu des cristaux durs et brillants, semblables à ceux du sucre de canne. Ils en possèdent le goût, les solubilités et les réactions essentielles : ils fermentent au contact de la levûre de bière, sont presque inaltérables à 100° par la potasse, par la baryte et par le tartrate cupro-potassique. L'acétate de plomb ammoniacal les précipite. L'acide chlorhydrique fumant les détruit à 100°. Sous l'influence de l'acide sulfurique étendu, ils sont changés immédiatement à 100° en un glucose apte à réduire le tartrate cupro-potassique, destructible par l'action des alcalis, etc.

A ces ressemblances générales vient se joindre l'identité de la forme cristalline et du pouvoir rotatoire. (BERTHELOT.)

Nous ajouterons à ce que nous venons de dire quelques indications sur la manière dont on extrait le sucre ou jagre de palmier.

Le *jagre* du *Cocos nucifera* s'obtient par l'évaporation à feu nu du *callou* ou *vin de palme*, auquel on ajoute un peu de chaux, dans le but de neutraliser les acides et de prévenir la fermentation, surtout quand on ne fait pas évaporer immédiatement après la récolte du suc séveux. Pour obtenir le callou, on opère de la manière suivante. Dès que le spadice ou pédoncule floral du palmier est à moitié développé, tandis que la spathe reste fermée, on coupe la pointe de ce dernier organe : on serre le bout amputé avec une ligature faite avec la feuille du palmier, et l'on frappe avec un petit bâton la surface de la portion restante du spadice. L'opération se répète quinze jours durant, et chaque jour on enlève une tranche mince du moignon. La blessure commence alors à saigner, et l'on en reçoit le suc dans un petit vase fixé au-dessous d'elle : ce suc, ou *callou* des indigènes, est nommé *toddy* par les Anglais. Chacun des jours suivants, on rafraîchit la coupe par l'abscission d'une tranche mince ; mais lorsque l'écoulement est établi, on cesse de battre le spadice. On recueille à part, jour par jour, le jus écoulé (HOOKER). L'exsudation, plus abondante pendant le jour que pendant la nuit, peut fournir, pour un beau cocotier, plus de 500 livres de callou. (MARTINS.)

Le callou, bien évaporé en consistance sirupeuse épaisse, est coulé dans des noix de coco, où, par le refroidissement, il se prend en masses qui ont la forme de pains ronds. Si le callou est de bonne qualité, il doit rendre un cinquième de son poids en jagre, c'est-à-dire vingt-quatre onces par gallon (BERTOLLACCI). On met alors le sucre dans les huttes au-dessus du foyer, pour le préserver de l'humidité, qui le ramollirait ; puis quand il est bien sec, on l'enveloppe dans des feuilles, et on le livre à la consommation.

Le jagre de cocotier se fabrique aux Maldives, sur la côte de Coromandel, dans le Guzerate, aux Moluques et à Ceylan (REYNAUD). Dans ce dernier pays, on préfère fabriquer de l'eau-de-vie avec le cocotier, et tirer le jagre du *Borassus flabelliformis* et surtout du *Caryota urens*. Les individus qui se livrent spécialement à cette fabrication emploient un mode d'opération très analogue à celui que nous avons décrit plus haut, et qui ne diffère guère que par le soin extrême qu'ils prennent de bien purifier les vases où ils reçoivent le suc. (D^r SMITH.)

Le *Borassus flabelliformis*, L. (*Lantarus domestica*, Gærtn.), en tamoul *panei*, abonde sur la côte de Coromandel, principalement dans le Ramnad et aux environs de Tutucorin; aussi y est-il, comme à Ceylan, l'objet d'une exploitation suivie par les indigènes. Dans ces dernières années, des Français ont établi à Vandipaléom une sucrerie qui fournit environ chaque année dix-huit cents tonneaux de jagre de *Borassus*. Celui que fabriquent les indigènes (en tamoul, *pana'm karkandu*) n'est qu'un sirop très épais et de qualité inférieure, ne pouvant en rien être comparé aux produits de la fabrique française.

Le dattier (*Phoenix dactylifera*, L.) est exploité plus ordinairement sur la côte d'Orixa, où il est beaucoup plus abondant que sur la côte de Coromandel, et surtout qu'aux environs de Pondichéry, parce que ses produits sucrés (en tamoul, *peris'u vellam*) sont beaucoup plus faciles à obtenir, sont de qualité supérieure et laissent moins de déchet.

Dans le Travancore, où l'on exploite surtout le *Caryota urens*, pour en tirer du sagou, on fait aussi de petites quantités de jagre avec le suc séveux du même arbre.

Le jagre de *Nipah*, le plus estimé de tous les sucres de palmiers par les Javanais, provient d'un petit palmier dont la taille ne dépasse guère celle d'un homme, et qui végète surtout sur les bords de la mer, à l'embouchure des rivières ou dans les criques; il est brun, grassex et très peu cristallin: il a un arrière-goût salé qui, très probablement, est dû aux circonstances dans lesquelles vit la plante qui le fournit.

Le moyen employé par les Javanais, pour récolter la sève qui doit fournir le jagre, consiste à opérer la section au tiers de la longueur d'un bourgeon florifère, qui apparaît seulement quand l'arbre a atteint sa troisième année, et se montre ensuite chaque année jusqu'à la mort de l'arbre. On adapte en dessous de la section un vase de terre, et chaque matin, avant le lever du soleil, on recueille dans des vases de bambou le suc écoulé pendant la nuit et dont on peut évaluer la quantité à environ un litre et demi. Le bourgeon, ainsi mutilé, donne de la sève pendant environ trois mois, et, vers cette époque, on répète l'opération sur un second bourgeon.

La sève une fois obtenue, on la fait évaporer dans une bassine jusqu'à consistance sirupeuse. On la verse alors dans un autre vase pour la refroidir; on coule dans de petits paniers, et on livre à la consommation.

Le *jagre de Gomuti* (*yaula-itan* des habitants d'Amboine), brun-chocolat et gras comme celui de nipah, dont il ne diffère que par l'absence d'arrière-goût salé, est produit par un gros palmier, le *Borassus gomutus*, Rumph. (*Arenga saccharifera*, Labill.), très commun sur les côtes basses, les pentes des montagnes et les vallées marécageuses.

Pour obtenir la sève du *Gomuti*, on perce avec un bâton pointu une des spathes, longues d'environ trois ou quatre pieds, au moment où les fruits commencent à paraître ; on répète l'opération trois jours de suite : la sève afflue alors dans la partie lésée, que l'on incise et d'où elle coule abondamment dans un vase. Le jus ainsi obtenu est traité comme celui du nipah.

Le *jagre d'Aren* (*Sagus Rumphii*) est très estimé des Javanais, qui le préfèrent beaucoup au sucre de canne, et qui l'obtiennent en faisant bouillir vivement la sève pendant deux heures dans une chaudière de fer : ils ajoutent des *fèves de remirié*, et abandonnent à lui-même le sirop qui, par le refroidissement, prend de la consistance en moins d'un quart d'heure : ils le battent comme du beurre, et ils le mettent en formes. Le *Sagus Rumphii*, grand arbre qui croît surtout sur les pentes des coteaux, est cultivé avec le plus grand soin par les Javanais, bien qu'il ne donne guère que vers l'âge de dix à onze ans ; mais ses produits sont en très grande faveur auprès des indigènes, qui le soignent peut-être moins pour le jagre que pour son vin, qui a le goût de notre vin doux, avec quelque chose de douceâtre peu agréable.

On se procure le jus en opérant de la manière suivante. Aussitôt que la fleur commence à marquer, on ouvre une enveloppe qu'on bat avec un morceau de bois, pour y faire une blessure ; on la secoue ensuite violemment pendant un quart d'heure, pour y déterminer une inflammation. Chaque jour, pendant un mois, on recommence cette opération, après quoi on coupe la fleur, dont il ne reste plus que le pédoncule. On y applique alors, pendant quarante-huit heures, un emplâtre composé d'oignons blancs, de la racine de l'arbre *gingiang* et de la feuille du *tjarand*. Enfin, on rafraîchit la section du pédoncule et l'on y applique un long bambou troué destiné à recevoir la liqueur (ITER).

(LÉON SOUBEIRAN.)

SUCRE DE SORGHO.

La plupart des espèces du genre Houque ou Houlque (*Holcus*), qui sont généralement confondues sous le nom de *Sorgho*, renferment à l'époque de la maturité une grande quantité de matière sucrée dans le tissu cellulaire abondant qui forme la portion centrale de leur tige ; mais la plus remarquable de toutes est la *Houque saccharine* ou *Sorgho saccharin*, pour laquelle on a reconnu que l'exploitation de ce sucre pouvait devenir avantageuse.

(DUCHARTRE.)

La houque saccharine, dont la connaissance est due à M. Montigny,

consul de France dans le Céleste Empire, est originaire de l'Indo-Chine et des Indes orientales ; on la trouve aussi en Arabie, et, depuis quelques années, elle est cultivée dans le midi de la France (en 1855, on en a planté environ 30 hectares). Le sorgho saccharin se développe dans toute espèce de terrain ; mais les sols humides et convenablement fumés lui conviennent mieux. (HÉTET.)

La tige de cette plante, qui peut être considérée comme une véritable canne à sucre, contient une forte proportion de jus sucré, renfermant des proportions variables de sucre. Des expériences récentes ont démontré que les tiges de sorgho non mûres laissent, par la dessiccation, 20 pour 100 de résidu sec, tandis que les tiges mûres laissent 30 pour 100.

Ce résidu représente la tige et les principes solides dissous dans le jus. Comme le poids de la matière des tiges proprement dites est à peu près le même (40 pour 100) dans les deux cas, il résulte que, dans le sorgho mûr, le jus sucré est plus riche que dans le sorgho non mûr.

Lorsque la tige de sorgho est verte et la panicule à peine formée, l'analyse n'indique que des quantités minimales de sucre ; puis la proportion va toujours en augmentant à mesure qu'on approche de la maturité. La *graine noirâtre non durcie* et la *tige verte*, tels sont les indices d'un rendement maximum. Si la maturité que ces indices caractérisent est dépassée, il y a perte de sucre. Des analyses très précises ont démontré que le sucre du sorgho n'est du sucre cristallisable que lorsque le sorgho est arrivé à la maturité : à ce moment, les indications de la saccharimétrie optique et de la fermentation sont à peu près les mêmes ; mais tant que le sorgho n'est pas mûr, la fermentation donne un rendement bien supérieur aux indications de l'analyse optique.

On peut donc considérer le sorgho dont la graine est arrivée à maturité comme contenant son sucre presque exclusivement à l'état de sucre cristallisable et dans une proportion qui dépasse souvent 15 pour 100 de son poids. (LEPLAY.)

L'expérience a du reste démontré que, par des cristallisations répétées dans l'alcool bouillant avec le concours du noir animal, le sucre brut extrait du sorgho pouvait donner de gros cristaux durs et brillants semblables au sucre candi.

Ils en ont le goût, les solubilités et les réactions essentielles relativement à la levûre, aux alcalis, à l'acétate de plomb, au tartrate de cuivre et à l'acide sulfurique.

La forme cristalline et le pouvoir rotatoire sont identiques.

(BERTHELOT.)

La forte proportion de sucre entièrement identique avec le sucre de canne et le sucre de betterave que peut fournir le sorgho, laisse entrevoir un bel avenir pour la fabrication du sucre avec cette plante.

Il est une autre question aussi très-importante pour l'avenir de la

culture et de l'industrie du sorgho : nous voulons parler de la dessiccation.

Cette opération, pratiquée avec succès dans l'industrie de la betterave, ne s'y est pas généralisée à cause des difficultés de l'opération et des frais d'installation.

Appliquée au sorgho dans certaines conditions, la dessiccation a pu devenir une opération facile à pratiquer dans chaque centre de grande culture, au moyen d'appareils mobiles pouvant être facilement transportés d'un point dans un autre.

Le sorgho ainsi desséché peut se conserver indéfiniment, être mis en réserve, et servir à alimenter la fabrication pendant les deux cents jours de chômage.

Enfin, par la dessiccation, le sorgho perd 70 pour 100 de son poids et diminue ainsi de 70 pour 100 les frais de transport. (LEPLAY.)

L'opération se pratique de la manière suivante. Les tiges ou cannes de sorgho, coupées au ras du sol, sont apportées à l'habitation, où des femmes détachent les feuilles et séparent les panicules chargées de graines noires (les feuilles sont employées comme fourrages, et les graines sont mises à sécher dans un lieu aéré et sec : ces dernières contiennent des principes colorants qui paraissent devoir rendre des services à la teinture et dont nous nous occuperons plus loin en traitant des matières colorantes). Les tiges dépouillées sont portées au moulin ; là une roue hydraulique ou une machine à vapeur communique le mouvement et la puissance à trois cylindres de fonte, placés horizontalement, dont deux, superposés à un troisième, tournent ensemble dans un sens opposé à ce dernier. Les cannes, introduites entre les cylindres, subissent ainsi deux pressions successives. Le suc s'en écoule et tombe dans un bassin inférieur, où il est puisé par une pompe à laquelle la roue hydraulique communique le mouvement. La bagasse est destinée à servir de litière et ensuite d'engrais.

A ce point de l'opération, le jus ou vesou, déféqué et évaporé, donne du sucre cristallisable. (HÉTET.)

Comme on le voit, ce procédé est entièrement conforme au procédé suivi pour le sucre de canne. Le temps seul peut montrer si cette fabrication répondra aux espérances que les premiers essais ont fait concevoir.

SUCRE DE MAÏS.

Depuis longtemps on avait reconnu que le parenchyme qui remplit le chaume du maïs, renferme une certaine proportion de matière sucrée, et quelques observateurs en avaient même extrait du sucre analogue à celui fourni par la canne à sucre. Dans ces dernières années, on a reconnu que ce sucre, dont la quantité est peu considérable lorsqu'on laisse la plante passer par toutes les phases de la végétation, s'accumule dans son tissu en quantité beaucoup plus forte lorsqu'on enlève les

efflorescences sans leur laisser le temps de se développer : à l'aide de cette castration, le maïs paraîtrait pouvoir remplacer la canne à sucre. On fabriquerait même actuellement à la Nouvelle-Orléans du sucre qui proviendrait du maïs. (PALLAS.)

SUCRE DE CAROUBIER.

Le fruit du caroubier renferme un sucre cristallisable particulier mélangé avec une grande quantité de sucre liquide. Aussi est-il fort difficile d'obtenir la première cristallisation, même après un repos prolongé des extraits sirupeux. On fait recristalliser ce sucre dans l'alcool. On n'a pas préparé ce sucre en assez grande quantité pour l'étudier complètement, et surtout pour préparer des cristaux bien nets. Les cristaux obtenus, assez volumineux d'ailleurs et semblables par leur aspect à ceux du sucre de canne, présentaient des faces ternes et arrondies, peu propres à des mesures précises. L'aspect, le goût, les solubilités du sucre de caroubier, les réactions qu'exercent sur ce sucre la levûre, les alcalis, l'acétate de plomb, le tartrate de cuivre, l'acide sulfurique étendu, sont exactement celles du sucre de canne. Le pouvoir rotatoire de ce sucre ne présente pas de différence appréciable avec le sucre de canne. L'identité du sucre cristallisable de caroubier avec le sucre de canne ne peut donc pas paraître douteuse. (BERTHELOT.)

GLUCOSE. — SUCRE DE RAISIN. — SUCRE D'AMIDON. $C^{12}H^{12}O^{12} + 2HO$.

C ¹²	900,00	36,36
H ¹⁴	175,00	7,07
O ¹⁴	1400,00	56,57
	<u>2475,00</u>		<u>100,00</u>

HISTORIQUE. — Löwitz et Proust sont les premiers chimistes qui ont constaté la différence existant entre le sucre de canne et le sucre qui recouvre certains fruits secs, tels que les figues, les pruneaux, les raisins. Plus tard, Kirchoff a constaté la transformation de l'amidon en sucre par l'ébullition avec l'acide sulfurique dilué ; quelque temps après, Braconnot annonçait que la cellulose pouvait éprouver la même métamorphose. La composition de cette substance, à laquelle on a donné le nom de *glucose* ($\gamma\lambda\upsilon\kappa\delta\varsigma$, doux), a été déterminée par de Saussure et Proust,

PROPRIÉTÉS. — Le glucose a pour composition $C^{12}H^{12}O^{12}, 2HO$. En rapprochant cette formule de celles qui représentent l'amidon, le ligneux et les gommés, on voit que le glucose diffère seulement par les éléments de l'eau, des corps neutres que nous venons de citer. L'amidon, en se changeant en glucose, éprouve donc simplement une hydratation. Mais, avant

de subir cette métamorphose, l'amidon passe généralement à l'état de dextrine (1) qui, en s'hydratant, se transforme en glucose.

Le glucose se sépare lentement de l'eau en petits cristaux mamelonnés. Il se dépose de sa dissolution alcoolique en tables carrées ou en cubes ; sa saveur est faiblement sucrée. Il faut 2 parties et demie de glucose pour sucrer autant que 1 partie de sucre de canne. L'alcool dissout plus facilement le glucose que le sucre de canne. La chaleur ramollit le glucose à 60° environ ; à 100°, il perd 2 équivalents d'eau, c'est-à-dire 9 pour 100, et se transforme en une masse jaune et déliquescente ; à 170°, il se caramélise. Il est moins soluble dans l'eau que le sucre de canne ; il exige pour se dissoudre une fois et un tiers son poids d'eau froide. Il est soluble dans l'alcool absolu, bien qu'en faible proportion, et peut y cristalliser.

Quand on fait traverser une dissolution de glucose par un rayon de lumière polarisée, on observe dans le plan de polarisation une série de nuances appartenant au spectre solaire ; si l'on donne à ce plan un mouvement de rotation de gauche à droite, ce sucre, comme on le dit, *tourne à droite*.

(1) Dans un ouvrage publié récemment, que nous n'avions pas encore entre les mains lorsque nous avons donné les caractères de la dextrine, M. Mulder examine les réactions de la dextrine obtenue par les différents modes de préparation de cette substance, et il arrive à cette conclusion, qu'il existe plusieurs dextrines différentes. Nous extrairons textuellement de l'ouvrage de M. Mulder les caractères de ces différentes dextrines :

« Il existe une très-grande confusion en ce qui concerne les caractères attribués aux substances que l'on désigne sous le nom de *dextrine*. La manière dont ces matières se comportent à l'égard de l'iode, a donné lieu à des indications tout à fait différentes. Schlossberger désigne sous le nom de *dextrine* une substance qui est précipitée par le sous-acétate de plomb, tandis que, d'après Gerhardt, la dextrine n'est pas précipitée par ce réactif. Une étude plus approfondie des réactions de cette substance était donc nécessaire : dans la préparation de la bière, la dextrine joue un rôle capital, et elle est en outre un principe constituant de cette boisson. Dans l'examen de la bière, nous rencontrons trois sortes de dextrines : une première faisant partie du grain, une deuxième se formant par une forte torréfaction du grain, et une troisième se produisant par la transformation de l'amidon pendant la germination et pendant la macération.

» On ne peut reconnaître aucune différence entre la dextrine qui existe toute formée dans les grains et celle qui se produit par la transformation de l'amidon pendant la germination et la macération. Mais il n'en est pas de même de la substance gommeuse que l'on obtient par la torréfaction du grain.

» Je donnerai d'abord quelques détails relatifs à la préparation de cette dernière sorte de dextrine.

» A une température de 160° à 180°, l'empois à l'état humide est transformé très-rapidement, d'abord en dextrine, puis en sucre. Si l'on chauffe jusqu'à 295° des grains d'amidon que l'on a préalablement desséchés en les maintenant pendant un temps suffisamment long à une température de 200°, l'amidon ne perd plus que 1,7 pour 1000 de son poids, et cette perte, qui est évidemment très-faible, n'est pas la conséquence

Le glucose affecte trois états distincts, au point de vue de ses propriétés rotatives. Le glucose, amené à une rotation permanente par une dissolution dans l'eau suffisamment prolongée, possède le pouvoir rotatoire le plus faible. Si l'on représente par 1 ce pouvoir rotatoire, le pouvoir du même glucose récemment dissous est égal à 2, et celui du glucose de malt est égal à 3.

Le pouvoir rotatoire du premier, rapporté à la teinte de passage et à la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$, est égal à $+ 53^\circ$. Il ne change point sous l'influence des acides étendus et varie peu avec la température.

Le chlore ne réagit pas sur le glucose à la température ordinaire. A 100° , il se décompose ; il se forme de l'acide chlorhydrique, de l'acide carbonique, une matière brune soluble dans l'eau et un acide incristallisable.

Lorsqu'on traite le glucose par l'acide sulfurique, on le transforme en *acide sulfoglucique*, $C^{24}H^{20}O^{20}, SO^3$. (M. PÉLIGOT.)

Les *sulfoglucates* de chaux et de baryte sont solubles dans l'eau.

L'acide sulfoglucique est obtenu en décomposant le sulfoglucate de plomb par l'hydrogène sulfuré. Pour préparer ce dernier sel, il faut opé-

d'une décomposition de l'amidon, mais elle provient d'une trace de matière étrangère qui se trouvait dans cet amidon.

» D'après les expériences de Schwartz et de Rey, la fécule de pomme de terre seule ne peut pas être transformée en substance gommeuse par la torréfaction, parce qu'elle se carbonise ainsi trop fortement : cette assertion est cependant fautive, ainsi que nous le montrerons plus loin. On a conseillé dans ce cas de faire bouillir préalablement l'amidon de pomme de terre avec de l'eau qui tient en dissolution $\frac{1}{2}$ d'alun, de malaxer ensuite l'amidon dans cette liqueur, de le dessécher, puis de le torréfier à une température de 240° à 260° . L'alun, qui est un sel acide, paraît exercer la même action que la petite quantité d'acide azotique au moyen de laquelle on peut transformer l'amidon de pomme de terre en dextrine.

» Cependant, lorsqu'on opère en petit, l'addition d'alun n'est pas nécessaire : en chauffant simplement l'amidon de pomme de terre de la manière indiquée précédemment, on obtient une substance gommeuse aussi pure que par tout autre procédé.

» La meilleure manière de préparer cette substance gommeuse, est de chauffer l'amidon de pomme de terre au bain d'huile jusqu'à 196° à 200° , en ayant soin d'agiter continuellement. A cette température seulement la substance cesse d'exercer sur l'iode la réaction si caractéristique, et tant que cette réaction se produit, cela indique que la masse est encore mélangée d'amidon. L'amidon ne perd ici que 1,7 pour 1000 de son poids. La substance gommeuse ainsi préparée est de couleur jaune clair et se dissout complètement dans l'eau.

» Il était surtout essentiel, au point de vue qui nous occupe ici, de rechercher si cette substance gommeuse obtenue par torréfaction pouvait être transformée en sucre par l'action de l'infusion de malt, comme la dextrine qui a été préparée par l'action de l'infusion de malt sur l'amidon. Nous avons fait cette expérience avec beaucoup de soin, et nous avons vu que la transformation de cette substance gommeuse en sucre ne s'opère que lentement et qu'elle n'est jamais complète. Si l'on fait digérer à 70° et 75° une infusion de malt et une quantité égale d'une infusion de ce malt dans laquelle il y ait en dis-

rer de la manière suivante (M. PÉLIGOT). On fait fondre du glucose avec 1 partie et demie d'acide sulfurique concentré, en prenant la précaution de n'agir que sur de petites quantités de matière, parce que la température s'élève beaucoup. Lorsque la réaction est terminée, la liqueur est saturée par le carbonate de baryte, filtrée, puis précipitée par le sous-acétate de plomb.

Le glucose se combine avec 2 équivalents d'acide tartrique pour former un acide bibasique, l'*acide glucotartrique*, $C^{28}H^{18}O^{30}$.

Le glucose se combine également avec l'acide citrique dans la proportion de 1 équivalent de glucose pour 3 équivalents d'acide et fournit ainsi une combinaison acide, l'*acide gluco-citrique*.

L'acide phosphorique paraît aussi se combiner avec le glucose pour former un acide. Ce nouveau produit a été peu étudié.

En chauffant à 120° pendant cinquante ou soixante heures un mélange d'acide stéarique et de glucose ordinaire, préalablement déshydraté, on obtient le *glucose stéarique*, $C^{84}H^{78}O^{14}$. Le glucose stéarique est une substance neutre, solide, incolore, céroïde et semblable à la stéarine; sa fusibilité est analogue à celle de cette dernière substance.

solution une certaine quantité de la substance obtenue par torréfaction, on trouve encore dans cette dernière, après la digestion, une petite quantité de substance gommeuse précipitable par l'alcool.

» Nous pouvons conclure de là que lorsque la substance gommeuse obtenue par torréfaction donne encore naissance à la réaction bleue exercée par l'amidon sur l'iode, comme la substance gommeuse préparée en chauffant l'amidon de pomme de terre seul à 160°, on comprend qu'elle soit transformée en sucre par la diastase; mais si la substance gommeuse obtenue par torréfaction ne présente plus la réaction de l'amidon, la diastase ne peut plus la transformer entièrement en sucre. Dans la préparation de la bière, une forte torréfaction du malt détermine donc la production d'une substance gommeuse dont une partie reste dissoute dans la liqueur sans se modifier; et paraît se conserver ainsi pendant le brassage et même dans la bière, telle qu'elle avait été produite primitivement par la torréfaction; mais il faut pour cela que la température à laquelle la matière gommeuse a été obtenue, ait été suffisamment élevée pour qu'elle ait perdu entièrement le caractère de l'amidon en se transformant en une substance d'une couleur jaune clair qui soit complètement soluble dans l'eau: on doit alors s'abstenir de l'exposer à une température encore plus élevée.

» La substance gommeuse obtenue par torréfaction qui ne se transforme pas entièrement en sucre par l'action d'une infusion de malt, subit cette transformation en quelques instants par la digestion avec l'acide sulfurique. Je ne me suis cependant pas assuré par l'expérience si cette transformation était complète; mais cela me paraît douteux.

» On voit par là quelle influence une forte dessiccation du malt peut avoir sur la qualité de la bière.

» Il était important de savoir si la dextrine telle qu'on l'obtient en traitant l'amidon par une infusion de malt et celle que l'on prépare en traitant l'amidon par un acide, ne sont qu'une même substance, et de connaître les propriétés qu'elle partage avec la substance gommeuse obtenue par torréfaction. La dernière question est évidemment d'une grande importance pour l'étude de la fabrication de la bière. En effet, on trouve

Sous le microscope, il présente l'aspect de fines granulations. Il est très-soluble dans l'éther, soluble dans l'alcool absolu, insoluble dans l'eau. Toutefois, si on l'agite avec l'eau, il fournit une liqueur opalescente, semblable à une émulsion faible. Le glucose stéarique réduit le tartrate cupro-potassique. Au contact de l'acide sulfurique concentré, il prend immédiatement une coloration rougeâtre qui devient presque aussitôt violacée, puis noirâtre. Traité par un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique, il se décompose lentement, et produit de l'éther stéarique, un glucose fermentescible et quelques flocons de matières humoïdes.

Lorsqu'on chauffe à 100°, pendant cinquante ou soixante heures, l'acide butyrique avec le glucose ordinaire préalablement déshydraté, on obtient le *glucose butyrique*, $C^{28}H^{22}O^{14}$. Le glucose butyrique est un liquide neutre, oléagineux, épais, jaunâtre, très-soluble dans l'éther et dans l'alcool aqueux, un peu soluble dans l'eau. Il est excessivement amer. Il tache le papier d'une manière permanente à la façon des huiles. Il possède une odeur spéciale, aromatique, d'ailleurs extrêmement faible, même à chaud. Cette odeur présente de l'analogie

dans la bière deux substances gommeuses : l'une qui est précipitable par le sous-acétate de plomb seul ; l'autre qui n'est précipitable que par le sous-acétate de plomb et l'ammoniaque, précisément comme cela se présente dans le vin : dans ce dernier, il ne m'a du reste pas été possible de distinguer suffisamment ces deux sortes de substances gommeuses.

» Bien que ce point méritât peut-être un examen plus approfondi, je me bornerai seulement à ce qui suit :

» On chauffe l'empois de fécule de pomme de terre avec l'acide sulfurique étendu jusqu'à ce que l'iode ne colore plus en bleu une portion du mélange que l'on essaye à plusieurs reprises. On fait refroidir la liqueur aussi vite que possible ; on sursature ensuite l'acide sulfurique par la baryte : on fait passer de l'acide carbonique dans la liqueur pour séparer l'excès de baryte ; on chauffe pour séparer le carbonate de baryte. On filtre ; on chauffe pour séparer le carbonate de baryte dissous, puis on filtre de nouveau. On évapore, on précipite par l'alcool ; on recueille le précipité et on le lave avec de l'alcool pour séparer tout le sucre. La dextrine que l'on obtient ainsi est très-pure

» La fécule de pomme de terre peut être aussi transformée en dextrine au moyen d'une infusion de malt d'orge que l'on a préalablement rendue claire en la filtrant. Pour y arriver, on fait bouillir la dissolution jusqu'à ce que l'acide ne colore plus en bleu une partie du mélange ; on évapore ensuite au bain-marie, on filtre, et l'on évapore la liqueur filtrée jusqu'à consistance de sirop épais. Comme dans la préparation de la dextrine au moyen de l'acide sulfurique, on sépare le sucre au moyen de l'alcool. La dextrine ainsi obtenue contient des traces des sels et des substances albumineuses du malt.

» Les deux espèces de dextrines avaient été préparées avec soin et étaient aussi pures que possible. Leurs dissolutions aqueuses, par comparaison avec une dissolution de substance gommeuse obtenue par torréfaction, se comportaient de la manière suivante :

» Une dissolution d'iode dans l'iode de potassium ne colorait pas la dextrine I obtenue au moyen de l'infusion de malt ; mais elle faisait prendre une coloration d'un

avec celle de la monobutyryne. Le glucose butyrique retient opiniâtrément une certaine quantité d'eau qu'il est difficile de chasser sans altérer la combinaison. Soumis à l'action de la chaleur, il se décompose en développant une odeur de caramel, puis il brûle, sans laisser de cendres sensibles. Le glucose butyrique réduit le tartrate cupro-potasique et noircit immédiatement au contact de l'acide sulfurique froid. Traité par l'acide sulfurique avec le concours d'une douce chaleur, il se résout en acide butyrique et en glucose fermentescible; en même temps, il se produit un peu de matière ulmique. Un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique change le glucose butyrique, soit à froid, soit à 100°, en éther butyrique et en glucose fermentescible.

Le glucose déshydraté, chauffé à 100° pendant cinquante heures avec de l'acide acétique cristallisable, donne le *glucose acétique*, $C^6H^{22}O^{22}$. Le glucose acétique est un liquide neutre, huileux, incolore ou à peine jaunâtre, soluble dans l'éther, dans l'alcool et dans l'eau. Cependant, il ne se mêle pas en toutes proportions avec ce dernier dissolvant. Sa solution aqueuse concentrée est précipitée par le chlorure de calcium; et, à la suite de l'addition de ce sel, le glucose acétique surnage sous

beau rouge foncé à la dextrine II obtenue au moyen de l'acide sulfurique, et à la substance gommeuse III obtenue par torréfaction.

» A 40° environ, la coloration rouge fleur de pêcher de la substance gommeuse obtenue par torréfaction disparaît, mais elle reparait par le refroidissement, comme la coloration bleue de l'amidon. Je n'ai pas fait la même expérience pour l'autre substance gommeuse. Pour l'amidon, la température de 72° présente une importance spéciale : en effet, c'est la température à laquelle les grains d'amidon se transforment en empois, et c'est en outre à cette même température que l'iodure d'amidon perd sa coloration et que l'action de la diastase sur l'amidon, qui a pour résultat de transformer ce dernier en dextrine et en sucre, présente la plus grande force : la température de 72° est donc évidemment celle à laquelle l'amidon perd ses caractères chimiques, momentanément toutefois, si un autre agent n'est pas mis en jeu. Pour la dextrine, cette température paraît être celle de 44°.

» Lassaigne avait déjà observé la coloration de la substance gommeuse obtenue par torréfaction.

» Gélis dit que cette coloration n'a pas lieu lorsque la substance gommeuse obtenue par torréfaction est exempte de dextrine.

» Examinons maintenant l'action des autres réactifs sur ces trois sortes de dextrines.

» Le sous-acétate de plomb (bibasique) ne précipite que le I.

» Le sous-acétate de plomb (tribasique) ne produit, comme le précédent, aucun précipité avec le II, ni avec le III. Le précipité produit par ces deux réactifs avec le I se redissout dans un excès du précipitant.

» Le chlorure d'étain ne produit de précipité dans aucun des trois.

» L'eau de baryte produit un précipité très-abondant avec le III et un précipité très-peu considérable avec les deux autres.

» L'eau de chaux ne précipite aucun des trois (dans le I, une partie des phosphates du malt se précipite).

» Le sulfate de sesquioxyde de fer ne produit de modification dans aucun des trois.

» Le nitrate de protoxyde de mercure ne produit aucune trace de précipité dans

forme huileuse. Le glucose acétique possède une amertume extraordinaire, et qui rappelle celle de certaines poires gâtées. Il présente une odeur faible, mais spéciale, et comparable à celle des huiles du blé. Par l'action de la chaleur, le glucose acétique jaunit fortement, développe une odeur de caramel; puis il bout, s'enflamme et brûle sans résidu. Il réduit le tartrate cupro-potassique. Il noircit immédiatement sous l'influence de l'acide sulfurique concentré. Abandonné au contact de l'atmosphère, il ne tarde pas à acquérir une réaction acide. L'acide sulfurique dilué le dédouble lentement à 100° en acide acétique et en glucose. Une portion de cette dernière substance se trouve changée en matières brunes. Traité à une douce chaleur par un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique, le glucose acétique se décompose lentement, et produit de l'éther acétique et du glucose fermentescible.

Quand on chauffe à 100° pendant cinquante heures le glucose déshydraté avec de l'acide benzoïque, on obtient du *glucose benzoïque*, $C^{40}H^{18}O^{14}$. Le glucose benzoïque est un liquide neutre, peu fluide, doué d'un goût piquant et un peu amer; il est soluble dans l'éther et dans l'alcool, un

le II et précipite au contraire très-abondamment les dissolutions concentrées de I et de III.

» L'acide tannique produit dans le I des traces de précipité (provenant de la matière albumineuse du malt); dans le II et le III, il ne produit rien.

» Le silicate de potasse ne donne de précipité dans aucun des trois.

» La liqueur cuivrique d'épreuve est réduite par tous les trois : pour le I et II, il est nécessaire de chauffer pendant un temps un peu plus long que pour le sucre; pour le III, il faut chauffer pendant un temps beaucoup plus long.

» L'azotate d'argent ne produit de précipité dans aucun des trois (il faut cependant en excepter le I, dans lequel il se précipite une petite quantité de chlorure d'argent à cause de la présence d'une petite quantité de chlorure de sodium provenant du malt).

» Le chlorure d'or ne produit de précipité ni dans le I, ni dans le II, tandis qu'il détermine, dans une dissolution concentrée du III, un abondant précipité d'une belle couleur rouge fleur de pêcher.

» Le borax n'exerce aucune action.

» En les faisant chauffer avec un acide, tous les trois se transforment en sucre de fruits.

» Si on les fait chauffer avec une dissolution de potasse, le I et le II se colorent d'abord en jaune, puis en brun; pour le III, qui est déjà tant soit peu jaunâtre, on ne peut pas faire la même distinction.

» En comparant ces réactions, on s'aperçoit que l'on est en présence de trois substances entièrement différentes qui ont été cependant désignées par un même nom; on doit donc faire disparaître de la science la dénomination de *dextrine* et faire cesser une confusion regrettable.

» Gélis a trouvé, pour la composition de la substance gommeuse obtenue par torréfaction, $C^{12}H^9O^9$; lorsqu'elle est combinée avec la baryte, il lui attribue la composition suivante : $C^{48}H^{36}O^{36} + 2BaO$; combinée avec l'oxyde de plomb, elle présente la composition suivante : $C^{48}H^{36}O^{36} + PbO$. »

peu soluble dans l'eau. Il produit sur le papier des taches permanentes. Par l'action de la chaleur, le glucose benzoïque dégage une odeur de caramel, puis il brûle en laissant quelques traces de cendres. Il réduit le tartrate cupro-potassique. Il noircit à froid sous l'influence de l'acide sulfurique concentré. Traité par un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool, avec le concours d'une douce chaleur, il se dédouble en produisant de l'éther benzoïque et du glucose fermentescible.

En chauffant à 100° pendant plusieurs jours un mélange de sucre de canne, d'éther bromhydrique et de potasse, en ouvrant ensuite le tube, en agitant le contenu avec de l'éther, en évaporant la dissolution éthérée et en desséchant le produit dans le vide, avec le concours d'une faible chaleur, on obtient l'*éthylglucose*, $C^{20}H^{18}O^{10}$. L'éthylglucose est une huile colorée, presque insoluble dans l'eau, douée d'une saveur amère et d'une odeur faible, analogue à celle du vieux papier. Cette huile est complètement fixe. Si l'on agite sa dissolution éthérée avec du noir animal, l'éthylglucose se décolore; mais il est retenu presque en totalité par l'agent employé. L'éthylglucose réduit le tartrate cupro-potassique. Traité par l'acide sulfurique dilué avec le concours du temps et d'une douce chaleur, il se décompose en régénérant de l'alcool, du glucose fermentescible et quelques flocons bruns et humoïdes.

(M. BERTHELOT.)

Si l'on fait bouillir le glucose avec des acides étendus, on le transforme en un acide ulmique cristallin et en ulmine. L'acide ulmique qui se forme, est soluble dans l'alcool, tandis que l'acide ulmique ordinaire ne s'y dissout pas. Il se produit en même temps de l'acide formique. Toutefois l'acide formique ne prend naissance que lorsque l'expérience se fait au contact de l'air.

(M. MALAGUTI.)

L'acide azotique change le glucose en acide oxalique et en acide oxy-saccharique.

Le glucose s'unit moins facilement avec les bases que le sucre de canne : quand on traite le glucose par une dissolution chaude de potasse, la liqueur se colore en brun, répand une odeur de sucre brûlé, et il se forme des produits acides (*acides glucique et mélassique*) qui restent combinés avec la potasse. Cependant M. Péligot, qui a examiné avec le plus grand soin les propriétés chimiques des sucres, a pu obtenir :

1° Le *glucosate de baryte*, en faisant réagir l'une sur l'autre les dissolutions de baryte et de glucose dans l'esprit de bois. Le glucosate de baryte a pour formule $(BaO)^3, 2C^{12}H^{12}O^{12}, 4HO$.

2° Le *glucosate de chaux* $(CaO)^3, 2C^{12}H^{12}O^{12}, 4HO$ en précipitant par l'alcool une dissolution de chaux dans le glucose.

3° Le *glucosate de plomb* $(PbO)^3, C^{12}H^9O^9, 4HO$, en précipitant le glucose par l'acétate de plomb ammoniacal.

Le glucose se combine avec le sel marin (M. CALLOUD). On prépare cette combinaison en saturant par le sel marin une dissolution con-

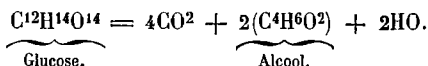
centrée de glucose ; la liqueur laisse déposer des cristaux qui sont des pyramides doubles à six pans. Le glucosate de sel marin a pour formule $2C^{12}H^{12}O^{12}, NaCl, 2HO$ (M. PÉLIGOT). Sa saveur est tout à la fois sucrée et salée. Cette combinaison perd 2 équivalents d'eau lorsqu'on la chauffe à 100° . A 160° , le glucosate de sel marin perd encore 1 équivalent d'eau, et devient $C^{24}H^{23}O^{23}, NaCl$. Le sel marin remplace donc 1 équivalent d'eau.

Le peroxyde de plomb convertit le glucose en un mélange de formiate et de carbonate de plomb. Il se dégage en même temps de l'acide carbonique. (M. STURENBERG.)

Le glucose réduit certaines dissolutions métalliques, telles que le sulfate et l'acétate de cuivre, l'azotate de protoxyde de mercure, le bichlorure de mercure, l'azotate d'argent et le chlorure d'or.

M. Frommherz a reconnu que le glucose réduit facilement, à la température de 100° , le tartrate de cuivre en dissolution dans la potasse, tandis que le sucre de canne n'agit pas sur ce réactif : il s'est servi de ce caractère pour distinguer les deux sucres. En s'appuyant sur cette réaction, M. Barreswil a fait connaître un procédé fort ingénieux de dosage des sucres qui sera décrit plus loin.

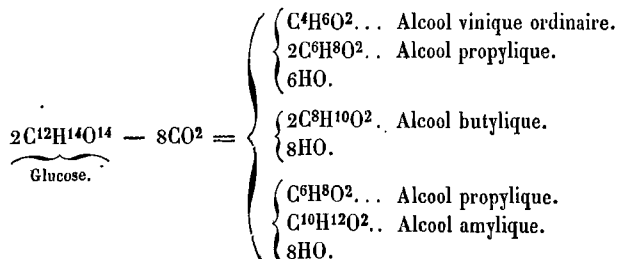
Le glucose se transforme, sous l'influence d'un ferment convenable, en alcool, en acide carbonique et en eau, comme le représente l'équation suivante :



Il est nécessaire, pour que cette conversion s'accomplisse, que le ferment soit légèrement acide : on a d'ailleurs reconnu que les acides tartrique, citrique et malique favorisent la fermentation du glucose.

On trouve parfois dans les liquides fermentés une certaine quantité d'alcool amylique, d'alcool butylique et d'alcool propylique.

La présence de ces différents composés semble indiquer que, dans certains cas, la fermentation du glucose dévie de sa marche normale ; mais on ne connaît pas encore sous quelles influences s'opèrent ces diverses transformations. Nous nous bornerons donc à constater par les formules suivantes les rapports qui existent entre la composition du glucose et celle de ces alcools :



Le glucose peut, sous l'influence des ferments, éprouver la fermentation lactique, la fermentation butyrique et la fermentation visqueuse.

Lorsque le glucose subit ce dernier mode de transformation, il donne naissance à une certaine quantité de mannite.

M. Lowenthal a indiqué, pour reconnaître le glucose, un réactif composé de perchlorure de fer, de carbonate et de tartrate de soude. Le liquide conserve sa limpidité lorsqu'il est porté à l'ébullition ; mais la plus petite quantité de glucose le colore en brun : au bout de quelques instants, la liqueur se trouble, et bientôt elle abandonne un dépôt volumineux de peroxyde de fer.

Ce réactif est préparé en faisant, d'une part, une dissolution contenant : acide tartrique, 60 parties ; carbonate de soude, 120 parties ; eau distillée, 250 parties ; d'autre part, une dissolution renfermant : carbonate de soude, 120 parties ; eau distillée, 250 parties. On mêle ces deux dissolutions et l'on ajoute 5 à 6 grammes de perchlorure de fer cristallisé. On fait bouillir pendant quelques minutes et l'on filtre. Le liquide, d'une couleur jaune, se conserve sans altération, même à la lumière.

ÉTAT NATUREL. — MODE DE PRODUCTION. — Le glucose existe tout formé dans l'organisation végétale. On peut l'extraire du miel ; il se trouve dans tous les fruits acides, et principalement dans le raisin ; c'est lui qui forme cette poussière blanche et cristalline qui recouvre les pruneaux et les figes. On l'obtient d'une manière générale en soumettant les matières neutres, le ligneux, l'amidon, les gommés, à l'action des acides faibles. On trouve aussi le glucose dans l'organisation animale ; il existe dans l'urine des diabétiques.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LE GLUCOSE.

Lorsqu'on chauffe le glucose ordinaire de 100° à 110°, on lui enlève facilement 2 équivalents d'eau, c'est-à-dire 9 pour 100 de son poids, sans le décolorer d'une manière notable. Si l'on élève la température jusqu'à 170°, de manière à chasser une nouvelle quantité d'eau représentant 2 équivalents, on obtient une masse plus ou moins colorée, suivant que la chaleur a été appliquée avec plus ou moins de précaution. Cette masse contient divers produits. Elle est formée, pour la plus grande partie, d'une substance incolore, à peine sucrée, qui se distingue des sucres en ce que, ne fermentant pas directement, elle peut redevenir fermentescible en se transformant en glucose par l'action des acides étendus. Elle contient en outre une petite quantité de diverses substances analogues à celles qui constituent le caramel et des quantités variables de sucre indécomposé.

On peut toujours, au moyen des ferments, constater la présence de la substance nouvelle, que nous désignerons sous le nom de *glucosane*. Mais il n'est pas facile de l'obtenir à l'état isolé, car on détruit bien par la

fermentation le sucre qui l'accompagne, mais le charbon ne sépare qu'imparfaitement les produits caraméliques. Toutefois les conditions dans lesquelles cette substance prend naissance, et les données de l'analyse, prouvent que sa composition doit être représentée par la formule $C^{12}H^{10}O^{10}$.

Cette substance est dextrogyre, mais le nombre qui représente son pouvoir rotatoire est un peu inférieur à celui du glucose, dont elle provient, et par conséquent bien éloigné du chiffre élevé qui caractérise la dextrine.

Nous avons fait remarquer que, outre la glucosane, il se produit, par l'action de la chaleur sur le glucose, des produits analogues aux dérivés du sucre cristallisable. Il n'y a cependant pas identité, mais l'analogie est très-grande.

Lorsqu'on chauffe le glucose, il se dégage une quantité d'eau plus considérable que lorsqu'on opère sur le sucre de canne, ce qui rend l'opération plus difficile à conduire ; tout se passe cependant à peu près de la même manière, mais les produits sont beaucoup plus fusibles.

On obtient encore trois produits analogues à la caramélane, à la caramélène et à la caraméline qui ont été obtenues avec le sucre, et que, par cette raison, on a désignées sous les noms de *caramélane*, *caramélène*, *caraméline du glucose*. Leurs couleurs, quoique un peu plus sombres, sont à peu près semblables à celles des dérivés du sucre cristallisable.

Ces corps pourraient être confondus avec ceux résultant du sucre cristallisable : c'est en cherchant à les isoler les uns des autres que l'on aperçoit les différences. Ces différences sont peu tranchées et tiennent principalement aux solubilités, qui, dans les produits du glucose, se confondent en quelque sorte en rendant leur séparation très-difficile. En général, la solubilité dans l'eau des corps dérivés du glucose est plus grande que celle des dérivés du sucre, et la solubilité dans l'alcool est moindre. Ainsi l'alcool concentré n'enlève presque rien au caramel de glucose et précipite de sa dissolution aqueuse la presque totalité des principes colorés : lorsque, par suite, on cherche à séparer la caramélane et la caraméline de glucose, on n'obtient que des mélanges variables.

La dissolution aqueuse du caramel de glucose, traitée par l'alcool absolu, donne un précipité qui ne se sépare pas aussi facilement que le précipité, fourni par le caramel de sucre dans les mêmes conditions ; il tombe le plus souvent au fond du vase sous la forme d'un sirop épais et noir, et lorsqu'il a été recueilli, il ne peut être conservé en poudre, parce qu'il se ramollit facilement à l'air. Ce précipité est un mélange, et donne avec les acétates de plomb et la baryte des précipités de compositions variables.

Quant à la caraméline de glucose, à en juger par la manière dont se comportent les produits dont la cuite a été très-avancée, elle paraît exister à différents états comparables aux états correspondants, que nous avons distingués dans l'étude de la caraméline du sucre ; seulement ici la modification insoluble dans tous les réactifs ordinaires est remarquable en ce

que, pour la modifier, il n'est pas nécessaire de l'action de l'eau bouillante : il suffit, en effet, de la laisser pendant quelque temps soumise à l'action de l'eau froide pour qu'elle s'y dissolve en passant probablement à la modification soluble dans l'eau. Il résulte de cette propriété que l'eau ne peut plus être employée, comme dans le cas du sucre, pour séparer un mélange de caramélène et de caraméline de glucose, ce qui apporte un obstacle de plus à l'étude de ces produits. (GÉLIS.)

FABRICATION DU GLUCOSE ET DU SIROP DE FÉCULE.

Le glucose existe tout formé, comme nous l'avons dit, dans la plupart des fruits sucrés, et notamment dans le raisin. Dans les années 1810, 1811 et 1812, on l'a extrait, sur plusieurs points de la France, du raisin blanc sous forme de sirop destiné à remplacer le sucre de canne dont le prix était très élevé. On saturait les acides du raisin avec de la craie, et l'on mettait le moût en contact avec du sulfite de chaux pour éviter sa fermentation. Ce moût filtré était soumis à une prompte évaporation jusqu'à 20° ; on le laissait refroidir et reposer pendant vingt-quatre heures pour qu'il déposât les sels de chaux qu'il pouvait contenir ; on décantait, et on le soumettait à une nouvelle évaporation pour l'amener à 32° de l'aréomètre Baumé. Ce sirop, amené à la densité de 45°, ne tardait pas à déposer des cristaux de glucose.

Le sirop de raisin bien préparé était ambré, clair, agréable au goût, notablement moins sucré que le sirop de sucre, mais assez cependant pour satisfaire à beaucoup de besoins domestiques, et principalement à ceux des hôpitaux du Midi, où l'on a préparé ce sirop en assez grande quantité.

Nous rappellerons ici que, par la réaction de la diastase sur l'amidon au moyen de l'orge germée, le brasseur produit la quantité de glucose qui est nécessaire à la fabrication de la bière.

Le glucose s'obtient dans l'industrie en faisant réagir l'acide sulfurique sur la fécule. On verse dans une cuve couverte contenant de l'eau aiguisée d'un centième d'acide sulfurique et chauffée à la vapeur de manière à obtenir une température de 100° à 104°, de l'eau à 58° qui tient de la fécule en suspension. Cette opération doit être faite de manière que la température ne soit pas ralentie, pour que la réaction de l'acide sur la fécule soit presque instantanée et qu'il ne se forme pas d'empois. Pour 500 kilogrammes de fécule, on emploie 10 kilogrammes d'acide sulfurique et 1000 kilogrammes d'eau.

Lorsque toute la fécule a été versée dans la cuve, la liqueur doit rester claire, et, après vingt ou vingt-cinq minutes d'ébullition, la conversion de la fécule en glucose est accomplie.

On soutire la liqueur et l'on y projette par petites portions de la craie qui sature l'acide sulfurique. On laisse reposer jusqu'à ce que le sulfate de chaux soit précipité ; on décante et l'on évapore rapidement la dissolution jusqu'à ce qu'elle marque 32° à l'aréomètre Baumé : la liqueur

abandonne pendant cette évaporation du sulfate de chaux, dont on débarrasse le sirop en le laissant déposer dans des réservoirs. Ce sirop est amené par une cuite rapide à la densité de 45° ; par le refroidissement, il se prend en une masse blanche, amorphe, qui constitue le sucre d'amidon du commerce. Dans cet état, il est comme savonneux et se dissout assez difficilement dans l'eau.

On obtient en grand le glucose pur et granuleux en suivant un procédé qui est dû à M. Fouchard. Au lieu d'évaporer le sirop à 45°, on arrête l'évaporation lorsque la liqueur marque 30° seulement, puis on la coule dans des tonneaux défoncés d'un côté, et dont l'autre fond est percé de plusieurs trous bouchés avec des fossets : on voit, au bout de quelques jours, des cristaux de glucose se former dans la liqueur ; ces cristaux augmentent, et bientôt on peut enlever successivement les fossets pour faire écouler la mélasse.

Lorsque l'égouttage est terminé, on enlève les cristaux ; on les porte dans une étuve garnie d'épaisses tablettes de plâtre qui absorbent le sirop ; un courant d'air à 25° achève la dessiccation.

Le glucose ainsi granulé est beaucoup plus pur que le glucose en masse. En effet, les substances étrangères qui donnent au glucose en masse son aspect gras, et souvent une saveur amère, sont entraînées dans les mélasses. Il est à craindre, du reste, qu'on ne profite de ce perfectionnement dans la fabrication du glucose pour falsifier les cassonades. Lorsqu'on soupçonne cette falsification, on peut la reconnaître par le réactif de M. Frommherz. Si, dans une dissolution alcaline de tartrate de potasse et de cuivre, on verse du sirop de sucre de canne, il ne se manifeste aucun changement ; mais la plus petite quantité de glucose détermine un précipité jaune de protoxyde de cuivre hydraté qui passe bientôt à l'état de protoxyde rouge anhydre.

Pour préparer le glucose dans les laboratoires, on introduit dans un grand flacon 1000 parties d'eau, 10 parties d'acide sulfurique et 400 parties d'amidon, puis on fait passer dans la liqueur un courant de vapeur d'eau qui chauffe peu à peu le liquide et le porte à la température qui détermine l'action de l'acide sur l'amidon ; on voit bientôt la liqueur s'éclaircir complètement : la saccharification est opérée quand l'iode a cessé de colorer la dissolution. On sature la liqueur par la craie, on filtre pour séparer le sulfate de chaux, et l'on évapore jusqu'à consistance sirupeuse : au bout de quelques jours, le glucose se prend en une masse cristalline.

Sucre de chiffons. — Pour obtenir le glucose au moyen des chiffons, on fait réagir 17 parties d'acide sulfurique concentré sur 12 parties de chiffons réduits en petits morceaux. L'acide sulfurique doit être ajouté par petites portions pour éviter l'élévation de température. On abandonne le mélange à lui-même pendant deux jours ; on l'étend ensuite d'une grande quantité d'eau ; on fait bouillir pendant huit à dix heures ; on sature par la craie, on filtre, on évapore jusqu'à consistance sirupeuse, et on laisse cristalliser le résidu.

(M. BRACONNOT.)

Sucre de diabète. — L'urine des diabétiques contient souvent une quantité considérable de glucose. Les diabétiques peuvent rendre jusqu'à 18 litres d'urine par vingt-quatre heures : chaque litre contient souvent 85 grammes de sucre. Pour retirer le sucre de l'urine, il suffit d'évaporer ce liquide au bain-marie et de reprendre à l'ébullition le résidu par l'alcool à 94°, qui dissout le glucose. La liqueur alcoolique est décolorée par le charbon animal ; on l'amène à consistance sirupeuse : elle ne tarde pas à abandonner des cristaux de glucose que l'on purifie par des cristallisations réitérées.

Le foie des diverses espèces animales, et en particulier le foie de l'homme, contient du glucose que la levûre de bière transforme rapidement en alcool et en acide carbonique. (MM. BARRESWIL ET BERNARD.)

Quand on pique avec une aiguille le quatrième ventricule du cerveau d'un chien ou d'un lapin, le sang et les urines de ces animaux se chargent, au bout de quelques minutes, d'une quantité notable de sucre (BERNARD). Comme ce sucre et celui que l'on retire du foie n'ont pas jusqu'à présent été obtenus à l'état de pureté, on ignore s'ils sont identiques avec le sucre de diabète ou si l'on doit les rapporter à une autre variété.

Sucre de miel. — Lorsqu'on traite le miel par l'alcool froid, on dissout une substance sirupeuse et incristallisable, et il reste du glucose qu'il est facile de purifier par des cristallisations dans l'alcool aqueux.

Le nom de *glucose*, appliqué jadis au sucre de raisin seulement, désigne aujourd'hui toute une série de sucres distincts, jouissant des propriétés suivantes : Ils fermentent directement au contact de la levûre de bière ; les alcalis puissants les détruisent à 100° et même à froid : ils réduisent le tartrate cupro-potassique ; séchés à 110°, ils sont isomères et répondent à la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$. (BERTHELOT.)

Ce sont, outre le glucose de raisin, le glucose lévogyre ou lévulose, le glucose lactique ou galactose, le glucose inactif et probablement divers autres dont la nature n'a pas encore été distinguée avec certitude.

Ces corps diffèrent par leur cristallisation, par la valeur de leur pouvoir rotatoire, par les modifications qu'ils éprouvent sous l'influence de la chaleur et des acides, par la nature de leurs combinaisons avec l'eau, les bases, le sel marin, par la formation de l'acide mucique, etc.

ACIDE GLUCIQUE. $C^{12}H^{18}O^8,3HO$.

C^{12}	900,00	42,10
H^8	100,00	4,67
O^8	800,00	37,42
$3HO$	337,50	15,81
	<hr/>		<hr/>
	2137,50		100,00

L'acide glucique, connu également sous le nom d'*acide kalisaccharique*,

a été découvert par M. Péligot. Lorsqu'on dissout la chaux dans le glucose, on obtient une liqueur alcaline; en abandonnant pendant quelque temps cette dissolution à elle-même, elle perd peu à peu sa réaction alcaline, devient neutre, et la chaux qui s'y trouve, n'est plus précipitable par l'acide carbonique. Le glucose s'est transformé en acide glucique que l'on peut isoler facilement en précipitant son sel de chaux par l'acide oxalique. En rapprochant la formule du glucose anhydre, $C^{12}H^{12}O^{12}$, de la formule de l'acide glucique, $C^{12}H^8O^8$, on voit que, en se transformant en acide glucique, le glucose a perdu simplement 4 équivalents d'eau. L'acide glucique est très soluble dans l'eau, déliquescent, incristallisable; sa saveur est franchement acide. Au contact de l'air, il devient brun et donne naissance à de l'*acide apoglucique*, $C^{18}H^{9}O^9,HO$. Soumis à une température de 100° , il est décomposé; il se colore fortement en brun en dégageant beaucoup d'eau. La dissolution de cet acide brunit par une ébullition prolongée. Tous les glucates sont solubles dans l'eau: le sel de plomb a pour formule $(PbO)^3, C^{12}H^8O^8$.

ACIDE MÉLASSIQUE. $C^{24}H^{12}O^{10}$.

C^{24}	1800,00	61,01
H^{12}	150,00	5,08
O^{10}	1000,00	33,91
	<hr/>		<hr/>
	2950,00		100,00

Lorsqu'on fait réagir un excès d'alcali sur le glucose, il se produit un acide brun qui a été nommé *acide mélassique* par M. Péligot. La réaction des bases sur le glucose se fait quelquefois avec une telle énergie, qu'en mêlant des dissolutions bouillantes de glucose et de baryte, une partie de la liqueur se trouve projetée hors du vase: il est probable que l'oxygène de l'air intervient dans cette réaction. En ajoutant un acide dans la liqueur noire qui résulte de l'action des bases sur le glucose, on obtient un dépôt noir floconneux d'acide mélassique. Cet acide est insoluble dans l'eau et très-soluble dans l'alcool. Il forme, avec les alcalis, des sels bruns, solubles et incristallisables. Les autres mélassates sont insolubles.

L'acide mélassique présente, comme on le voit, une grande analogie avec l'acide ulmique.

LÉVULOSE (SUCRE DE FRUITS LÉVOGYRE, SUCRE INCRISTALLISABLE).
 $C^{12}H^{12}O^{12}$.

Le lévulose existe dans le raisin, la cerise, la groseille, la fraise, et en général dans la plupart des fruits mûrs et acides; il s'y trouve en général associé à poids égaux avec le glucose ordinaire. Ce même mélange à poids égaux de lévulose et de glucose ordinaire constitue le sucre interverti (DUBRUNFAUT, BEIGNET); enfin, le lévulose peut être obtenu à l'état de pureté, en modifiant par les acides l'inuline, principe isomérique

avec l'amidon, qui est contenu dans les racines d'aunée, de dahlia, de colchique, etc.

(M. BOUGHARDAT.)

Le lévulose est sirupeux, déliquescent, incristallisable, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool aqueux, insoluble dans l'alcool absolu. Sa saveur sucrée est plus prononcée que celle du glucose ordinaire.

Le lévulose réduit la liqueur de Fehling proportionnellement à son poids et son pouvoir réducteur est égal à celui du sucre de raisin dextrogyre. Le lévulose dévie à gauche le plan de polarisation. Son pouvoir rotatoire, rapporté à la teinte de passage et à la formule $C^{12}H^{20}O^{12}$, est égal à 106° à la température de 15° . Ce pouvoir diminue de 0,75 environ pour chaque degré d'élévation de température au-dessus de $+ 15^{\circ}$, et augmente de la même quantité pour chaque degré d'abaissement au-dessous de 15° .

(MM. DUBRUNFAUT, BUIGNET.)

Les acides étendus ne paraissent pas modifier le lévulose à 100° .

Le lévulose forme avec la chaux un composé très peu soluble qui renferme 3 équivalents de chaux pour 1 équivalent de lévulose.

Les propriétés chimiques du lévulose et du glucose ordinaire ne sont point exactement les mêmes, ce qu'il est facile de vérifier en s'assurant que ces deux principes résistent inégalement à l'influence des réactifs. En effet, si l'on traite par les alcalis ou par les ferments le mélange de ces deux substances, c'est-à-dire le sucre interverti, on voit d'abord disparaître le glucose ordinaire, tandis que le lévulose ne se détruit qu'en dernier lieu. Au contraire, l'action destructrice de la chaleur et celle des acides se portent de préférence sur le lévulose.

(M. BERTHELOT.)

Pour isoler le sucre interverti, on sature par du carbonate de chaux le suc acide du raisin, des groseilles, des prunes, etc., etc.; on ajoute à la liqueur de l'albumine ou blanc d'œuf, qui, en se coagulant, entraîne les matières en suspension dans la liqueur et en détermine ainsi la séparation. On évapore le liquide au bain-marie jusqu'à siccité, on reprend le résidu par l'alcool à 0,85 et on dessèche à 100° . L'extrait ainsi obtenu est du sucre incristallisable à peu près pur.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LE LÉVULOSE.

Le lévulose, soumis à l'action de la chaleur, commence à s'altérer à la température de 100° ; il se détruit au-dessus de ce terme en passant par les mêmes phases que le glucose ordinaire.

Le lévulose, exposé à l'action de la chaleur dans les mêmes conditions que le glucose, donne des résultats analogues; mais la facile décomposition des produits rend la réaction moins précise et l'examen plus difficile. Cependant la marche des phénomènes peut être nettement constatée.

Le lévulose est ainsi transformé en *lévulosane*; mais cette dernière est mélangée avec différents produits résultant de la décomposition intime du lévulose.

(M. GÉLIS.)

DE L'ORIGINE, DE LA NATURE ET DES TRANSFORMATIONS DE LA
MATIÈRE SUCRÉE CONTENUE DANS LES FRUITS ACIDES AUX DIFFÉ-
RENTES PHASES DE LA MATURATION.

Parmi les substances qui composent la partie soluble des fruits acides, et qui se retrouvent en dissolution dans leur suc exprimé, le sucre occupe incontestablement le premier rang. Il est si abondant dans la pulpe et dans le parenchyme de consistance variable qui en forme le tissu, qu'en ne tenant pas compte de l'eau, dont la proportion est souvent considérable, il forme à lui seul et en moyenne plus de la moitié du poids des corps solides qui s'y trouvent contenus.

Pendant longtemps on a eu simplement égard à la saveur des fruits ; on considérait leur sucre comme analogue et même identique avec le sucre extrait de la canne et de la betterave, et il ne paraissait pas douteux qu'ils pussent se prêter à la même exploitation, si la culture de la canne à sucre venait à perdre de ses avantages ou à diminuer par une cause quelconque.

Bientôt on a reconnu que si ce sucre avait la même saveur que le sucre de canne, et s'il pouvait comme lui éprouver la fermentation alcoolique dans les mêmes circonstances, il était loin cependant d'en présenter les caractères extérieurs et surtout la forme cristalline. Une portion de ce sucre pouvait encore cristalliser, mais sous forme mamelonnée seulement : l'autre portion se maintenait constamment liquide ou amorphe ; elle était absolument incristallisable. On devait donc admettre dans les fruits deux sucres nouveaux, entièrement différents du sucre de canne : l'un, le sucre de fruit ou de raisin, car le fait avait été d'abord constaté dans le raisin ; l'autre, le sucre liquide ou incristallisable.

Lorsque, plus tard, on est parvenu à changer l'amidon en sucre par la simple action de l'acide sulfurique ou de l'orge germée, on a cherché l'analogie que ce sucre artificiel pouvait présenter avec les espèces précédentes, et l'on a été amené à confondre sous la même dénomination de *glucose*, non-seulement le sucre d'amidon et le sucre de fruit ou de raisin dont nous venons de parler, mais encore une autre espèce de sucre qui s'était révélée dans une maladie particulière désignée sous le nom de *diabète*, et qui présentait, en effet, tous les caractères des deux autres sucres.

Ainsi, les sucres alors connus se rattachaient à deux types principaux doués de propriétés caractéristiques et spéciales : 1° le *sucre de canne* se présentant ou pouvant s'obtenir sous forme de cristaux transparents, d'un volume et d'une régularité remarquables ; 2° le *glucose*, ne formant que difficilement des cristaux déterminables, et présentant d'ailleurs une saveur beaucoup moins franche que celle du sucre ordinaire. Chacun de ces deux types pouvait ensuite se modifier dans des circonstances particulières et devenir incristallisable.

Les mêmes divisions subsistent encore aujourd'hui ; mais en considérant le sucre de canne et le glucose comme deux genres distincts, on est forcé de reconnaître que chacun d'eux se subdivise en une multitude d'espèces, dont les différences peuvent être elles-mêmes facilement appréciées, ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer. La physique, en effet, en fournissant au chimiste de nouveaux moyens d'investigation, lui a permis de saisir avec certitude des caractères distinctifs que l'analyse ordinaire ne lui avait pas signalés. Pour ne parler que du genre *glucose*, dont toutes ou du moins presque toutes les espèces se ressemblent complètement au point de vue chimique, on a pu les distinguer par la simple observation de leur pouvoir rotatoire, c'est-à-dire par la déviation très-différente qu'ils impriment au plan de polarisation de la lumière. Ainsi on reconnaît aujourd'hui et l'on distingue très-nettement un glucose dextrogyre ou glucose ordinaire, déviant le plan de polarisation vers la droite, et un glucose lévogyre ou lévulose, déviant le plan de polarisation vers la gauche. A la première espèce, se rattachent le glucose de fécule, le glucose de miel, le glucose hépatique, le glucose diabétique, etc., etc. Dans la seconde, au contraire, vient se ranger le sucre incristallisable auquel on donne assez improprement le nom de *sucre de fruits* ou de *glucose de fruits*, en supposant, mais à tort, que c'est ce sucre qui existe dans les sucs des fruits acides.

On ne connaissait cependant pas d'une manière précise la nature du sucre ou des sucres qui constituaient originairement la matière sucrée des fruits acides, les transformations qu'ils subissaient pendant les différentes phases de la maturation, ni la nature du sucre ou des sucres qui existaient dans les fruits mûrs. Des recherches récentes, que l'on doit à M. Bignet, ont conduit sur ce sujet aux conclusions suivantes :

1° Le sucre qui se forme originairement dans les fruits acides, est représenté par la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$; il est identique par ses propriétés et son pouvoir rotatoire avec le sucre de la canne ou de la betterave.

2° Pendant la maturation des fruits, ce sucre subit une influence particulière et se change peu à peu en sucre interverti, $C^{12}H^{12}O^{12}$, identique par ses propriétés et son pouvoir rotatoire avec le sucre qui est obtenu par l'action des acides ou du ferment glucosique sur le sucre de canne. Cette observation est importante, en ce qu'elle nous montre que le mot *sucre de raisin*, appliqué au sucre d'amidon, est une expression impropre. En effet, le sucre contenu dans le raisin est du sucre interverti, déviant de -26° à $+15^{\circ}$, tandis que le sucre provenant de l'amidon est du glucose dextrogyre, déviant de $+53^{\circ}$ à la même température.

3° En examinant la matière sucrée à l'époque de la maturité complète, on la trouve différemment constituée, suivant les fruits soumis à l'observation. Tantôt elle se compose de sucre interverti pur et simple, comme dans le *raisin*, la *groseille*, la *figue* ; tantôt elle renferme un mélange en proportions variables de sucre de canne et de sucre interverti, comme dans l'*ananas*, l'*abricot*, la *pêche*, la *prune*, etc.

4° La cause qui préside à ces différences n'est pas, comme on pourrait le croire, l'acidité des fruits. L'expérience montre que les acides organiques, en raison de leur proportion relative, de leur état de dilution, de la faible température à laquelle ils agissent, n'exercent qu'une légère action pour intervertir le sucre de canne en présence duquel ils se trouvent. Il n'existe donc aucun rapport entre l'acidité des fruits et l'altération que présente leur matière sucrée. Le *citron*, dont l'acidité est excessive, offre plus du quart de sa matière sucrée à l'état de sucre de canne, tandis que la *figue*, qui est à peine acide, présente la totalité de sa matière sucrée à l'état de sucre interverti. On trouve de même jusqu'à 70 pour 100 de sucre de canne dans la matière sucrée de l'*abricot*, de la *pêche*, de la *prune de mirabelle*, tandis qu'il n'existe pas une trace de sucre de canne dans le *raisin* et la *cerise*, où l'analyse constate une acidité beaucoup moindre.

5° Les différences que présente la proportion relative des deux sucres paraissent tenir à l'influence d'une matière azotée, jouant le rôle d'un ferment glucosique analogue à celui que M. Berthelot a extrait récemment de la levûre de bière. En écrasant la graine de groseilles et en la traitant par l'eau froide, on obtient un liquide qui intervertit à froid le sucre de canne contenu dans les jus de fruits.

Si, en épuisant une graine par l'eau froide, on en extrait une substance capable d'intervertir le sucre de canne, cela ne veut pas dire que le ferment qui intervertit le sucre dans les fruits acides, provienne nécessairement de la graine. On ne peut rien affirmer encore sur la nature et le véritable siège de ce ferment, mais on peut faire les remarques suivantes qui ne sont pas sans intérêt.

Les fruits qui contiennent toute leur matière sucrée à l'état de sucre interverti, sont précisément ceux dans lesquels la graine nage librement au milieu même de la pulpe. Exemple : le *raisin*, la *groseille*, la *figue*.

Les fruits qui présentent la plus forte proportion de sucre de canne non interverti, sont au contraire ceux dont la graine se trouve séparée de la pulpe par un endocarpe très-consistant, par un noyau osseux. Exemple : la *pêche*, l'*abricot*, les différentes espèces de *prunes*.

Les fruits qui ne renferment qu'une petite quantité de sucre de canne, pour une proportion relativement plus considérable de sucre interverti, sont ceux où l'endocarpe, sans devenir osseux, comme dans le cas précédent, acquiert cependant la consistance d'un cartilage plus ou moins résistant. Exemple : les différentes espèces de *pommes* et de *poires*.

6° L'influence comparée de l'acide et du ferment se trouve rendue manifeste par deux expériences parallèles faites sur un même jus de fruit : l'une dans laquelle le ferment est précipité par l'alcool ; l'autre dans laquelle l'acide est neutralisé par le carbonate de chaux. Dans la première, la matière sucrée subsiste pendant un temps très long sans modification sensible ; dans la seconde, au contraire, elle est totalement transformée, même au bout de vingt-quatre heures.

La même conséquence résulte encore d'expériences faites sur le fruit du bananier ; on n'y trouve aucune trace d'acide libre, quelle que soit la période de la végétation à laquelle on examine son suc, et cependant, dans les bananes mûries artificiellement, les deux tiers environ de la matière sucrée se trouvent à l'état de sucre interverti.

7° Il existe entre le sucre de canne et le sucre interverti une affinité tellement étroite, que l'on parvient avec beaucoup de peine à les séparer l'un de l'autre. Ainsi le sucre de canne perd sa faculté de cristalliser, quand il se trouve en présence d'une proportion même très-petite de sucre interverti ; le protoxyde de plomb, qui agit très-différemment sur les deux sucres à l'état isolé, exerce la même action sur tous les deux lorsqu'ils se trouvent à l'état de mélange.

8° Le procédé qui réussit le mieux pour isoler le sucre de canne des fruits qui en contiennent, est celui que M. Péligot a indiqué pour l'analyse des mélasses, et qui consiste à former un saccharate de chaux : on sépare ce sel par l'ébullition et on le décompose ensuite par un courant d'acide carbonique. Toutefois, pour obtenir ce sucre à l'état cristallisé et en quantité sensible, il faut avoir soin de répéter les traitements à la chaux et d'ajouter de l'alcool à la solution sirupeuse dont il doit se séparer. A cette double condition, on peut obtenir le sucre cristallisable de la *pêche*, de l'*abricot*, de la *prune de mirabelle*, de la *pomme*, etc.

9° L'abondance avec laquelle l'amidon se trouve répandu dans le règne végétal, fait supposer qu'il est la véritable source de la matière sucrée dans les fruits. Sa présence peut être décelée dans les fruits verts (M. Payen). D'un autre côté, le sucre auquel l'amidon donne naissance, dans les transformations artificielles que nous pouvons lui faire subir, est un glucose dextrogyre à pouvoir rotatoire = + 33°, tandis qu'il résulte des expériences faites sur les fruits acides que le sucre qui s'y trouve, est du sucre de canne totalement ou partiellement interverti.

10° Il existe dans les fruits verts un principe particulier doué de la faculté d'absorber l'iode avec plus d'énergie que l'amidon, et de former avec ce métalloïde un composé parfaitement incolore. Ce principe est de nature astringente et paraît se rapprocher des tannins par la plupart de ses propriétés. Son dosage peut être établi avec autant de facilité que celui de la matière sucrée elle-même. On reconnaît, en pratiquant ce dosage aux diverses époques de la maturité, que la proportion de cette substance diminue progressivement à mesure que la quantité de la matière sucrée augmente. Ce principe astringent n'existe plus dans les fruits mûrs.

11° En ajoutant à un suc de fruit vert autant d'iode qu'il en peut absorber, il se forme bientôt un précipité par la combinaison de l'iode avec la matière astringente. Si l'on recueille ce précipité et si on le lave avec le plus grand soin pour le débarrasser de tout ce qu'il peut retenir de soluble, on constate qu'il produit du sucre sous l'influence des acides étendus et d'une température convenable.

12° Le sucre que le tannin de la noix de galle fournit par l'action de l'acide sulfurique moyennement concentré et d'une température convenable est un glucose dextrogyre, ayant exactement le même pouvoir rotatoire que le glucose d'amidon. Le sucre que fournit le tannin des fruits verts, dans les mêmes conditions, est également du glucose dextrogyre identique avec le sucre d'amidon.

Le tannin, sous ce rapport, ne se prête donc pas mieux que l'amidon à une théorie satisfaisante sur l'origine du sucre dans les fruits.

13° Dans les bananes vertes, on trouve tout à la fois beaucoup d'amidon et beaucoup de tannin, et les deux principes diminuent progressivement et simultanément, de manière qu'il n'existe plus aucune trace ni de l'un ni de l'autre dans les bananes mûres. Le sucre qu'on rencontre à leur place est du sucre de canne.

14° Les procédés de l'art et ceux de la nature diffèrent donc essentiellement, au point de vue de la transformation en sucre, soit du tannin, soit de l'amidon.

La matière sucrée des fruits présente également une grande différence de nature, suivant qu'elle se produit sous l'action des forces végétatives ou en dehors de leur influence. L'expérience montre que le sucre qui continue à se former dans les bananes détachées de l'arbre, n'est plus du sucre de canne, mais du sucre interverti. (M. BUIGNET.)

ANALYSE DES SUCRES.

PROCÉDÉ DE M. BARRESWIL.

M. Barreswil emploie dans l'essai des sucres un procédé qui repose sur deux faits bien connus dans la science : l'un est la réduction à l'état de protoxyde du bi-oxyde de cuivre en dissolution dans la potasse à l'aide d'une matière organique, réduction qui s'opère sous l'influence du glucose, tandis qu'elle ne s'opère pas sous l'influence du sucre de canne ; l'autre fait est la conversion du sucre de canne en glucose par l'action des acides minéraux.

M. Barreswil prépare une dissolution alcaline de cuivre à l'aide de l'acide tartrique ; c'est avec cette liqueur normale qu'il compare les deux sucres et qu'il peut déterminer la quantité de sucre existant dans une dissolution.

Pour reconnaître les deux espèces de sucre ou pour constater dans le sucre de canne la présence du glucose, on introduit dans deux éprouvettes contenant du liquide d'épreuve, quelques gouttes de la liqueur à essayer et un peu d'eau ; si la liqueur renferme une petite quantité de glucose, il se produit par l'action de la chaleur un nuage jaune de protoxyde de cuivre : mais si le glucose est abondant, il se forme une quantité assez considérable de protoxyde rouge de cuivre.

On peut ainsi reconnaître la présence du sucre de raisin en opérant sur

2 à 3 centimètres cubes d'une liqueur renfermant par litre le jus d'un grain de raisin.

Il est facile de constater la présence du sucre dans l'urine des diabétiques à l'aide de ce réactif. Toutefois il est bon d'observer que l'acide urique ayant la propriété de réduire l'oxyde de cuivre, comme le sucre de diabète, il est indispensable d'éliminer l'acide urique à l'aide de l'acétate de plomb basique dont l'excès peut être enlevé par l'acide sulfurique ou par un sulfate soluble.

La quantité d'oxyde de cuivre réduit étant proportionnelle à la quantité de glucose, on comprend qu'il soit possible de déterminer la proportion du sucre de canne renfermée dans un jus sucré; il suffit pour cela de rendre celui-ci apte à réagir sur la solution de cuivre: on y arrive en ajoutant de l'acide chlorhydrique ($\frac{1}{10}$ du volume environ) à la dissolution sucrée, et en faisant bouillir la dissolution pendant une ou deux minutes.

L'opération se fait comme un essai alcalimétrique. La liqueur d'épreuve (50 centimètres cubes) est versée dans une capsule et portée à une température voisine de l'ébullition; on y ajoute alors à l'aide d'une burette le liquide sucré modifié par l'acide. Lorsqu'une goutte de liquide sucré, tombée dans la liqueur d'épreuve, ne fait plus apparaître de précipité, l'opération est terminée.

Le titre de la liqueur d'épreuve est déterminé par une opération préalable à l'aide d'une solution de sucre pur (10 grammes pour 1 litre) modifié par un acide. Le mélange des deux sucres nécessite deux opérations: la première donne la quantité de glucose contenue dans le sucre en nature, et la seconde, la quantité de glucose qui existe dans le sucre modifié par un acide. Le sucre passe à l'état de glucose, qui vient s'ajouter à celui qui existe déjà dans la liqueur. La différence entre le premier résultat et le second donne la proportion de sucre de canne. La liqueur saccharimétrique peut être préparée en prenant 50 grammes de crème de tartre pulvérisée, et en ajoutant $\frac{1}{3}$ de litre d'eau et 40 grammes de carbonate de soude; on fait dissoudre et l'on soumet le tout à l'ébullition. Ce mélange est additionné de 30 grammes de sulfate de cuivre cristallisé et pulvérisé; après l'avoir porté à l'ébullition et l'avoir laissé refroidir, on y introduit en dernier lieu 40 grammes de potasse à la chaux dissoute dans $\frac{1}{4}$ de litre d'eau; on ajoute de l'eau de manière à faire environ 1 litre, et l'on fait bouillir de nouveau. Cette liqueur se conserve très-bien dans un endroit obscur; elle peut être renfermée dans un flacon violet; elle est du reste très peu altérable à l'air.

Toutefois des recherches récentes ont démontré que le glucose ordinaire n'est pas le seul sucre qui opère la réduction du bioxyde de cuivre, et que le lévulose, le galactose, et en général toutes les espèces de sucres du type glucose, opèrent cette réduction.

D'autre part, l'expérience a appris que le sucre de canne proprement dit n'est pas le seul qui ne réduise pas le bioxyde de cuivre à l'ébulli-

tion, mais que le mélitose, le mélézitose et le tréhalose jouissent aussi de la même propriété.

Relativement à ce réactif, les sucres proprement dits peuvent donc être divisés en deux grands genres, les sucres réducteurs et les sucres non réducteurs ; mais ce réactif ne peut plus servir à caractériser le glucose ni le sucre de canne.

PROCÉDÉ DE M. PAYEN.

M. Payen a proposé un mode d'analyse des sucres applicable seulement aux sucres solides : ce procédé est fondé sur la propriété que possède l'alcool saturé de sucre, de ne plus dissoudre de sucre pur, si l'on n'élève pas la température, mais de dissoudre facilement la mélasse.

Un échantillon moyen du sucre à essayer, est divisé légèrement dans un mortier de manière à rompre les agglomérations sans briser les cristaux. 10 grammes de ce sucre sont introduits dans un tube de 15 millimètres environ de diamètre et de 30 centimètres de longueur ; après avoir ajouté environ 10 centimètres cubes d'alcool anhydre pour enlever les 3 à 5 centièmes d'eau que contiennent les sucres bruts et avoir bien agité, on laisse déposer et l'on décante. On verse ensuite dans le tube environ 50 centimètres cubes de la liqueur d'épreuve qui est préparée en ajoutant à un litre d'alcool à 85° 50 centimètres cubes d'acide acétique à 7° ou 8° et en faisant dissoudre dans la liqueur 50 grammes de sucre blanc, sec et pulvérisé. Cette quantité est celle qui sature la liqueur à la température de 15° ; mais afin qu'elle reste saturée dans les changements de température, on suspend dans toute la hauteur du vase qui la renferme un double chapelet de cristaux de sucre candi blanc. La liqueur ainsi saturée peut dissoudre le sucre incristallisable et la mélasse, décomposer et dissoudre le sucrate de chaux ; mais elle ne dissout plus le sucre cristallisable, puisqu'elle en est saturée.

Après avoir ajouté 50 centimètres cubes de la liqueur d'épreuve dans le tube et avoir bien agité, on laisse reposer, et dès que le liquide est clair, on décante ; après l'addition d'une nouvelle quantité de liqueur d'épreuve égale à la première, on agite, on laisse reposer, et l'on décante encore. Deux ou trois lavages suffisent ordinairement pour épurer le sucre cristallisé ; on fait un dernier lavage avec de l'alcool à 96° pour enlever tout le liquide saturé de sucre interposé entre les cristaux. Le sucre est recueilli alors sur un filtre, desséché et pesé. La différence entre le poids primitif de l'échantillon et le dernier poids obtenu indique l'eau et les substances solubles étrangères qui accompagnaient le sucre brut.

PROCÉDÉ DE M. PÉLIGOT.

M. Péligot emploie un procédé saccharimétrique qui est fondé, d'une part, sur l'action essentiellement différente que les alcalis exercent sur le

sucres ordinaires (de canne ou de betterave) et le glucose (sucre d'amidon, de raisin, de fruits, de diabète), et de l'autre, sur la décomposition du sucrate de chaux par l'acide sulfurique.

L'alcali employé est la chaux, qui forme, comme on le sait, avec le sucre, un composé ayant pour formule $(\text{CaO})^3, (\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{O}^{11})^2$.

L'essai d'un sucre brut se fait en pesant 10 grammes de ce sucre et en les faisant dissoudre dans 75 centimètres cubes d'eau; après avoir ajouté peu à peu à cette dissolution 10 grammes de chaux éteinte et tamisée, et avoir broyé le tout pendant huit à dix minutes, on jette sur un filtre pour séparer l'excès de chaux. On prend ensuite avec une pipette graduée 10 centimètres cubes de la dissolution de sucrate de chaux; ces 10 centimètres cubes sont étendus de 2 à 3 décilitres d'eau additionnés de quelques gouttes de teinture bleue de tournesol, et saturés exactement par une solution titrée d'acide sulfurique. Un litre de cette liqueur d'épreuve contient 24 grammes d'acide sulfurique monohydraté et sature la quantité de chaux qui est dissoute par 50 grammes de sucre.

La liqueur d'épreuve est versée goutte à goutte dans la dissolution alcaline au moyen d'une burette graduée, en agitant sans cesse, jusqu'à ce que la teinte bleue vire au rouge sous l'influence des dernières gouttes de la liqueur d'épreuve. La quantité d'acide normal qu'il a fallu employer pour atteindre ce point de saturation, et qui est déterminée au moyen des divisions de la burette, fait connaître la quantité de chaux, et, par suite, la quantité de sucre contenue dans la dissolution de sucrate de chaux : le volume total de cette dissolution est connu au moyen de la table dressée par M. Payen pour apprécier les volumes fournis par des poids déterminés de sucre et d'eau.

SACCHARIMÉTRIE OPTIQUE.

Parmi les différents moyens qui ont été proposés pour constater la quantité de sucre réel et cristallisable contenue dans les substances saccharifères, le plus prompt et le plus précis est celui qui a pour base l'action des dissolutions saccharines sur la lumière polarisée. On est redevable à M. Biot de ce nouveau mode d'analyse.

M. Clerget, prenant pour base les travaux de M. Biot, a proposé une méthode d'analyse entièrement pratique, qu'il a rendue d'une exactitude rigoureuse en écartant des causes de perturbation non aperçues ou non surmontées jusqu'alors.

M. Soleil a construit un instrument de polarisation spécialement combiné pour les observations saccharimétriques, et c'est de cet instrument que M. Clerget fait usage. Tout en renvoyant aux traités de physique pour l'explication des phénomènes généraux de la polarisation de la lumière, nous plaçons ici la description du saccharimètre de M. Soleil (*fig. 16*), modifié par M. Duboscq.

Deux parties tubulaires AF et RD constituent le corps principal de l'appareil.

La lumière employée pour l'observation peut être indifféremment la lumière naturelle du ciel ou celle d'une lampe; elle entre en A par une ouverture circulaire d'environ 3 millimètres de diamètre; elle tra-

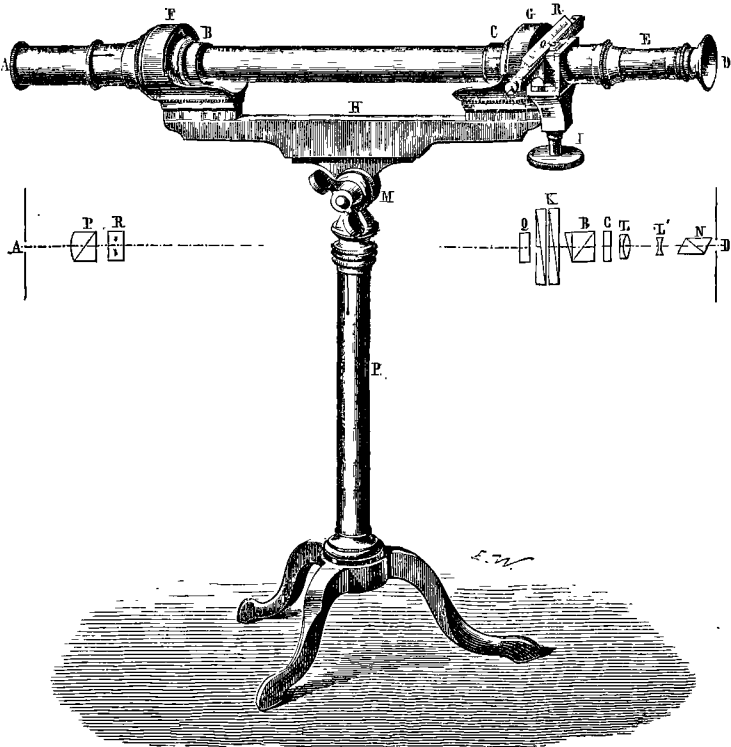


Fig. 16.

verse dans la partie AF d'abord un prisme polariseur P sensiblement achromatisé (1), puis en R une plaque de quartz, dite à double rotation, Cette plaque est composée de deux demi-disques d'égale épaisseur, soit de $3^{\text{mm}},75$ (2), soit du double, $7^{\text{mm}},50$, taillés perpendiculairement à l'axe de cristallisation. Les demi-disques sont entre eux de pouvoirs rotatoires

(1) Des deux images données par ce prisme, l'une, au moyen de l'amplitude suffisante de l'angle réfringent et d'un diaphragme convenablement distancé, est rejetée hors du champ de la vision, et la seconde image, qui est l'image ordinaire, passe seule.

(2) Une lame de quartz de cette épaisseur, ou de ses multiples, donne une dispersion des plans de polarisation qui correspond à la teinte *violet pâle*, nommée par M. Biot *teinte sensible* ou *de passage*, lorsqu'on fait usage de la lumière blanche, et que les sections principales du prisme polariseur et du prisme analyseur dont il va être question sont parallèles.

inverses, c'est-à-dire qu'ils dévient le plan de polarisation, l'un de droite à gauche, l'autre de gauche à droite.

La lumière, parvenue à la partie RD, rencontre en Q une plaque de quartz à rotation simple, soit à gauche, soit à droite, ce qui est indifférent, et d'une épaisseur arbitraire.

Après avoir franchi cette plaque, elle traverse en K deux lames prismatiques, de quartz aussi, douées toutes deux d'un même pouvoir rotatoire, mais de signe contraire à celui de la plaque Q qui les précède. Ces deux lames sont ajustées dans une coulisse, de manière à pouvoir glisser l'une devant l'autre, de gauche à droite et de droite à gauche, en conservant le parallélisme de leurs faces homologues, qui sont perpendiculaires à l'axe de cristallisation, de telle sorte que, à raison de leur forme et de leur opposition de base à sommet, on fait varier à volonté la somme de leur épaisseur sur le trajet du rayon de lumière polarisé. Ce mouvement des lames s'opère au moyen d'une double crémaillère taillée sur les montures de cuivre dont elles sont garnies et d'un pignon correspondant au bouton I. Enfin le rayon traverse un prisme biréfringent B, dit *analyseur*, et l'instrument se termine par une lame de quartz C, sur laquelle nous reviendrons plus loin, et par une lunette de Galilée, qui est destinée à rendre, au moyen de son pointé, la vision distincte, quel que soit le foyer de la vue de l'observateur. Il est, du reste, à remarquer que le prisme B est placé de telle sorte, relativement à un diaphragme de la lunette, que le passage de l'une des deux images qu'il produit est intercepté, comme cela a lieu pour le prisme polariseur P, et qu'il ne reste dans le champ de l'instrument que l'image, soit ordinaire, soit extraordinaire, suivant que la plaque à double rotation est d'une épaisseur de 3^{mm},75 ou de 7^{mm},50.

Il résulte de cette construction que, en plaçant l'œil près de l'oculaire de la lunette, l'ouverture A présente l'apparence d'un disque lumineux traversé par une ligne médiane et verticale produite par la jonction des deux quartz placés en R et qui composent la plaque à double rotation. D'ailleurs, dans cet état normal de l'instrument, la somme de l'épaisseur des deux lames prismatiques K est égale à l'épaisseur de la plaque à rotation simple Q, et le pouvoir de ces lames neutralise exactement celui de sens contraire de cette même plaque; l'influence des deux quartz de la plaque à double rotation est alors seule sensible. Or, les pouvoirs rotatoires de ces quartz, bien que de sens inverses entre eux, étant de valeurs égales, ils déterminent une coloration uniforme des deux moitiés du disque, et cette coloration, en raison de la position donnée au prisme analyseur, est le violet.

Cependant si l'on vient à interposer en BC un tube (1) contenant un

(1) Les tubes dont on se sert pour contenir les liquides soumis à l'observation sont de cristal, à parois épaisses, et recouverts de cylindres de cuivre, dans lesquels ils sont assujettis avec du mastic. Leur diamètre est intérieurement de 1 centimètre environ et

liquide doué aussi d'un pouvoir rotatoire sur la lumière polarisée, l'uniformité de coloration entre les deux moitiés du disque lumineux est détruite, et il arrive, par exemple, que l'une des moitiés devient bleue, et que l'autre se colore en rouge pur. Cet effet est dû à ce que le pouvoir du liquide vient s'ajouter à celui de même sens de l'un des deux quartz de la plaque à double rotation R, et affaiblit d'autant celui de sens opposé du second quartz. Mais, pour rendre de nouveau aux deux moitiés du disque leur teinte première et uniforme, il suffit de tourner le bouton B, soit de gauche à droite, soit de droite à gauche, suivant le sens du pouvoir du liquide, puisque, par ce mouvement, on augmente ou l'on diminue sur le trajet du rayon la somme de l'épaisseur des deux lames prismatiques K, et l'on oppose ainsi à l'influence du liquide, soit un excès du pouvoir de ces lames sur celui de la plaque fixe Q, soit un excès du pouvoir de cette plaque sur celui des lames.

D'ailleurs le sens de la déviation et l'épaisseur du quartz employé pour neutraliser l'effet du liquide se reconnaissent immédiatement au moyen d'une échelle R, à deux graduations inverses, partant du même zéro et d'un double vernier. Cette échelle et ce vernier tracés sur les montures métalliques des lames éprouvent nécessairement un déplacement respectif qui suit celui des lames et qui indique la position relative de celles-ci, c'est-à-dire l'augmentation ou la diminution de la somme de leur épaisseur sur le trajet du rayon. Les espaces que marquent les doubles divisions placées, les unes à droite, les autres à gauche du zéro de l'échelle, correspondent chacun à une marche de 1 millimètre de quartz; et comme ces mêmes espaces sont partagés en 10 parties, et que chacune de ces parties, au moyen du vernier, se subdivise elle-même en 10, ce sont, en dernier résultat, des épaisseurs de 1 centième de millimètre que précise le vernier, et la sensibilité de l'instrument est telle, que l'égalité des teintes qu'il s'agit de rendre semblables peut même être appréciée pour une demi-division du vernier, ou pour un demi-centième de millimètre de quartz.

En ayant égard au mode d'action des substances solubles qui dévient

extérieurement de 3 centimètres. Ces tubes, dressés avec soin sur chacune de leurs extrémités perpendiculairement à leur axe, se ferment au moyen de disques de verre à surfaces parallèles. On détermine l'adhérence de ces disques en graissant légèrement les épaisseurs du tube, et on les recouvre avec des viroles de cuivre, que l'on visse avec force sur les cylindres de cuivre.

Les tubes sont simples ou à tubulure latérale (*fig. 17*). Les premiers ont 20 centimètres de longueur et les seconds 22 centimètres. Ces derniers sont munis d'un support destiné à maintenir la tubulure dans une position verticale lorsqu'on les remplit par cette même tubulure. L'usage spécial de chacune de ces deux espèces de tubes sera expliqué dans l'exposé de la méthode.

Il est à remarquer qu'on a adapté aux tubes de 20 centimètres des viroles plus longues que celles des tubes de 22 centimètres, afin de conserver les mêmes dimensions extérieures.

les plans de polarisation de la lumière, mode d'après lequel l'effet est toujours proportionnel au titre des dissolutions de ces substances et à l'étendue du trajet du rayon polarisé à travers le liquide, il sera facile de se rendre compte de l'emploi de l'instrument. Si l'on sait à priori qu'un mélange soumis à l'analyse ne contient qu'une substance active, le rapport préalablement connu du pouvoir rotatoire de cette substance à celui du quartz pris comme unité de mesure (1) pourra servir à déterminer la quantité de cette même substance qui est mélangée aux autres principes inactifs, pourvu que l'observation soit faite en plaçant les liquides dans des tubes de longueurs déterminées.

Mais si parmi les différentes substances actives réunies dans la même dissolution, une seule est de nature à changer, sous l'influence des circonstances déterminées où le mélange sera placé, son pouvoir d'un sens et d'une intensité connus, contre un pouvoir d'un sens inverse et d'intensité égale ou proportionnelle, il sera encore évident que la différence entre les résultats d'une première observation qui précédera la réaction, et une seconde qui la suivra, exprimera également la quantité de la substance ainsi modifiée.

Or, le sucre cristallisable proprement dit ($C^{12}H^{11}O^{11}$) est généralement dans l'une ou l'autre des deux conditions qui viennent d'être indiquées par rapport aux substances qui l'accompagnent dans les sucres naturels des végétaux et dans les produits commerciaux dans lesquels il peut être intéressant de rechercher sa présence et de le doser.

Doué, à l'état de solution, d'un pouvoir rotatoire toujours de gauche à droite et d'une intensité constante, quelle que soit son origine, il se convertit par une réaction facile et prompte en sucre incristallisable à pouvoir inverse, tandis qu'aucune des substances avec lesquelles on le rencontre, notamment celles qui existent dans le jus de la canne, de la betterave, du maïs et de l'érable, et dans les sucres bruts et les mélasses, ne subit la même réaction.

Telles sont les données fondamentales de la méthode d'analyse dont nous avons à nous occuper ; mais avant de la décrire, il reste encore à expliquer un perfectionnement d'un très-grand intérêt apporté par M. Soleil au saccharimètre, et qui résulte de l'emploi de la partie de l'appareil que cet opticien appelle le *producteur des teintes sensibles*.

Si les liquides soumis à l'observation étaient tous complètement incolores, et que la lumière employée pour les essais fût constamment de la

(1) On ne pourrait présenter d'objection valable contre ce mode de mesure que celle qui se rattacherait à ce fait, que toutes les substances qui agissent sur un rayon polarisé ne dispersent pas, suivant la même loi, les couleurs élémentaires de la lumière blanche ; mais le quartz et les solutions saccharines, ainsi que M. Biot l'a reconnu depuis longtemps, déterminant des dispersions proportionnelles, l'instrument de M. Soleil est d'une exactitude irréprochable, tant qu'on ne le détourne pas de sa destination spéciale, la *saccharimétrie*.

lumière blanche, les colorations des deux demi-disques de l'image seraient toujours ramenées à la teinte sensible qui est nécessaire pour les égaliser avec certitude ; mais la couleur des dissolutions, la couleur du ciel ou la couleur de la lumière artificielle, si l'on a recours à cette dernière, venant à ajouter aux couleurs produites par la polarisation, changent la teinte et nuisent à l'observation.

Pour remédier à cet inconvénient, M. Soleil a eu l'heureuse idée d'adopter une disposition qui permet à l'observateur de modifier avec la plus grande facilité les différentes teintes qui se présentent.

Le prisme B est suivi d'une lame C de quartz taillée perpendiculairement à l'axe de cristallisation, puis d'une petite lunette de Galilée, formée par un verre biconvexe L et un verre biconcave L', qui peuvent se rapprocher ou s'écarter suivant la distance de la vue distincte de chaque observateur, et enfin d'un prisme de Nicol N, fixé dans un tube que l'on tourne à volonté sur lui-même. Le prisme polariseur N agit comme analyseur, relativement à ce système ; le rayon qui a traversé le prisme B, et qui a été dispersé par la lame de quartz C, fournit donc, après son passage par le prisme N, une lumière colorée dont la teinte varie avec la position de ce prisme. On pourra donc obtenir une série de teintes parmi lesquelles on trouvera en général une couleur qui neutralisera avec plus ou moins d'exactitude la teinte du liquide ou de la lumière employée, et l'on retombera de cette manière presque dans les conditions d'un liquide incolore et d'une lumière blanche.

Cependant si l'une des couleurs simples, notamment le rouge, domine fortement dans les dissolutions qu'il s'agit d'observer, le mode de compensation dont il vient d'être question n'est plus suffisant, et il faut alors de toute nécessité décolorer ces mêmes dissolutions avant de les soumettre à l'instrument. On verra tout à l'heure comment on y parvient sans nuire à la régularité des résultats.

Indiquons maintenant en détail la méthode de M. Clerget (1). Les opérations sur lesquelles elle repose, sont les suivantes :

1° Faire des dissolutions titrées de substances soumises à l'analyse.

(1) Avant de procéder aux observations, on doit s'assurer que l'instrument est parfaitement réglé. A cet effet, après avoir placé en BC un tube vide, ou mieux rempli d'eau, afin de produire une réfraction se rapprochant de celle des liquides sucrés que l'on se propose d'analyser, et dès lors d'être dispensé de changer le pointé de la lunette de Galilée, on fait coïncider exactement le zéro du vernier avec celui de l'échelle, et l'on examine si les deux moitiés du disque coloré présentent bien la même teinte. S'il en est autrement, c'est que la section principale du prisme analyseur et celle du prisme polariseur ne sont pas dans leur position normale ; on les ramène à cette position en faisant tourner l'analyseur jusqu'à ce que l'on cesse d'apercevoir une différence de coloration entre les deux moitiés du disque.

Il faudra ensuite, par un mouvement convenable donné au bouton I, reproduire la teinte sensible, qui fera le plus ordinairement reconnaître une légère inégalité de nuance

2° Déféquer à froid les dissolutions troubles et les décolorer au besoin, sans fausser leur titre, par un moyen prompt et facile.

3° Régler en peu d'instants l'inversion que détermine un acide dans le pouvoir du sucre cristallisable sur la lumière polarisée.

4° Enfin apprécier l'influence de la température sur les notations.

TITRE DES DISSOLUTIONS.

16^{gr},471 de sucre candi parfaitement sec et pur, étant dissous dans l'eau, donnent une liqueur qui, élevée au volume de 100 centimètres cubes, et observée dans un tube de 20 centimètres de longueur, détermine une déviation du plan de polarisation, que compense l'action de 1 millimètre de quartz ; c'est-à-dire que pour établir entre les deux moitiés du disque lumineux l'égalité de teinte que détruit l'influence de cette dissolution, il faut varier l'épaisseur des lames prismatiques de quartz, en tournant le bouton I de telle sorte que le vernier marque un déplacement de 100 divisions de l'échelle. C'est à cette donnée fondamentale que l'on doit rapporter en premier lieu l'observation d'une substance saccharine quelconque. Il est évident que, si cette substance ne contient aucun principe, autre que le sucre cristallisable, qui agisse sur la lumière polarisée, sa richesse saccharine se trouvera exprimée en centièmes de son poids par les résultats de l'observation d'une dissolution réglée comme on vient de l'indiquer. Ainsi, par exemple, sa teneur en sucre cristallisable sera de 50 pour 100, si l'égalité de teinte du disque lumineux a été reproduite en imprimant à l'instrument une marche de 50 divisions.

Les vases dont on se sert pour préparer les dissolutions sont des matras à fond plat et à col étroit dont la capacité se trouve indiquée par un trait de jauge. Il est utile d'en avoir de plusieurs grandeurs, soit par exemple, de 100, 200 et 300 centimètres cubes, ou du moins de capacités qui soient des multiples du nombre 5. Cette dernière condition étant remplie, une série de poids spéciaux, au nombre de 7, suffit pour faire les pesées rapidement et préparer les dissolutions avec exactitude.

DÉFÉCATION ET DÉCOLORATION.

Il arrive souvent que les dissolutions sont troubles et fortement colorées, et qu'elles ne pourraient être observées dans cet état. Il faut alors les clarifier, et sinon les rendre complètement incolores, ce qui n'est pas toujours possible, du moins en affaiblir et modifier la teinte. Ce double résultat s'obtient, dans la plupart des cas, au moyen d'un seul réactif, le

inappréciable avec toute autre teinte, et par un nouveau mouvement du bouton s, on obtiendra l'égalité la plus parfaite. On retirera alors le bouton s du carré sur lequel il entre à frottement, afin que la position du prisme analyseur ne puisse être dérangée par un mouvement que l'on donnerait involontairement à ce bouton.

sous-acétate de plomb. A cet effet, après avoir introduit dans le matras la substance à analyser avec une certaine quantité d'eau, on réserve un espace de quelques centimètres cubes que l'on remplit jusqu'au trait de jauge avec une dissolution saturée de sous-acétate de plomb ; on agite le mélange, et immédiatement les principes colorants se précipitent tous ou presque tous, et entraînent avec eux les corps en suspension qui troublaient la liqueur. Il ne reste ensuite qu'à filtrer cette liqueur avant de l'observer. Pour ne pas multiplier les transvasements, il est convenable de recueillir directement le produit de la filtration dans les éprouvettes. Toutefois certaines substances, particulièrement les mélasses, ne seraient pas suffisamment décolorées par le sous-acétate de plomb. Pour leur enlever une teinte rouge, qu'elles conserveraient encore après avoir été traitées par ce sel, il faut de plus les filtrer sur le noir animal.

On se sert pour cela de tubes de verre, garnis à leur partie inférieure d'une double virole de cuivre retenant un feutre de laine au-dessus duquel on place un tampon de coton cardé. Sur ces tubes s'adaptent des entonnoirs de ferblanc munis d'un bouchon ; ce bouchon peut être enlevé au moyen d'un fil de fer qui s'y trouve attaché ; le bouchon étant en place, on verse dans l'entonnoir une quantité de noir en grains fins, égale en volume au quart de la liqueur qui doit être décolorée, et dont il convient de préparer au moins 300 centimètres cubes. Cette quantité de noir est mesurée au moyen d'un verre gradué, humectée avec une partie de la liqueur, agitée et introduite dans le tube en retirant le bouchon de l'entonnoir ; on tasse la matière par secousses, et l'on verse le reste de la liqueur, qui ne tarde pas à filtrer. Si l'on recueillait indistinctement la totalité de la liqueur filtrée, le titre serait altéré, car le charbon exerce d'abord une absorption sur le sucre ; mais en séparant la première partie de la filtration, soit une quantité sensiblement égale à celle du charbon, quantité que l'on reçoit dans le verre gradué déjà employé pour mesurer celui-ci, la liqueur qui passe ensuite conserve son titre primitif, bien que, pour obtenir une plus complète décoloration, on la verse à différentes reprises sur le noir.

INVERSION.

Les préparations qui viennent d'être décrites, suffisent à la détermination de la quantité de sucre cristallisable des substances dans lesquelles le sucre est le seul principe qui déplace le plan de polarisation ; mais si l'on suppose que d'autres principes actifs s'y trouvent réunis, on doit avoir recours à l'*inversion*, c'est-à-dire à la transformation, par l'action d'un acide, du sucre cristallisable à pouvoir de gauche à droite, en sucre incristallisable à pouvoir inverse. On y procède de la manière suivante :

La liqueur déféquée, filtrée et rendue incolore, après avoir été sou-

mise à une première observation dont il est pris note, est introduite dans un matras dont le col est marqué de deux traits de jauge indiquant, l'un une capacité de 50 centimètres, et l'autre un volume de 55 centimètres, de telle sorte que l'intervalle qui existe entre les deux traits soit égal au dixième de la capacité la plus grande. On verse la liqueur seulement jusqu'à la hauteur du premier trait, et l'on y ajoute, jusqu'au niveau du second trait, de l'acide chlorhydrique pur et fumant. On agite pour que le mélange soit complet, et l'on place le matras dans un bain-marie, après y avoir plongé un thermomètre. La température est portée, au moyen d'une lampe à alcool, jusqu'à + 68°, en réglant la flamme de manière que la durée du chauffage soit de dix minutes environ ; on retire ensuite le matras du bain-marie et on le dépose dans un second vase rempli d'eau froide, afin de ramener la liqueur à la température ambiante. La réaction étant alors terminée, on observe la dissolution acidulée en la renfermant cette fois dans un tube de 22 centimètres de longueur, l'excédant de cette longueur sur celle du tube employé pour la première observation étant destiné à compenser l'effet produit par l'addition de l'acide.

Pour rétablir l'égalité de teinte, il faut faire avancer l'index, c'est-à-dire le zéro du vernier, d'un certain nombre de divisions vers la droite, en partant de la position que lui avait donnée la première observation, ce qui le placera soit à gauche, soit à droite du zéro de l'échelle principale, suivant l'intensité et le sens du pouvoir des substances actives réunies au sucre cristallisable et sur lesquelles l'acide n'a plus d'action ; mais il est évident que, dans tous les cas, la distance parcourue par l'index mesurera la somme de l'action du sucre cristallisable observée avant l'acidulation, et de celle en sens inverse du sucre incristallisable qui aura été produit sous l'influence de l'acide. En effet, si l'acidulation n'avait fait que détruire l'action du sucre cristallisable, la seconde rotation ne différerait de la première que du nombre de divisions représentant cette action : mais elle a transformé la totalité de ce sucre en sucre incristallisable à pouvoir contraire ; l'action de ce nouveau sucre s'ajoutera par conséquent à la différence due à la destruction de l'action du sucre cristallisable.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE.

Si le coefficient de l'inversion, c'est-à-dire le rapport numérique du pouvoir du sucre interverti au pouvoir du sucre incristallisable était constant, le problème serait résolu par le résultat des deux observations qui viennent d'être indiquées ; mais la température exerce sur les propriétés optiques des sucres à pouvoir déviateur vers la gauche une influence très-prononcée que M. Mitscherlich a le premier signalée, soit que ces sucres proviennent du traitement du sucre cristallisable par les acides, soit qu'on les rencontre à l'état naturel dans les sucres des végétaux. M. Clerget a observé également cette influence, en a étudié la loi, et a

dressé la table ci-jointe, page 92, donnant pour chaque degré de température les sommes des notations directes et inverses correspondant aux différents titres des dissolutions. Cette table est construite pour des titres croissant par centième (avant-dernière colonne A) et pour des températures croissant par degré depuis $+ 10^{\circ}$ jusqu'à $+ 35^{\circ}$; ce parcours répond aux éventualités de la pratique, soit en Europe, dans les fabriques, soit aux colonies.

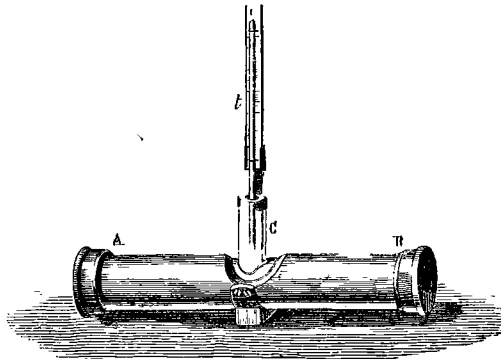


Fig. 17.

Pour noter la température à laquelle l'observation est faite, on se sert du tube muni d'une tubulure verticale (*fig. 17*), et l'on place dans cette tubulure un thermomètre *t* disposé de telle sorte que, par un mouvement de frottement de la monture métallique sur la tubulure, on fasse pénétrer à volonté son réservoir jusqu'au centre même du tube, ou bien on le soulève au-dessus du trajet du rayon, afin de laisser passer la lumière.

Nous présenterons deux exemples de l'emploi de la table :

1° Soit une dissolution d'une substance saccharine préparée dans les rapports de poids et de volume normaux indiqués ci-dessus et donnant avant l'acidulation une notation de. 75 divisions.

Et après l'inversion (la température étant au moment de l'observation égale à $+ 15^{\circ}$) une notation en sens inverse de 20 —

Somme de l'inversion. 95 divisions.

2° Soit encore une autre liqueur préparée dans les mêmes conditions, donnant avant l'inversion la notation de. 80 divisions.

Et après l'inversion, à la température de $+ 20^{\circ}$, une notation encore de même sens, mais seulement de. . . 26 —

Différence exprimant la valeur de l'inversion. . . 54 divisions.

Les titres des substances des deux dissolutions se trouveront, pour la première, en cherchant quel est le chiffre de la colonne afférente à la température de 15° , qui se rapprochera le plus de la somme d'inversion, 95 divisions : on reconnaîtra que ce chiffre est celui 95,5 et qu'il correspond au titre 70, porté sur la même ligne horizontale dans l'avant-

dernière colonne A, d'où l'on conclura que la substance contenait 70 pour 100 de sucre.

Pour la seconde dissolution, le chiffre le plus rapproché de celui de 54 sera 53,6, dans la colonne ouverte pour la température de + 20°, et le titre cherché sera celui de 40 pour 100 porté à la même hauteur dans la colonne des titres. Enfin, on trouvera, en outre, dans la dernière colonne B de la table, l'indication de la quantité en grammes et centigrammes du sucre contenu par litre dans les dissolutions, et l'on verra que cette quantité est de 115^{gr},29 pour la première, et de 65^{gr},88 pour la seconde.

Passons à des applications en indiquant les moyens accessoires que chacune comporte, et supposons d'abord qu'il soit question d'analyser des cannes à sucre.

ANALYSE DES CANNES A SUCRE.

Pour analyser les cannes à sucre, on forme d'abord un échantillon moyen du poids de 200 grammes avec des tranches de cannes coupées au couteau. Ces tranches, soumises à l'action d'une petite presse métallique, dont l'énergie, d'après le rapport de la surface de pression à la force du levier, sera au moins égale à la puissance des plus forts moulins à cylindres employés dans les exploitations, donneront un jus (vesou) qui sera versé dans un matras marqué de deux traits de jauge indiquant les capacités de 100 et de 110 centimètres cubes. La liqueur sera élevée seulement jusqu'au trait de la capacité principale; et pour la déféquer et la décolorer, s'il est nécessaire, on ajoutera 5 centimètres cubes environ de sous-acétate de plomb, puis assez d'eau pour atteindre le second trait de jauge. Un autre mode de défécation peut être encore employé avec succès et quelquefois même doit être préféré. Il consiste à faire usage, au lieu de sous-acétate de plomb, d'une dissolution (1) de colle de poisson et d'alcool. On verse d'abord 5 centilitres de cette dissolution; on mélange avec précaution pour éviter de produire de la mousse, en retournant doucement et à plusieurs reprises le matras fermé avec le doigt; on ajoute de l'alcool ordinaire jusqu'au trait qui indique la capacité de 110 centimètres cubes, et l'on agite vivement. La colle de poisson

(1) Cette dissolution doit être préparée en faisant macérer à froid dans une petite quantité d'eau (25 centilitres à peu près, pendant trente heures) 5 à 6 grammes de colle de poisson. La macération est facilitée en divisant la membrane en très-petits morceaux que l'on malaxe fortement lorsque le temps nécessaire est écoulé. L'espèce de pâte ainsi obtenue est délayée avec un décilitre, soit de vin blanc, soit d'eau alcoolisée, et passée à travers un tamis de soie. Enfin, la masse gélatineuse et opaline ainsi obtenue est étendue avec de l'eau en portant à un litre le volume total du mélange. Cette liqueur se conserve pendant au moins quinze à vingt jours sans s'altérer, suivant la température. Elle doit être conservée dans un flacon non bouché ou simplement couvert avec du papier. On évite de s'en servir lorsqu'elle devient fortement acide.

est coagulée par l'alcool, et en deux minutes au plus le jus est complètement clarifié, comme avec le sous-acétate de plomb, en même temps qu'il se trouve étendu, dans un rapport connu, celui du dixième de son volume. On le filtre et on le soumet à l'observation en se servant, si l'on veut se dispenser de toute correction du résultat, d'un tube de 22 centimètres, afin de compenser l'effet de la dilution produite par l'addition des substances défécantes, sous-acétate de plomb ou colle de poisson et alcool.

Dans le cas au contraire où l'on emploierait un tube de 20 centimètres, il faudrait que le titre trouvé fût augmenté d'un dixième à cause de la dilution.

Du reste, en traitant le vesou ou tout autre jus comme il vient d'être indiqué, c'est la richesse saccharine par volume qui est constatée; mais il est facile de convertir le résultat en poids en prenant la densité de la liqueur et en divisant, par le chiffre qui exprime cette densité, le poids du sucre correspondant à l'unité de volume.

Nous donnerons un exemple d'une pareille analyse :

200 grammes d'une canne de Taïti cultivée aux Antilles ont laissé, après l'action de la presse, une pulpe pesant 48 grammes; on a donc obtenu 152 grammes de vesou dont la densité a été reconnue de 1085, et ce vesou, observé au saccharimètre après défécation, a donné une notation directe de divisions. 113

Plus le dixième pour cause de la dilution résultant de l'addition des substances défécantes. 11,3

Total. 124,3

La notation inverse, après l'acidulation, a été, à la	température de + 25°	36	}	39,6
Plus le dixième de ce nombre toujours à cause de	la dilution.	3,6		

Somme de ces deux notations 163,9

Ce qui indique, suivant la table, une quantité de sucre par litre de 204 grammes 24 centigrammes; on remarque en même temps que le nombre 124,3 donné par la première notation ne diffère que par la fraction $\frac{3}{10}$, entièrement négligeable, de celui porté dans l'avant-dernière colonne de la table, vis-à-vis du nombre 204,24. On doit en conclure que ce vesou analysé ne contenait aucune substance active autre que du sucre cristallisable.

D'un autre côté, la proportion suivante : 1083 (poids du litre) : 204,24 (poids du sucre par litre) : : 1 : x , donnant pour la valeur de x 0,1882, établit que ce vesou contenait 18,82 pour 100 de sucre. Enfin, en multipliant 0,1882 par 152 grammes, poids du vesou exprimé, on voit que la quantité totale de sucre contenue dans ce vesou était de 28 grammes 60 centigrammes, ce qui répond à 14,30 pour 100 du poids de la canne.

Cette analyse s'accomplit en trois quarts d'heure au plus; elle se ter-

minerait en moins d'une demi-heure si l'on se bornait à l'observation directe, c'est-à-dire si l'on s'abstenait de recourir à l'épreuve de l'inversion.

ANALYSE DE LA BETTERAVE.

Cette analyse ne diffère de celle de la canne que dans la préparation de la pulpe, et en ce que la défécation et la décoloration du jus doivent nécessairement s'effectuer par le sous-acétate de plomb, et non indifféremment par ce réactif ou par la colle de poisson et l'alcool.

La pulpe se râpe avec une petite râpe à main, et, comme pour l'analyse de la canne, il est convenable d'en prendre 200 grammes qui sont soumis à la presse, 100 grammes par 100 grammes, en les enveloppant dans un linge. L'action de la presse doit être dirigée avec ménagement en laissant s'écouler quelques minutes entre les pressions successives que l'on exerce sur le levier, et doit durer environ un quart d'heure. Le résultat ainsi obtenu est comparable à celui que donnent les presses hydrauliques dans les fabriques, et l'on retire de la presse deux tourteaux qu'il est utile de peser pour connaître la quantité de jus qui peut être obtenue en grand, en déduisant leur poids de celui de la pulpe pressée. Quelle que soit l'espèce des betteraves, la défécation du jus et sa décoloration presque absolue s'opèrent avec la plus grande facilité par le sous-acétate de plomb, et par suite l'observation est toujours très-précise. Elle nécessite généralement l'épreuve de l'*inversion*, parce que les betteraves contiennent, indépendamment du sucre cristallisable, une certaine quantité d'un principe agissant dans le même sens que le sucré sur la lumière polarisée, mais dont l'action n'est pas modifiée par les acides. L'acidulation s'opère comme il a été indiqué ci-dessus pour la canne, et il est à observer que la liqueur acidulée contenant souvent un excès du sous-acétate de plomb employé pour la défécation, l'addition de l'acide donne naissance à un chlorure de plomb qu'il faut séparer par la filtration.

Nous présentons, page 96, un tableau des résultats de trente-quatre analyses de betteraves opérées par M. Clerget.

ANALYSE DES SUCRES BRUTS.

La détermination du titre des sucres bruts, soit de canne, soit de betterave, ne nécessite que très peu d'observations particulières.

C'est toujours sur un poids normal de 16^{gr},471 de ces sucres qu'il convient d'opérer, et la dissolution se prépare dans un matras de 100 centimètres cubes, c'est-à-dire de la capacité qui correspond à ce poids.

L'échantillon objet de l'essai doit être, en premier lieu, trituré dans un mortier, afin qu'il soit bien homogène dans toute la masse et qu'il ne reste pas de parties agglomérées qui se dissoudraient difficilement.

Après la pesée, le sucre est introduit avec 50 ou 60 centimètres cubes d'eau dans le matras au moyen d'un entonnoir de fer-blanc, à col cylindrique. On agite, et lorsque tout le sucre est dissous, si la teinte l'exige, on décolore par le sous-acétate de plomb en ajoutant la quantité d'eau nécessaire pour donner à la liqueur le volume exact de 100 centimètres cubes. On filtre, on observe une première fois; on acidule, et l'on observe de nouveau.

Une seule analyse se termine ainsi en vingt-cinq ou trente minutes. Cinq ou six essais peuvent se faire simultanément en deux heures environ.

Nous donnons, page 95, un tableau de cinquante de ces essais. L'ordre des nuances y détermine en premier lieu le classement, et l'on voit dans quel rapport ces nuances se rapprochent ou s'écartent du titre du sucre.

ANALYSE DES MÉLASSES.

Les essais de mélasse exigent, ainsi que nous l'avons déjà expliqué, que les dissolutions soient décolorées avec soin.

On opère sur un poids qui est triple du poids normal de 16^{gr},471, et l'on prend, par conséquent, 49^{gr},413 de mélasse que l'on pèse dans une capsule de porcelaine à bec. On délaye d'abord la substance avec de l'eau versée peu à peu, et on la transvase dans un matras de 300 centimètres cubes, en lavant la capsule et en ajoutant les eaux de lavage. Enfin on complète par une nouvelle quantité d'eau le volume de 300 centimètres cubes.

La liqueur ainsi préparée est d'abord filtrée sur du noir animal, puis traitée par le sous-acétate de plomb et passée de nouveau sur du noir.

On emploie pour la première filtration 80 centimètres cubes de charbon, et dès qu'on a recueilli au-dessous du filtre un égal volume de la dissolution, on la met à part, son titre étant faussé par l'action initiale du noir. La liqueur qui continue à passer, et qui conserve au contraire son titre primitif, est reçue séparément. On la reverse dix à douze fois sur le noir pour lui faire atteindre le maximum de décoloration qu'il peut donner; d'ailleurs, on évite que le noir ne se découvre, afin qu'il ne s'introduise pas dans la masse des bulles d'air qui nuiraient à la filtration. Lorsque le pouvoir décolorant du noir est épuisé, et lorsque le dernier égouttage commence à s'arrêter, on verse dans le tube les premiers 80 centimètres cubes de dissolution tenus en réserve, afin d'obtenir par déplacement une partie de la liqueur qui imbibe le charbon, soit environ 40 centimètres cubes. Cette partie est réunie au produit de la filtration principale, et l'on a un volume total de 200 centimètres cubes d'une dissolution dont le titre est régulier.

La liqueur, dans cet état, ne présente plus qu'une teinte jaune clair qui ne nuit en aucune manière à l'observation directe. Mais, en l'acidu-

lant, elle passe au rouge, ce qui rendrait la seconde épreuve impossible, et c'est pour empêcher cet effet qu'on a recours à la réaction du sous-acétate de plomb, et ensuite à une seconde filtration sur le noir animal.

Le sous-acétate s'emploie en procédant de tous points comme pour le vesou ou le jus de la betterave, et dès lors l'augmentation de volume dans le rapport d'un dixième qui résulte de son emploi, doit entrer en ligne de compte dans le résultat de l'analyse.

Enfin la dernière filtration s'opère en faisant usage de 60 centimètres cubes de noir ; elle nécessite, comme la première, la séparation d'un volume de dissolution égal à celui du noir ; on obtient ensuite 80 centimètres cubes de liqueur bien décolorée. Cette quantité est suffisante pour les deux observations directe et indirecte. Seulement il est nécessaire de reprendre pour l'acidulation la liqueur déjà observée sans acide.

Un essai complet de mélasse dure environ une heure et demie. C'est évidemment un des plus utiles auxquels les fabricants et les raffineurs puissent se livrer, la quantité de sucre qui reste dans la mélasse, dernier produit des opérations, indiquant le plus ou moins de succès du traitement des jus et des sucres bruts.

ANALYSE DES MÉLANGES DE SUCRES BRUTS OU DE SUCRES RAFFINÉS AVEC LES GLUCOSES CONCRETS.

Le procédé à suivre pour cette analyse ne diffère que par un point de celui déjà indiqué pour les sucres bruts naturels et non mélangés.

Le pouvoir sur la lumière polarisée des glucoses (sucre de fécule, de raisin et de diabète), rapidement dissous, décroît, soit avec le temps sous la température ambiante, soit immédiatement si l'on a recours à la chaleur, et il s'arrête à un point fixe. Pour que l'effet soit complet, et pour écarter ainsi toute cause de trouble dans l'analyse, il suffit d'élever la température de la dissolution à plus de 80° au moyen du bain-marie, et de laisser refroidir.

ANALYSE DES SUCRES COMBINÉS AVEC LES ALCALIS.

Des observations dues à M. Dubrunfaut établissent que le sucre, dans ses combinaisons avec les alcalis, particulièrement avec la chaux, perd une partie de son pouvoir rotatoire.

Les résultats seraient donc inexacts, si, en se proposant de doser le sucre par les moyens optiques dans des mélanges qui contiennent des sucres alcalins, on ne détruisait pas l'effet dû à la présence des alcalis. Pour y parvenir, M. Clerget verse dans ces dissolutions de l'acide acétique en excès. Le sucre reprend aussitôt son pouvoir primitif, et l'essai se continue sans obstacle.

Ici se terminent les exemples que nous nous proposons de citer pour la recherche et le dosage du sucre cristallisable.

C'est surtout à l'égard de ce sucre que l'analyse, par les caractères optiques, donne des résultats certains à raison des moyens de contrôle que fournit le procédé de l'inversion. Ce contrôle n'existe pas pour le dosage, par les mêmes caractères, des sucres incristallisables, attendu que l'on ne connaît pas jusqu'à présent d'agent qui modifie le pouvoir rotatoire de ceux-ci, à droite pour les uns, à gauche pour les autres, et qui permette de les distinguer de divers principes qui agissent sur la lumière et qui peuvent se trouver réunis au sucre, tels que l'acide tartrique, la dextrine et différentes espèces de gommés. Mais lorsqu'il s'agit de doser les sucres incristallisables dans des liqueurs qui ne contiennent aucun de ces principes, ou dont on peut séparer avec facilité ceux qui s'y rencontrent, l'observation directe de leur pouvoir donne une solution aussi simple que précise. Or, c'est ce qui a lieu particulièrement pour les urines de diabète, qui contiennent un sucre probablement identique avec le sucre de fécule, et dont le pouvoir s'exerce de gauche à droite.

ANALYSE DES JUS DE RAISIN.

Le dosage du sucre dans le jus de raisin a une grande importance, en ce qu'il fait connaître à l'avance la richesse alcoolique du vin que produiront ces jus. M. Bouchardat a fait une belle application de ce dosage par la polarisation aux produits de nombreux cépages qu'il a examinés. Il élimine l'acide tartrique que contiennent les jus par le sous-acétate de plomb, et termine la décoloration que commence ce réactif, au moyen du noir animal; il tient d'ailleurs compte de la température qui agit sur le pouvoir du sucre naturel du raisin, ou plutôt il a le soin d'opérer à une température constante, celle de $+15^{\circ}$, et de ses observations contrôlées, en dosant avec l'appareil de Gay-Lussac l'alcool produit par la fermentation des mêmes jus, il conclut qu'à cette température, une déviation de 2° des instruments ordinaires de polarisation, déterminée par une colonne de liquide de 50 centimètres de longueur, correspond à 1 pour 100 d'alcool. En opérant avec l'appareil de M. Soleil, et en se servant du tube normal de 20 centimètres de longueur, le même pouvoir rotatoire donnerait une notation de 3 divisions $\frac{1}{3}$.

URINES DIABÉTIQUES.

Le sucre de diabète, à l'état naturel dans les urines, dévie vers la droite le plan de polarisation. Il suffit, pour constater sa présence et le doser au moyen de cette propriété optique, de clarifier les urines par le sous-acétate de plomb ou par le noir animal. Son pouvoir est à celui du sucre cristallisable comme 73 : 100, et une notation de 100 divisions sur l'échelle

de l'instrument, l'observation étant faite dans un tube de 20 centimètres, correspond à une quantité de 225^{gr},63 de sucre par litre d'urine.

On emploie dix minutes au plus pour un essai d'urine, et l'on peut suivre ainsi avec la plus grande facilité les progrès ou l'affaiblissement de la maladie dans toutes ses phases.

DÉTERMINATION DES RENDEMENTS INDUSTRIELS DES SUBSTANCES SACCHARIFÈRES.

La connaissance de la teneur en sucre des substances saccharifères importe à l'industrie, en ce qu'elle lui montre le but vers lequel doivent tendre ses efforts, c'est-à-dire l'extraction la plus complète de ce sucre, en l'isolant et le purifiant. Mais les procédés de fabrication et de raffinage, bien qu'en progrès, ne donnent cependant pas le moyen de retirer des sucres des végétaux, des sucres bruts, des sirops et des mélasses, la totalité absolue du sucre réel qui s'y trouve. De là l'utilité incontestable de la détermination du rendement possible de ces substances, d'après les moyens d'extraction dont on dispose.

La difficulté de l'extraction du sucre provenant de la présence des matières qui l'accompagnent, en constatant d'une manière pratique et usuelle la quantité plus ou moins grande des matières étrangères qui s'opposent à l'extraction du sucre, M. Clerget a pu déduire du résultat de cette observation une évaluation du rendement. A cet effet, il prépare, dans les rapports de poids et de volumes indiqués pour les essais de saccharimétrie optique, une dissolution de la substance (sucre brut, jus ou sirop) qui est l'objet de l'évaluation, et il en prend avec précision la densité. Il reconnaît ensuite, en ayant recours au saccharimètre, quelle est la quantité de sucre contenue dans cette dissolution, et défalque du chiffre total qui exprime la densité la portion de cette même densité que, suivant une table régulière du poids des mélanges de sucre et d'eau, on doit attribuer à la présence du sucre. L'excédant de densité, se rapportant aux substances autres que le sucre, est ainsi mis en évidence, et, dans le système proposé, il indique la quantité de sucre qui, selon chaque mode constant de fabrication, ne pourra pas être extraite, et par opposition, la quantité de sucre *extractible*, c'est-à-dire le rendement. Mais, pour arriver à la détermination cherchée, les rapports de densité dont il s'agit, doivent être préalablement étudiés une fois pour toutes dans les produits ordinaires de chaque fabrication; puis les résultats de cette observation normale sont comparés avec ceux des observations usuelles et de même ordre auxquelles on soumet les jus, sirops ou sucres bruts que l'on se propose de traiter par les procédés qui ont donné ces mêmes produits.

Un exemple fera comprendre cette opération. Nous admettrons qu'il soit question d'apprécier le rendement d'un sucre brut destiné à être traité dans une raffinerie où le travail est actuellement conduit de telle

sorte que deux espèces de produits sont uniquement obtenus, du sucre complètement épuré et de la mélasse.

Dans cette hypothèse, l'observation normale portera sur cette mélasse, dont on préparera une dissolution en procédant comme il a été expliqué à l'article de l'analyse optique des mélasses, mais en se servant d'eau distillée, et l'on en prendra la densité que nous supposons, l'observation étant faite à la température de $+ 15^{\circ}$, de. 1,0520

Cette même dissolution sera examinée au saccharimètre, et si son titre saccharin est reconnu de 37 pour 100, on saura, d'après la table du poids des dissolutions de sucre pur dans l'eau, et en ayant égard aux proportions d'eau et de mélasse constituant le mélange (1), que le sucre est compris dans la densité indiquée ci-dessus pour. 1,0230

On aura dès lors pour l'excédant de densité provenant de la présence des substances autres que le sucre. 0,0290

Après avoir terminé ce premier essai, dont les résultats serviront de base à toutes les déterminations de rendement se rapportant à un même mode de fabrication, mais séparément au traitement, soit des sucres de canne, soit des sucres de betterave (2), on procédera à l'examen du sucre brut.

Ce sucre sera dissous dans l'eau distillée, toujours en observant les rapports de poids et de volume que nécessite l'analyse optique.

Supposons que la densité de la dissolution, à la température de $+ 15^{\circ}$, soit de. 1,0615

Admettons aussi qu'il soit reconnu au saccharimètre que la quantité de sucre réel contenu dans le sucre brut est de 87 pour 100, on en conclura que si ce sucre était la seule substance pondérable dissoute, la densité de la liqueur serait seulement de. 1,0542

Et l'on reconnaîtra que les substances autres que le sucre déterminent un excédant de densité de. 0,0073

Alors, dans cet exemple, la proportion suivante donnera le chiffre d'évaluation du rendement.

0,0290 (excédant de la densité de la dissolution de mélasse) : 0,37

(1) On reconnaîtra sans calcul ces proportions, en ayant recours à la table dressée pour les analyses optiques (page 92 de cet ouvrage), qui indique qu'une dissolution donnant une réaction de 37 divisions contient 60^{es},94 de sucre par litre.

(2) La distinction à établir ici entre les sucres de canne et les sucres de betterave est importante en ce que les mélasses qui proviennent des sucres de canne, retiennent, à cause de la nature des substances autres que le sucre qui entrent dans leur composition, moins de sucre cristallisable que celles du sucre de betterave. Dans les premières, il en reste communément 35 à 37 pour 100, tandis qu'on en reconnaît dans les secondes de 40 à 50 pour 100, lorsqu'on n'a pas employé pour les réduire le système des citernes. Le traitement convenablement dirigé des mélasses de betterave dans les citernes paraît les amener, au moyen de la cristallisation lente qui est obtenue ainsi au milieu d'une grande masse de liquide, à un titre saccharin sensiblement le même que celui des mélasses de canne ; mais beaucoup de raffineries ne sont pas munies de citernes à mélasse.

(sucre contenu dans cette mélasse et inextractible) : $0,0073$ (excédant de la densité de la dissolution du sucre brut) : x .

Or, la valeur de x sera de $9,3$, et ce chiffre exprimera la quantité de sucre inextractible engagée dans le sucre brut, comme aussi la différence de $9,3$ à 87 indiquera la quantité de sucre qui pourra être extraite, soit $77,7$ pour 100 .

En dernier résultat, M. Clerget fait reposer le mode d'évaluation que nous venons d'indiquer sur cette considération que, suivant lui, dans les fabriques de sucre régulièrement conduites, mais surtout dans les raffineries, on ne détruit pour ainsi dire pas de sucre dans le cours des opérations; que seulement on en laisse une certaine quantité engagée dans la mélasse, cette quantité variant suivant le plus ou moins d'abondance des matières, sels minéraux ou mucilages qui accompagnent le sucre. Toutefois il reconnaît qu'en dehors de cette cause, on doit tenir compte d'un déchet heureusement assez faible dans la fabrication ou le raffinage; mais c'est moins à une transformation du sucre qu'à la perte matérielle de ce qui reste attaché aux parois des vases ou tombe sur le sol, et de ce que retiennent les filtres et surtout le noir animal, qu'il attribue ce déchet : et d'ailleurs cette perte paraît être presque constante, quelle que soit la richesse des substances soumises au travail.

SOMMES OU DIFFÉRENCES DES NOTATIONS DIRECTES ET INVERSE, CES DERNIÈRES ÉTANT PRISES A LA TEMPÉRATURE DE

TITRES
cherchés

	40°	41°	42°	43°	44°	45°	46°	47°	48°	49°	50°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	30°	31°	32°	33°	34°	35°	par poids A.	par volume B.
122.3	121.0	121.4	120.6	120.1	119.7	119.2	118.8	118.4	117.9	117.5	117.0	116.6	116.2	115.7	115.3	114.8	114.4	114.0	113.6	113.2	112.8	112.4	112.0	111.8	111.3	88	144, 94	
123.7	123.2	122.8	122.4	121.9	121.5	121.1	120.6	120.2	119.7	119.3	118.8	118.4	117.9	117.5	117.0	116.6	116.1	115.7	115.2	114.8	114.3	113.9	113.5	113.0	112.6	89	146, 50	
125.1	124.6	124.2	123.8	123.4	123.0	122.6	122.2	121.8	121.4	121.0	120.6	120.2	119.8	119.4	119.0	118.6	118.2	117.8	117.4	117.0	116.6	116.2	115.8	115.4	115.0	90	148, 33	
126.5	126.0	125.6	125.2	124.8	124.4	124.0	123.6	123.2	122.8	122.4	122.0	121.6	121.2	120.8	120.4	120.0	119.6	119.2	118.8	118.4	118.0	117.6	117.2	116.8	116.4	91	149, 98	
127.9	127.4	127.0	126.6	126.2	125.8	125.4	125.0	124.6	124.2	123.8	123.4	123.0	122.6	122.2	121.8	121.4	121.0	120.6	120.2	119.8	119.4	119.0	118.6	118.2	117.8	92	151, 53	
129.3	128.8	128.4	128.0	127.6	127.2	126.8	126.4	126.0	125.6	125.2	124.8	124.4	124.0	123.6	123.2	122.8	122.4	122.0	121.6	121.2	120.8	120.4	120.0	119.6	119.2	93	153, 82	
130.7	130.2	129.8	129.4	129.0	128.6	128.2	127.8	127.4	127.0	126.6	126.2	125.8	125.4	125.0	124.6	124.2	123.8	123.4	123.0	122.6	122.2	121.8	121.4	121.0	120.6	94	156, 89	
132.1	131.6	131.1	130.6	130.2	129.8	129.4	129.0	128.6	128.2	127.8	127.4	127.0	126.6	126.2	125.8	125.4	125.0	124.6	124.2	123.8	123.4	123.0	122.6	122.2	121.8	95	159, 47	
133.4	132.9	132.4	132.0	131.6	131.2	130.8	130.4	130.0	129.6	129.2	128.8	128.4	128.0	127.6	127.2	126.8	126.4	126.0	125.6	125.2	124.8	124.4	124.0	123.6	123.2	96	162, 19	
134.8	134.3	133.8	133.4	133.0	132.6	132.2	131.8	131.4	131.0	130.6	130.2	129.8	129.4	129.0	128.6	128.2	127.8	127.4	127.0	126.6	126.2	125.8	125.4	125.0	124.6	97	165, 16	
136.2	135.7	135.2	134.8	134.4	134.0	133.6	133.2	132.8	132.4	132.0	131.6	131.2	130.8	130.4	130.0	129.6	129.2	128.8	128.4	128.0	127.6	127.2	126.8	126.4	126.0	98	168, 41	
137.6	137.1	136.6	136.2	135.8	135.4	135.0	134.6	134.2	133.8	133.4	133.0	132.6	132.2	131.8	131.4	131.0	130.6	130.2	129.8	129.4	129.0	128.6	128.2	127.8	127.4	99	171, 60	
139.0	138.5	138.0	137.6	137.2	136.8	136.4	136.0	135.6	135.2	134.8	134.4	134.0	133.6	133.2	132.8	132.4	132.0	131.6	131.2	130.8	130.4	130.0	129.6	129.2	128.8	100	174, 71	
140.4	139.9	139.4	139.0	138.6	138.2	137.8	137.4	137.0	136.6	136.2	135.8	135.4	135.0	134.6	134.2	133.8	133.4	133.0	132.6	132.2	131.8	131.4	131.0	130.6	130.2	101	177, 89	
141.8	141.3	140.8	140.4	140.0	139.6	139.2	138.8	138.4	138.0	137.6	137.2	136.8	136.4	136.0	135.6	135.2	134.8	134.4	134.0	133.6	133.2	132.8	132.4	132.0	131.6	102	181, 29	
143.2	142.7	142.2	141.8	141.4	141.0	140.6	140.2	139.8	139.4	139.0	138.6	138.2	137.8	137.4	137.0	136.6	136.2	135.8	135.4	135.0	134.6	134.2	133.8	133.4	133.0	103	184, 50	
144.6	144.1	143.6	143.2	142.8	142.4	142.0	141.6	141.2	140.8	140.4	140.0	139.6	139.2	138.8	138.4	138.0	137.6	137.2	136.8	136.4	136.0	135.6	135.2	134.8	134.4	104	187, 89	
146.0	145.5	145.0	144.6	144.2	143.8	143.4	143.0	142.6	142.2	141.8	141.4	141.0	140.6	140.2	139.8	139.4	139.0	138.6	138.2	137.8	137.4	137.0	136.6	136.2	135.8	105	191, 29	
147.4	146.9	146.4	146.0	145.6	145.2	144.8	144.4	144.0	143.6	143.2	142.8	142.4	142.0	141.6	141.2	140.8	140.4	140.0	139.6	139.2	138.8	138.4	138.0	137.6	137.2	106	194, 50	
148.8	148.3	147.8	147.4	147.0	146.6	146.2	145.8	145.4	145.0	144.6	144.2	143.8	143.4	143.0	142.6	142.2	141.8	141.4	141.0	140.6	140.2	139.8	139.4	139.0	138.6	107	197, 88	
150.2	149.7	149.2	148.8	148.4	148.0	147.6	147.2	146.8	146.4	146.0	145.6	145.2	144.8	144.4	144.0	143.6	143.2	142.8	142.4	142.0	141.6	141.2	140.8	140.4	140.0	108	201, 29	
151.6	151.1	150.6	150.2	149.8	149.4	149.0	148.6	148.2	147.8	147.4	147.0	146.6	146.2	145.8	145.4	145.0	144.6	144.2	143.8	143.4	143.0	142.6	142.2	141.8	141.4	109	204, 53	
153.0	152.5	152.0	151.6	151.2	150.8	150.4	150.0	149.6	149.2	148.8	148.4	148.0	147.6	147.2	146.8	146.4	146.0	145.6	145.2	144.8	144.4	144.0	143.6	143.2	142.8	110	207, 82	
154.4	153.9	153.4	153.0	152.6	152.2	151.8	151.4	151.0	150.6	150.2	149.8	149.4	149.0	148.6	148.2	147.8	147.4	147.0	146.6	146.2	145.8	145.4	145.0	144.6	144.2	111	211, 29	
155.8	155.3	154.8	154.4	154.0	153.6	153.2	152.8	152.4	152.0	151.6	151.2	150.8	150.4	150.0	149.6	149.2	148.8	148.4	148.0	147.6	147.2	146.8	146.4	146.0	145.6	112	214, 50	
157.2	156.7	156.2	155.8	155.4	155.0	154.6	154.2	153.8	153.4	153.0	152.6	152.2	151.8	151.4	151.0	150.6	150.2	149.8	149.4	149.0	148.6	148.2	147.8	147.4	147.0	113	217, 89	
158.6	158.1	157.6	157.2	156.8	156.4	156.0	155.6	155.2	154.8	154.4	154.0	153.6	153.2	152.8	152.4	152.0	151.6	151.2	150.8	150.4	150.0	149.6	149.2	148.8	148.4	114	221, 29	
160.0	159.5	159.0	158.6	158.2	157.8	157.4	157.0	156.6	156.2	155.8	155.4	155.0	154.6	154.2	153.8	153.4	153.0	152.6	152.2	151.8	151.4	151.0	150.6	150.2	149.8	115	224, 50	
161.4	160.9	160.4	160.0	159.6	159.2	158.8	158.4	158.0	157.6	157.2	156.8	156.4	156.0	155.6	155.2	154.8	154.4	154.0	153.6	153.2	152.8	152.4	152.0	151.6	151.2	116	227, 89	
162.8	162.3	161.8	161.4	161.0	160.6	160.2	159.8	159.4	159.0	158.6	158.2	157.8	157.4	157.0	156.6	156.2	155.8	155.4	155.0	154.6	154.2	153.8	153.4	153.0	152.6	117	231, 29	
164.2	163.7	163.2	162.8	162.4	162.0	161.6	161.2	160.8	160.4	160.0	159.6	159.2	158.8	158.4	158.0	157.6	157.2	156.8	156.4	156.0	155.6	155.2	154.8	154.4	154.0	118	234, 50	
165.6	165.1	164.6	164.2	163.8	163.4	163.0	162.6	162.2	161.8	161.4	161.0	160.6	160.2	159.8	159.4	159.0	158.6	158.2	157.8	157.4	157.0	156.6	156.2	155.8	155.4	119	237, 89	
167.0	166.5	166.0	165.6	165.2	164.8	164.4	164.0	163.6	163.2	162.8	162.4	162.0	161.6	161.2	160.8	160.4	160.0	159.6	159.2	158.8	158.4	158.0	157.6	157.2	156.8	120	241, 29	
168.4	167.9	167.4	167.0	166.6	166.2	165.8	165.4	165.0	164.6	164.2	163.8	163.4	163.0	162.6	162.2	161.8	161.4	161.0	160.6	160.2	159.8	159.4	159.0	158.6	158.2	121	244, 50	
169.8	169.3	168.8	168.4	168.0	167.6	167.2	166.8	166.4	166.0	165.6	165.2	164.8	164.4	164.0	163.6	163.2	162.8	162.4	162.0	161.6	161.2	160.8	160.4	160.0	159.6	122	247, 89	
171.2	170.7	170.2	169.8	169.4	169.0	168.6	168.2	167.8	167.4	167.0	166.6	166.2	165.8	165.4	165.0	164.6	164.2	163.8	163.4	163.0	162.6	162.2	161.8	161.4	161.0	123	251, 29	
172.6	172.1	171.6	171.2	170.8	170.4	170.0	169.6	169.2	168.8	168.4	168.0	167.6	167.2	166.8	166.4	166.0	165.6	165.2	164.8	164.4	164.0	163.6	163.2	162.8	162.4	124	254, 50	
174.0	173.5	173.0	172.6	172.2	171.8	171.4	171.0	170.6	170.2	169.8	169.4	169.0	168.6	168.2	167.8	167.4	167.0	166.6	166.2	165.8	165.4	165.0	164.6	164.2	163.8	125	257, 89	
175.4	174.9	174.4	174.0	173.6	173.2	172.8	172.4	172.0	171.6	171.2	170.8	170.4	170.0	169.6	169.2	168.8	168.4	168.0	167.6	167.2	166.8	166.4	166.0	165.6	165.2	126	261, 29	
176.8	176.3	175.8	175.4	175.0	174.6	174.2	173.8	173.4	173.0	172.6	172.2	171.8	171.4	171.0	170.6	170.2	169.8	169.4	169.0	168.6	168.2	167.8	167.4	167.0	166.6	127	264, 50	
178.2	177.7	177.2	176.8	176.4	176.0	175.6	175.2	174.8	174.4	174.0	173.6	173.2	172.8	172.4	172.0	171.6	171.2	170.8	170.4	170.0	169.6	169.2	168.8	168.4	168.0	128	267, 89	
179.6	179.1	178.6	178.2	177.8	177.4	177.0	176.6	176.2	175.8	175.4	175.0	174.6	174.2	173.8	173.4	173.0	172.6	172.2	171.8	171.4	171.0	170.6	170.2	169.8	169.4	129</		

Essais de 50 échantillons de sucres bruts exotiques classés par nuances, depuis la plus sombre jusqu'à la plus blanche.

NUMÉROS des échantillons.	LIEUX de PROVENANCE.	NUANCES.	QUANTITÉS DE SUCRE RÉEL.	NUMÉROS des échantillons.	LIEUX de PROVENANCE.	NUANCES.	QUANTITÉS DE SUCRE RÉEL.
			p. 100				p. 100
1	Brésil	Brun foncé	81	26	Bourbon	Jaunâtre clair.	91
2	Martinique . .	Id.	80	27	Martinique . .	Id.	89
3	Bourbon . . .	Brun jaune	81,5	28	La Havane. . .	Id.	90
4	Surinam . . .	Id.	87	29	Id.	Id.	93
5	Brésil	Id.	84	30	Id.	Id.	91
6	Bourbon . . .	Rougeâtre	84	31	Guadeloupe. .	Id.	88,5
7	Java	Id.	88,5	32	Bourbon	Id.	93
8	Bourbon . . .	Gris sombre. . . .	84	33	Guadeloupe. .	Id.	85,5
9	Guadeloupe. .	Id.	83	34	Id.	Id.	92
10	Java	Rougeâtre clair.	81	35	Id.	Id.	94
11	Bourbon . . .	Id.	91,5	36	Id.	Id.	94,5
12	Égypte. . . .	Id.	86	37	Id.	Id.	95
13	Brésil	Id.	82	38	Bourbon	Id.	95
14	Id.	Id.	86	39	La Havane. . .	Id.	96,5
15	Surinam . . .	Brun clair	91	40	Bourbon	Id.	96
16	Guadeloupe. .	Brun jaunâtre. . .	87	41	Guadeloupe. .	Id.	94
17	Surinam . . .	Id.	91,5	42	Id.	Id.	95
18	Bourbon . . .	Gris jaunâtre. . .	90,5	43	Marie-Galante.	Id.	95
19	Martinique . .	Id.	86	44	Guadeloupe. .	Id.	95
20	Id.	Id.	89	45	Id.	Gris très-clair.	96
21	Id.	Id.	89,5	46	Id.	Id.	96,5
22	Id.	Jaunâtre	90,5	47	Id.	Id.	97
23	Brésil	Id.	92	48	Bourbon	Presque blanc.	96,5
24	Guadeloupe. .	Id.	83	49	Guadeloupe. .	Id.	99
25	Id.	Jaune rougeâtre.	90	50	Nouv.-Orléans.	Blanc.	100

Essais de betteraves.

LIEUX de CULTURE.	ESPÈCES.	POIDS DES RACINES.	DATES de l'arrachage.	DATES des essais.	SECTIONS des racines.	DENSITÉS DES JUS à 15° températ.	NOTATIONS DIRECTES des jus.	NOTATIONS INDIRECTES.		SOMMES des inversions.	SUCRE contenu dans un litre de jus.
								Tempéra- ture.	Dévi- ation.		
Verrières (Seine- et-Oise)	Jaune d'Alle- magne	Gram. 300	1847. 3 sept.	1847. 8 sept.	Totalité.	103,1	35,55	18°	8,25	41,00	gr. 54,06
Id.	Id.	300	id.	id.	Id.	104,6	60,50	20	17,60	78,40	95,53
Id.	Id.	300	id.	9 sept.	Id.	104,6	60,50	18	17,05	77,55	93,88
Id.	Disette à peau rouge.	300	id.	id.	Id.	106,7	94,60	21	27,50	122,40	154,53
Id.	Id.	400	id.	id.	Id.	105,5	77,00	22	20,90	97,90	124,88
Id.	Blanche.	440	14 sept.	16 sept.	Id.	105,9	84,70	22	22,00	106,70	134,76
Id.	Id.	280	id.	17 sept.	Id.	106,3	89,65	22	25,30	144,95	144,65
Id.	Disette	300	id.	id.	Id.	105,5	77,00	21	23,00	100,00	123,53
Id.	Jaune d'Alle- magne	350	id.	18 sept.	Id.	104,3	58,30	20	13,75	72,05	88,94
Id.	Id.	350	id.	19 sept.	Id.	104,8	60,50	18	17,60	78,40	95,53
Id.	Blanche.	850	30 sept.	2 oct.	Id.	104,6	59,40	23	14,85	74,25	92,23
Id.	Id.	214	id.	3 oct.	Id.	106,7	88,00	18	26,40	144,40	140,00
Id.	Jaune d'Alle- magne	600	id.	id.	Id.	104,6	63,80	20	17,60	84,40	100,47
Id.	Id.	250	id.	id.	Id.	105,0	66,55	23	20,90	87,40	108,70
Id.	Disette.	500	id.	4 oct.	Id.	106,0	85,80	18	26,95	112,75	138,35
Id.	Id.	400	id.	id.	Id.	106,4	86,35	21	27,50	143,85	140,00
Santes (Nord)	Blanche.	1,500	1 ^{er} nov.	5 nov.	Centre	105,0	61,60	16	18,70	80,30	97,47
Id.	Même racine.	1,500	id.	id.	Tête	105,2	62,70	13	20,00	83,70	100,47
Verrières (Seine- et-Oise)	Blanche.	200	10 nov.	12 nov.	Centre	105,6	64,90	17	23,65	88,55	107,06
Id.	Id.	200	id.	18 nov.	Tête	106,0	81,40	17	27,50	108,90	134,76
Santes (Nord)	Jaune.	1,500	15 déc.	16 déc.	Id.	105,4	63,80	12	18,45	84,95	97,17
Id.	Même racine.	1,500	id.	id.	Centre	105,4	68,20	14	19,80	88,00	105,41
Id.	Blanche	1,500	id.	id.	Tête	106,0	81,40	17	25,30	106,70	136,42
Id.	Même racine.	1,500	id.	id.	Centre	105,8	75,90	22	25,30	104,20	125,47
Id.	Blanche.	1,500	1848. 1 ^{er} janv.	1848. 3 janv.	Tête	104,7	55,55	17	15,95	71,50	87,29
Id.	Même racine.	1,500	id.	id.	Centre	105,0	66,00	15	21,45	87,45	105,41
Id.	Jaune.	1,500	id.	5 janv.	Tête	105,2	63,25	14	18,70	84,95	98,82
Id.	Même racine.	1,500	id.	id.	Centre	105,4	68,75	15	20,35	89,10	107,06
Lisandré (Côtes- du-Nord)	Blanche.	1,500	15 janv.	23 janv.	Totalité.	103,4	27,50	13	09,90	37,40	44,47
Id.	Rose	1,000	id.	id.	Id.	105,5	56,10	10	22,00	78,40	92,23
Santes (Nord)	Blanche.	1,700	18 janv.	20 janv.	Tête	105,0	57,20	10	17,60	74,80	88,94
Id.	Même racine.	1,700	id.	id.	Centre	105,4	69,30	10	23,10	92,40	108,70
Id.	Jaune.	1,300	id.	26 janv.	Tête	104,6	48,40	15	13,20	64,60	74,41
Id.	Même racine.	1,300	id.	id.	Id.	104,6	56,10	10	17,50	73,60	88,94

SUCRE DE LAIT. — LACTINE. — LACTOSE. $C^{24}H^{40}O^{24}$.

C^{24}	1800,00	40,00
H^{24}	2400,00	53,33
O^{24}	300,00	6,67
	<u>4500,00</u>		<u>100,00</u>

PROPRIÉTÉS. — Le sucre de lait pur se présente en cristaux prismatiques à quatre pans, terminés par des sommets à quatre faces. Celui qu'on trouve dans le commerce est ordinairement en masses cristallines, compactes et demi-transparentes. Le sucre de lait a une saveur douce et agréable ; c'est à sa présence dans le lait que ce liquide doit sa saveur sucrée. La densité du sucre de lait est de 1,543. Ce sucre dévie à droite la lumière polarisée. 122,587 parties de sucre de lait produisent la même rotation que 100 parties de sucre de canne (M. POGGIALE). Cette substance présente un pouvoir rotatoire plus grand au moment de sa dissolution. La diminution de son pouvoir rotatoire exige un temps qui varie avec la température et la concentration de la liqueur : cette diminution est fort lente à 0° et instantanée à 100°.

Le sucre de lait, chauffé à 120°, perd 2 équivalents d'eau sans entrer en fusion ; il abandonne 3 nouveaux équivalents d'eau à 150°, et présente la même composition que dans sa combinaison avec l'oxyde de plomb. Le sucre de lait anhydre a donc pour formule $C^{24}H^{19}O^{19}$. Le sucre de lait, chauffé à 170°, change entièrement de nature, et se transforme en acides bruns.

Quelques chimistes admettent pour le sucre de lait cristallisé la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$, et pour le sucre de lait desséché à 100°, $C^{12}H^{11}O^{11}$.

(MM. STAEDELER et KRAUSE, DUBRUNFAUT.)

Le sucre de lait se dissout dans l'eau froide avec élévation de température ; l'eau qui est saturée à + 10° par un contact prolongé avec un excès de ce sucre, acquiert une densité de 1055, et, dans cet état, elle retient 0,1455 de son poids de sucre de lait. Cette dissolution saturée, abandonnée à une évaporation spontanée dans l'air sec, à la température de + 10°, ne commence à déposer des cristaux que lorsqu'elle est arrivée à une densité de 1063. L'eau renferme alors 0,2164 de son poids de sucre de lait modifié par la dissolution. Ce fait, analogue aux phénomènes de sursaturation étudiés par Lœwel, démontre dans le sucre de lait dissous une propriété qui confirme la distinction qui est révélée par la rotation. En effet, ce sucre est plus soluble dans l'eau que le sucre cristallisé dans le rapport de 3 : 2.

(M. DUBRUNFAUT.)

Le sucre de lait est inaltérable à l'air et insoluble dans l'alcool et l'éther.

Les acides étendus transforment le sucre de lait en un glucose particulier. Ce glucose, que l'on pourrait désigner avec M. Berthelot sous le

nom de *galactose*, avait été confondu avec le glucose ordinaire, mais il en diffère en ce qu'il fournit de l'acide mucique par l'action de l'acide azotique (M. BOUCHARDAT). Le galactose en donne même à poids égal deux fois autant que le sucre de lait : il réduit à poids égal la même quantité de tartrate cupro-potassique que le glucose ordinaire ; il cristallise plus facilement que le glucose ordinaire ; il est très-peu soluble dans l'alcool froid. Son pouvoir rotatoire, qui est dextrogyre comme celui du glucose ordinaire, est aussi presque double dans les premiers moments de la dissolution : il ne devient permanent qu'au bout de quelques heures ou sous l'influence de l'ébullition. (MM. DUBRUNFAUT, PASTEUR.)

Les acides concentrés colorent le sucre de lait et produisent de l'acide ulmique : l'acide azotique le convertit en acide oxalique, en acide mucique et en acide tartrique. Lorsque, après avoir neutralisé à moitié par la potasse les eaux mères provenant de la préparation de l'acide mucique au moyen du sucre de lait et de l'acide azotique, on abandonne au repos, le liquide se prend en une masse blanche, cristalline, composée de bitartrate de potasse, exempt de saccharate. (M. J. LIEBIG.)

La transformation du sucre de lait en acide mucique par l'action de l'acide azotique le rapproche des gommés, et empêche de le confondre avec certaines autres espèces de sucres qui, dans les mêmes circonstances, ne donnent jamais d'acide mucique.

Le sucre de lait se dissout, sans s'oxyder, dans un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique concentré ; si l'on verse de l'eau dans la liqueur, il se précipite une substance azotée d'une nature particulière. Ce produit est soluble dans l'alcool bouillant ; il cristallise avec facilité, et détone violemment lorsqu'on le chauffe au-dessus de 100°. (M. VOHL.)

Le sucre de lait se combine avec l'acide tartrique en deux proportions pour former un acide tribasique contenant 1 équivalent de sucre et 2 équivalents d'acide tartrique, et un acide bibasique renfermant 2 équivalents de sucre de lait et 2 équivalents d'acide tartrique. Ces deux acides ont reçu le nom d'*acides lactotartriques*. (M. BERTHELOT.)

Le sucre de lait, chauffé avec un alcali, à l'abri du contact de l'air, prend une teinte d'un jaune brun, et donne naissance à de l'acide glu-
cique et à de l'acide mélassique.

Une dissolution de sucre de lait soumise à l'ébullition avec cinq à six fois son poids de sulfate de cuivre et de la soude caustique donne un précipité qui est redissous par un excès d'alcali. En continuant l'ébullition, il se précipite de l'hydrate de protoxyde de cuivre. La liqueur filtrée, qui est jaune, laisse déposer du sulfate de soude. Les eaux mères évaporées donnent un résidu qui abandonne à l'alcool deux sels de soude : l'un précipitable par l'acétate, l'autre par le sous-acétate de plomb. Le premier, qui a reçu le nom d'*acide gallactique*, $C^{14}H^8O^7, 2HO$, en raison de son analogie de composition avec l'acide gallique, se forme lorsqu'il y a un excès d'oxyde de cuivre dans la liqueur alcaline. Le second, qui est le résultat d'une oxydation moins complète et se rapproche de

l'acide métapectique par sa composition et par ses propriétés, a été désigné sous le nom d'*acide pectolactique*, $C^{16}H^{16}O^{10}, 2HO$.

(MM. BÖEDECKER et STRUCKMANN.)

Le sucre de lait se combine avec la potasse, la soude, la baryte et la chaux; il s'unit en plusieurs proportions avec l'oxyde de plomb; le sucre de lait, réduit en poudre, absorbe le gaz ammoniac et le gaz acide chlorhydrique.

Les sels de cuivre, d'argent et de mercure sont réduits, en présence de la potasse, par une dissolution bouillante de sucre de lait.

La fermentation du sucre de lait constitue un des points les plus curieux de son histoire; elle donne des résultats variables suivant la nature et l'état du ferment. C'est ainsi que lorsqu'on porte un lait frais à la température de 40° , le caséum contenu dans le lait agit dans ce cas comme un ferment alcoolique et transforme le sucre de lait en alcool et en acide carbonique. Il est probable que le sucre de lait contenu dans le lait se transforme en glucose avant de fermenter. Mais si l'on expose le lait pendant un certain temps à l'air et qu'on laisse le caséum s'altérer, ce corps agit alors d'une manière toute différente sur le sucre de lait: il lui fait éprouver une modification isomérique, et le change en acide lactique.

(MM. BOUTRON et FREMY.)

Plusieurs matières animales altérées à l'air peuvent, en présence du sucre de lait, produire la fermentation lactique.

La production d'acide lactique est accompagnée d'une petite quantité d'alcool (M. BERTHELOT). Cependant la neutralisation diminue la proportion d'alcool, tandis qu'elle augmente celle de l'acide lactique. Ainsi 100 parties de sucre de lait ont donné 25 parties d'acide lactique en neutralisant la liqueur par le fer, et 44,25 du même acide en saturant par le carbonate de chaux.

(M. LUBOLDT.)

PRÉPARATION. — Le sucre de lait se rencontre dans le lait des mammifères et même dans celui des carnivores soumis au régime exclusif de la viande. Pour l'extraire, on traite le lait par un acide qui détermine la coagulation du caséum; en évaporant convenablement la liqueur filtrée, on obtient des cristaux de sucre de lait. La liqueur est souvent clarifiée avec du charbon animal.

On prépare en Suisse le sucre de lait par l'évaporation du petit-lait après la séparation de la crème et de la matière caséuse dont on se sert pour la fabrication du fromage de Gruyère.

DOSAGE DU SUCRE DE LAIT.

Le sucre de lait peut être dosé, dans le lait, ou par la méthode volumétrique, ou à l'aide du saccharimètre de M. Soleil.

Méthode volumétrique. — La liqueur normale destinée à doser le sucre de lait s'obtient en ajoutant à une dissolution de sulfate de cuivre du

bitartrate de potasse et en dissolvant dans la potasse caustique le précipité formé. Le liquide filtré est limpide et d'un bleu intense.

La dissolution alcaline d'oxyde de cuivre étant préparée, il faut en déterminer le titre avec beaucoup de soin à l'aide d'une dissolution contenant un poids déterminé de sucre de lait. Le titre de la liqueur est fixé par la quantité de sucre de lait employée pour en décolorer un volume connu. 20 centimètres cubes d'une liqueur faite dans les proportions suivantes sont entièrement décolorés par 136 milligrammes de sucre de lait. On fait deux dissolutions : l'une contenant, sulfate de cuivre, 40 grammes ; eau distillée, 160 grammes ; une autre renfermant, soude caustique, 130 grammes ; tartrate neutre de potasse, 160 grammes ; eau distillée, 160 grammes. Ces deux dissolutions sont réunies et mélangées à une quantité d'eau suffisante pour que la liqueur occupe à la température de 15° un volume de 1154 centimètres cubes.

Pour faire l'essai du lait, il est préférable de séparer la matière grasse et le caséum par la coagulation, car l'opacité du lait ne permettrait pas de saisir le moment où le bi-oxyde de cuivre est entièrement réduit. Le lait ainsi préparé constitue le *petit-lait*.

Les instruments nécessaires pour l'essai du petit-lait sont :

- 1° Un petit ballon pouvant contenir 70 à 80 grammes d'eau ;
- 2° Une burette dont chaque division égale 1 centimètre cube ;
- 3° Une pipette contenant un volume d'eau de 10 à 20 centimètres cubes.

Ces trois petits instruments étant disposés, on prend avec la pipette 20 centimètres cubes de liqueur d'épreuve qui sont introduits dans le ballon en ajoutant 20 à 25 grammes d'eau et 2 ou 3 grammes de potasse caustique, puis on porte le liquide à l'ébullition. On remplit la burette de petit-lait et l'on verse goutte à goutte dans la liqueur titrée jusqu'à ce que la teinte bleue ait complètement disparu ; il se forme un précipité jaune d'hydrate de protoxyde de cuivre qui ne tarde pas à devenir rouge. Il faut avoir soin de chauffer le ballon après chaque addition de petit-lait. Lorsque l'opération est achevée, on lit sur la burette la quantité de petit-lait employée, et, à l'aide d'une proportion, on détermine le poids du sucre. Supposons que la liqueur soit décolorée par 4 centimètres cubes de petit-lait, sachant que le même résultat est obtenu avec 136 milligrammes de sucre de lait, nous aurons la proportion :

$$4 : 0,136 :: 1000 : x = 44,0.$$

Donc un litre ou 1000 grammes du petit-lait essayé contiennent 44 grammes de sucre de lait. Les résultats sont plus exacts en étendant le petit-lait de son volume d'eau distillée et multipliant par 2 le chiffre obtenu.

Le lait vendu à Paris ne contient que 35 à 45 grammes de sucre par litre de petit-lait, tandis que le lait normal doit contenir en moyenne

52^r,7 par 1000 grammes de lait, soit 57 de sucre par 1000 grammes de petit-lait.

Méthode par la saccharimétrie optique (1). — On peut par cette méthode déterminer avec une exactitude rigoureuse la quantité de sucre que contient le petit-lait. Pour faire cette expérience, il faut d'abord coaguler le lait au moyen de l'acide acétique ou de l'acide sulfurique à la température de 40° ou 50°, filtrer, et ajouter au liquide filtré quelques gouttes d'acétate de plomb qui déterminent un précipité abondant. La liqueur, filtrée une seconde fois, est d'une transparence parfaite et très-propre à ce genre de recherches.

Le petit-lait ainsi préparé est introduit dans un tube d'observation de 20 centimètres de longueur ; on ferme ce tube et on le place sur l'instrument afin d'obtenir le nombre de degrés indiquant la déviation que la lumière polarisée éprouve en traversant le liquide sucré. Le degré étant trouvé, il suffit alors de consulter la table suivante pour connaître la quantité de sucre contenue dans un litre de petit-lait.

DEGRÉS trouvés.	QUANTITÉ DE SUCRE contenue dans un litre de petit-lait.	DEGRÉS trouvés.	QUANTITÉ DE SUCRE contenue dans un litre de petit-lait.	DEGRÉS trouvés.	QUANTITÉ DE SUCRE contenue dans un litre de petit-lait.
	gr.		gr.		gr.
15	30,28	24	48,45	33	66,62
16	32,30	25	50,47	34	68,64
17	34,32	26	52,49	35	70,66
18	36,34	27	54,51	36	72,68
19	38,36	28	56,53	37	74,70
20	40,38	29	58,55	38	76,72
21	42,39	30	60,57	39	78,74
22	44,41	31	62,58	40	80,76
23	46,43	32	64,60	100	201,90

201,90 est la quantité de sucre de lait qui, dissoute dans 1000 centimètres cubes d'eau distillée, produit une déviation de 100°. Connaissant ce chiffre, sans recourir à la table, il serait facile de déterminer le poids du sucre de lait par la proportion suivante, où nous supposons que le degré trouvé est 30 :

$$100 : 201,90 :: 30 : x = 60,57.$$

Le petit-lait renfermant 57 grammes de sucre marque 28° ; mais il est nécessaire d'accorder une tolérance de 1° à 2°. (M. POGGIALE.)

USAGES. — Le sucre de lait s'emploie en médecine. A une époque où

(1) Nous avons donné, au chapitre ANALYSE DES SUCRES, la description du saccharimètre de M. Solcil.

le prix du sucre était très-élevé, on s'est servi du sucre de lait pour frauder les cassonades. Cette falsification peut se reconnaître en traitant la cassonade par l'alcool à 33°, qui ne dissout que le sucre et laisse le sucre de lait.

MÉLITOSE. $C^{12}H^{11}O^{11},3HO$.

La manne d'Australie est une exsudation sucrée produite à Van-Diemen par diverses espèces d'*Eucalyptus*. Elle se présente en petites masses blanches arrondies, peu cohérentes, grenues à la surface, d'un goût douceâtre, analogue à celui de la manne ordinaire.

Cette substance avait déjà été examinée antérieurement par M. Johnston, qui y avait signalé la présence d'un principe sucré cristallisable particulier.

M. Berthelot, qui a repris l'étude de ce sucre, lui a donné le nom de *mélitose*, en lui assignant la formule $C^{12}H^{11}O^{11},3HO$. Il l'a obtenu en traitant la manne d'Australie par l'eau et le noir animal, abandonnant la dissolution à l'évaporation spontanée, comprimant les cristaux formés et les faisant recristalliser. Le mélitose se présente alors sous forme d'aiguilles entrelacées d'une extrême ténuité. La saveur de cette substance est très-légèrement sucrée. Sa solubilité dans l'eau est comparable à celle de la mannite, et ses dissolutions cristallisent jusqu'au bout sans devenir sensiblement sirupeuses : elles présentent une certaine tendance à se couvrir de moisissures. Le mélitose, dissous dans une petite quantité d'eau, n'est pas précipité par l'alcool ordinaire.

Le mélitose, séché à froid et à l'air libre, est représenté par la formule $C^{12}H^{11}O^{11} + 3HO$; il perd, à 100°, 2 équivalents d'eau, et devient alors $C^{12}H^{11}O^{11} + HO$; enfin il perd encore, à 130°, un équivalent d'eau et répond à la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$; mais il commence déjà à s'altérer à cette température, dégage une odeur particulière, et présente, après le refroidissement, l'aspect et la consistance du sucre d'orge. Enfin, si l'on chauffe plus fortement, le mélitose se colore, dégage une odeur de caramel, puis se carbonise et brûle sans résidu.

Le mélitose, dissous dans l'eau, dévie à droite le plan de polarisation. Son pouvoir rotatoire rapporté à la teinte de passage est égal à + 88°. Ce pouvoir est supérieur d'un quart environ à celui du sucre de canne ; il est modifié et diminué d'un tiers par l'action de l'acide sulfurique. Le mélitose ne se colore pas sensiblement lorsqu'on le chauffe à 100° avec de l'hydrate de baryte et un peu d'eau, et conserve ses propriétés caractéristiques. Il ne réduit pas à l'ébullition le tartrate de cuivre et de potasse, et l'action de la baryte ne lui communique pas cette propriété.

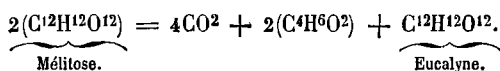
Les acides exercent sur le mélitose une action très-profonde. En effet, le mélitose, maintenu à 100° pendant deux heures en contact avec l'acide chlorhydrique fumant, se transforme en grande partie en une

matière noire et insoluble. Si on le fait bouillir avec un peu d'acide sulfurique, il donne une liqueur qui, neutralisée par la craie et filtrée, présente alors la propriété de réduire le tartrate de cuivre et de potasse. Cette même liqueur bouillante jaunit fortement sous l'influence de la potasse ou de la baryte. Si, après l'avoir neutralisée par la craie, on l'évapore, on obtient une substance sucrée non cristallisable, différente du mélitose. L'acide azotique étendu de son volume d'eau transforme le mélitose en un liquide sirupeux, très-peu stable; un nouveau traitement par l'acide azotique produit de l'acide mucique; un troisième traitement fournit de l'acide oxalique. Au contact de la levûre de bière, le mélitose fermente en donnant de l'alcool et de l'acide carbonique; mais il ne dégage que la moitié de l'acide carbonique, auquel donne naissance un poids égal de glucose.

La matière sucrée incristallisable obtenue en modifiant le mélitose par l'acide sulfurique, étant soumise à la fermentation, se comporte comme le mélitose, et produit exactement la moitié de la quantité d'acide carbonique à laquelle donnerait naissance un même poids de glucose.

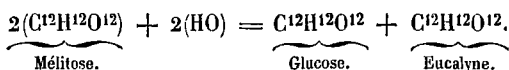
La liqueur qui reste, après la fermentation du mélitose, renferme un principe sucré, l'*eucalyne*, qui ne fermente pas dans les mêmes conditions que le mélitose, et dont la proportion est précisément égale à la moitié du mélitose employé.

Le phénomène qui se passe dans ce cas, peut être représenté par l'équation suivante :



Ainsi le mélitose peut être regardé comme formé par l'union à équivalents égaux de deux composés isomères dont un seul est fermentescible. L'action de la levûre de bière désunit ces deux éléments et détruit l'un sans attaquer l'autre; toutefois elle laisse apparaître dans ce dernier principe quelques propriétés qu'il ne possédait pas dans la combinaison, celle, par exemple, d'être attaqué par la baryte et de réduire le tartrate cupro-potassique.

Ce dédoublement du mélitose peut être représenté par l'équation suivante :



(M. BERTHELOT.)

TRÉHALOSE. $\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{O}^{11}, 2\text{HO}$.

Le tréhalose a été découvert par M. Berthelot dans une manne envoyée de Turquie à l'Exposition universelle de 1855, sous le nom de *tréhala*.

Cette dernière substance est employée en Orient dans l'alimentation; elle est produite par un insecte de la famille des Curculionides (*Larinus nidificans*) aux dépens d'un végétal du genre *Echinops* (tribu des Cinarées). Le tréhalose se présente sous la forme de coques blanches, ovoïdes, creuses, à surface interne unie, à surface externe rugueuse. Le tréhalose, traité par l'eau, se gonfle et se change en une bouillie mucilagineuse. Il contient de la gomme, du tréhalose, un amidon particulier beaucoup moins attaqué par l'eau que celui du blé et de la pomme de terre.

Le seigle ergoté contient d'autre part une variété de sucre découverte par M. Wiggers, et que MM. Liebig et Pelouze avaient considérée comme de la mannite. M. Mitscherlich, ayant repris l'étude de cette substance, a constaté qu'elle forme une variété particulière de sucre à laquelle il a donné le nom de *mycose*. M. Berthelot, en comparant les propriétés du mycose avec celles du tréhalose, a reconnu que ces deux substances étaient identiques.

Le tréhalose cristallise en octaèdres rectangulaires brillants et durs, croquant sous la dent, doués d'un goût fortement sucré, mais moins caractérisé que celui du sucre de canne.

Le tréhalose, cristallisé et séché à froid au contact de l'air, a pour formule $C^{12}H^{11}O^{11} + 2HO$.

Le tréhalose, fondu et séché à 130°, a perdu 2 équivalents d'eau et correspond à la formule $C^{12}H^{11}H^{11}$.

Le tréhalose cristallisé, conservé pendant longtemps à l'air libre ou dans des tubes mal bouchés, surtout en été, peut perdre une portion de son eau de cristallisation : il ne retient plus alors qu'une portion d'eau variable qui peut s'abaisser jusqu'à 5 centièmes, c'est-à-dire un seul équivalent.

La manière dont le tréhalose se déshydrate sous l'influence de la chaleur offre quelques phénomènes curieux. En effet, suivant le rapport qui existe entre la vitesse d'échauffement de la matière et celle de sa déshydratation, on peut déterminer sa fusion à toute température comprise entre 100° et 200°. Le tréhalose, maintenu à 100° au fond d'un long tube, fond au bout de quelque temps en un liquide vitreux et transparent. Il ne peut fondre dans une capsule qu'entre 120° et 140°, et il peut même demeurer solide à 180°. Le tréhalose, fondu à 120° et au-dessus, achève de perdre son eau de cristallisation avec boursoufflement et en devenant de plus en plus visqueux, sans pourtant se solidifier complètement. Le tréhalose fondu se solidifie par le refroidissement en formant une masse semblable à du sucre d'orge. Il n'éprouve aucune altération sensible de la part de la chaleur au-dessous de 180° ; il peut même être chauffé à 220° et être obtenu de nouveau cristallisé par voie de dissolution.

Ces caractères prouvent que le tréhalose est plus stable que le sucre de canne et les autres sucres fermentescibles connus actuellement. En

effet, tous ces sucres, maintenus à 180° ou même au-dessous, sont complètement détruits.

Le tréhalose lui-même, chauffé au-dessus de 200°, se décompose, perd de l'eau et se change en une matière noire, insoluble, avec dégagement de gaz et d'une odeur de caramel. Il brûle à l'air libre avec une flamme rougeâtre, en laissant un charbon combustible sans résidu.

Le tréhalose est très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, presque insoluble dans l'alcool froid, assez soluble dans l'alcool bouillant. Il se dépose en cristaux réguliers pendant le refroidissement de sa dissolution alcoolique. Sa dissolution aqueuse peut être amenée à l'état visqueux sans cristalliser, si ce n'est au bout d'un certain temps. Ses cristaux, formés par évaporation spontanée, sont souvent plus gros, mais moins réguliers. Lorsqu'ils ont été obtenus par cette voie sur une lame de verre, et examinés au microscope, ils présentent l'aspect de lamelles épaisses, carrées, avec l'une des diagonales fortement accusée. Les angles se trouvent parfois remplacés par des biseaux.

Le tréhalose possède un pouvoir rotatoire dextrogyre comme la plupart des sucres connus. Son pouvoir, rapporté à la teinte de passage et au tréhalose anhydre, $C^{12}H^{11}O^{11}$, est égal à + 220°.

Ce pouvoir, rapporté au tréhalose cristallisé, $C^{12}H^{11}O^{11} + 2HO$, est égal à + 199°.

Le pouvoir rotatoire du tréhalose est donc triple de celui du sucre de canne et plus grand que celui de tous les sucres connus.

Le pouvoir rotatoire du tréhalose dissous varie à peine avec la température. Il est sensiblement le même dans les premiers moments qui suivent la dissolution, et vingt-quatre heures plus tard. Il ne varie pas davantage si l'on opère sur du tréhalose déshydraté par la chaleur.

Ces caractères optiques sont tout à fait distincts de ceux du glucose de raisin récemment dissous : en effet, la déviation exercée par ce dernier diminue rapidement avec le temps ; ces caractères s'écartent également de ceux du glucose de fruits lévogyre, dont le pouvoir rotatoire décroît très-vite à mesure que la température s'élève.

La manière dont le pouvoir rotatoire du tréhalose se modifie sous l'influence des acides est très-caractéristique. Tandis que le sucre de canne est modifié presque instantanément à 100° par les acides minéraux étendus et transformé en un sucre lévogyre, mélange de deux glucoses à équivalents égaux, le tréhalose ne se modifie qu'avec une extrême lenteur sous l'influence de l'acide sulfurique, même à 100°, et finit par se changer en un sucre dextrogyre, quatre fois moins actif sur la lumière polarisée, probablement unique et identique avec le glucose de raisin.

Le tréhalose, soumis à l'action de la levûre de bière, ne fermente qu'avec une extrême lenteur, et d'une manière irrégulière et très-incomplète. Au contraire, le glucose obtenu en modifiant le tréhalose par l'acide sulfurique fermente immédiatement sous l'influence de la levûre ; il se détruit en totalité et forme de l'acide carbonique et de l'alcool.

Les réactions du tréhalose présentent une grande analogie avec celles du sucre de canne. En effet, ni la potasse, ni la baryte n'altèrent le tréhalose à 100°; l'acétate de plomb ammoniacal le précipite; il ne réduit pas d'une manière marquée le tartrate cupro-potassique: ces caractères lui sont communs avec le sucre de canne.

Les caractères suivants appartiennent à la plupart des sucres; mais le tréhalose résiste un peu plus que les autres à l'action décomposante des réactifs suivants: le tréhalose, chauffé à 100° avec l'acide chlorhydrique fumant, noircit et se détruit lentement; il se carbonise rapidement à 100° par l'action de l'acide sulfurique concentré. L'acide azotique le change en acide oxalique, sans qu'il se produise d'acide mucique.

Le tréhalose, chauffé à 180° avec les acides stéarique, benzoïque, butyrique, acétique, forme en petite quantité des combinaisons neutres.

Il se change, comme on l'a déjà dit, sous l'influence de l'acide sulfurique dilué, en un sucre analogue au glucose de raisin ou même identique avec ce glucose. Ce sucre peut être isolé en saturant l'acide par du carbonate de chaux, évaporant, reprenant par l'alcool, etc.; on obtient ainsi un sirop sucré qui, abandonné à lui-même, finit par se changer en une masse grenue et cristalline. Ce sucre modifié réduit le tartrate cupro-potassique et est détruit par les alcalis, comme le sucre de canne interverti.

Le tréhalose constitue, d'après l'ensemble des caractères qui précèdent, un sucre particulier analogue au sucre de canne, mais beaucoup plus stable.

PRÉPARATION. — Pour obtenir le tréhalose, on traite par l'alcool bouillant la manne de Turquie pulvérisée. Tantôt le tréhalose cristallise immédiatement par simple refroidissement; tantôt il est nécessaire de concentrer la solution jusqu'à consistance de sirop et de l'abandonner à elle-même pendant quelques jours. Ces cristaux, isolés et comprimés, sont lavés avec de l'alcool froid, soumis à l'ébullition avec une petite quantité d'alcool pour les purifier, et dissous dans l'alcool bouillant en présence du noir animal. La liqueur refroidie dépose des cristaux que l'on fait cristalliser une troisième et même une quatrième fois dans l'alcool. Ces cristaux constituent le tréhalose pur. (M. BERTHELOT.)

Le tréhalose peut aussi être obtenu en épuisant par l'eau le seigle ergoté finement pulvérisé; la liqueur filtrée est précipitée par le sous-acétate de plomb; la dissolution est débarrassée de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré et évaporée au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse. La liqueur, abandonnée à elle-même, laisse déposer des cristaux. Quand ils n'augmentent plus, on les sépare de l'eau mère et on les lave avec de l'alcool, dans lequel ils sont insolubles. Des dissolutions et des cristallisations successives permettent de les obtenir incolores et transparents avec des faces bien nettes. Ils prennent un éclat remarquable en se déposant, par le refroidissement, d'une dissolution ren-

fermant de l'alcool. Un kilogramme de seigle ergoté donne un gramme de tréhalose.

(M. MITSCHERLICH.)

MÉLÉZITOSE. $C^{12}H^{10}O^{11}$.

La manne de Briançon, exsudation sucrée produite par le mélèze (*Larix europæa*), contient une variété de sucre qui a reçu le nom de *mélézitose*.

Le mélézitose se présente sous la forme de très-petits cristaux, durs et brillants. Ces cristaux, examinés au microscope, paraissent être des prismes rhomboïdaux obliques analogues à ceux du sucre de canne. Ils présentent, lorsqu'ils sont vus en masse, une apparence opaque que n'offrent pas les cristaux isolés, et qui semble due à un commencement d'efflorescence. Leur goût est sucré, analogue à celui du glucose, et par conséquent beaucoup plus faible que celui du sucre de canne.

Le mélézitose, séché à 110°, présente la même composition que le sucre de canne et le tréhalose, et correspond à la formule $C^{12}H^{10}O^{11}$.

Le mélézitose paraît retenir, à la température ordinaire, de l'eau de cristallisation; mais il la perd si facilement par efflorescence, que la proportion de cette eau n'a pu être établie avec certitude.

Le mélézitose, soumis à l'action de la chaleur, se déshydrate, puis fond au-dessous de 140° en un liquide transparent, sans éprouver d'altération sensible. Ce liquide se solidifie, par le refroidissement, en une masse vitreuse semblable à du sucre d'orge.

Le mélézitose se décompose au-dessous de 200°, avec des phénomènes analogues à ceux que présentent les autres sucres.

Le mélézitose est très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, presque insoluble dans l'alcool froid, peu soluble dans l'alcool ordinaire bouillant. L'alcool absolu, ajouté à une solution aqueuse concentrée de mélézitose, le précipite lentement sous forme cristallisée; sa solution aqueuse, abandonnée à l'évaporation spontanée, devient sirupeuse et demeure longtemps sans cristalliser.

Le mélézitose est dextrogyre comme le sucre de canne; son pouvoir rotatoire, rapporté à la teinte de passage, est égal à + 94°,4. Ce pouvoir rotatoire est supérieur d'un tiers à celui du sucre de canne, inférieur d'un douzième à celui du mélitose; il est égal aux trois septièmes de celui du tréhalose. Il varie, comme celui du sucre de canne, sous l'influence des acides étendus. Le mélézitose se modifie sous l'influence des acides un peu plus lentement que le sucre de canne, mais plus rapidement que le tréhalose; il ne change pas de signe, et paraît, de même que le tréhalose, revenir à l'état d'un sucre unique, le glucose de raisin, tandis que le sucre de canne s'intervertit et fournit deux glucoses mélangés à équivalents égaux. Ces remarques sont tout à fait essentielles. Pour les compléter, il est bon de remarquer que le mélitose, également dextrogyre, est modifié par les acides sans changer de signe, réduit aux

trois cinquièmes de son pouvoir rotatoire, et transformé, comme le sucre de canne, en un mélange à poids égaux de deux corps isomères dont un seul est fermentescible.

Ces analogies se poursuivent dans la fermentation : en effet, le mélézitose, traité par la levûre, fermente d'une manière lente et incomplète, parfois même tout à fait nulle ; mais il fermente immédiatement lorsqu'il a été modifié et se change presque entièrement en alcool et en acide carbonique par l'action de l'acide sulfurique. Ces caractères rappellent tout à fait ceux du tréhalose et jusqu'à un certain point ceux du sucre de canne, plus difficilement fermentescible que le glucose.

Les réactions générales du mélézitose sont tout à fait semblables à celles du sucre de canne. En effet, le mélézitose n'est pas détruit à 100° par les alcalis ; l'acétate de plomb ammoniacal le précipite. Il ne réduit pas d'une manière marquée le tartrate cupro-potassique. L'acide sulfurique concentré le carbonise à froid ; il brunît rapidement sous l'influence de l'acide chlorhydrique bouillant. L'acide azotique le change en acide oxalique, sans qu'il se produise d'acide mucique. Le mélézitose se change, par l'action de l'acide sulfurique dilué, en un sucre analogue au glucose de raisin ou même identique avec ce glucose. Ce sucre peut être obtenu en saturant l'acide par du carbonate de chaux, évaporant, reprenant par l'alcool, etc. Après quelques semaines de repos, il cristallise en petits grains semblables à ceux du glucose de raisin ; il réduit le tartrate cupro-potassique, est détruit par les alcalis, fermente directement, etc., de même que le sucre de canne interverti et le tréhalose modifié.

On voit, d'après l'ensemble de ces caractères, que le mélézitose présente avec le sucre de canne la plus frappante analogie et ne peut en être distingué que par une étude très-attentive. Il en diffère surtout par un pouvoir rotatoire un peu plus grand, et qui ne change pas de signe sous l'influence des acides, et par une résistance un peu plus marquée à l'action du ferment et des réactifs.

PRÉPARATION. — Le mélézitose est obtenu en traitant la manne de Briançon par l'alcool bouillant ; la liqueur sirupeuse est évaporée à consistance d'extrait et abandonnée à elle-même pendant quelques semaines. Le mélézitose cristallise dans une eau mère sirupeuse ; on le comprime, on le lave avec de l'alcool tiède et on le fait recristalliser dans l'alcool bouillant.

(M. BERTHELOT.)

DEUXIÈME CLASSE.

SORBINE. C¹²H¹²O¹².

C ¹²	900,00	40,00
H ¹²	150,00	6,67
O ¹²	1200,00	53,33
	<hr/>		<hr/>
	2250,00		100,00

PROPRIÉTÉS. — La sorbine cristallise en octaèdres rectangulaires, brillants et transparents; la densité de ces cristaux est égale à 1,65 et leur saveur franchement sucrée et assez prononcée; ils fondent sans rien perdre de leur poids, et répandent une odeur de sucre brûlé quand on les projette sur des charbons ardents; ils sont solubles dans l'eau et à peu près insolubles dans l'alcool.

Le pouvoir rotatoire de la sorbine est lévogyre et égal à $-46^{\circ},9$ à 7° . Il varie peu ou point sous l'influence de la température et de la durée de la dissolution. Il ne change pas davantage par l'action de l'acide azotique fumant, même à 100° , pourvu que le contact ne dure pas trop longtemps.

La sorbine, soumise à l'action de l'acide chlorhydrique à 100° pendant quelques heures, finit par se transformer en une matière brune et humoïde.

La sorbine ne fermente pas immédiatement sous l'influence de la levûre de bière; mais si on l'abandonne pendant quelques semaines avec une matière animale et du carbonate de chaux, elle peut fournir de l'alcool et de l'acide lactique.

L'acide sulfurique concentré attaque la sorbine en la colorant en rouge.

L'acide azotique bouillant la convertit en acide oxalique.

La sorbine et l'acide tartrique se combinent pour former l'*acide sorbitartrique*.

La dissolution aqueuse de sorbine dévie à gauche la lumière polarisée; elle ne fermente pas au contact de la levûre de bière; si on la chauffe avec des alcalis, elle se colore en jaune et répand une odeur de caramel: une eau contenant $\frac{1}{2000}$ de sorbine jaunit en présence de la potasse.

La baryte et la chaux se dissolvent dans une dissolution de sorbine; la liqueur prend une teinte jaune par l'action de la chaleur, dégage une odeur de caramel et dépose une matière floconneuse de couleur jaune.

Le chlorure de sodium s'unit à la sorbine et forme un composé cristallin.

L'oxyde de plomb se dissout à chaud dans la sorbine, et donne une liqueur jaune ayant l'odeur du caramel.

Le sous-acétate de plomb additionné d'ammoniaque produit dans la

dissolution aqueuse de sorbine un précipité blanc qui contient de 73 à 75 pour 100 d'oxyde de plomb.

Lorsqu'on traite l'oxyde de cuivre hydraté par une dissolution de sorbine, on obtient une liqueur d'un beau bleu qui dépose lentement du protoxyde rouge de cuivre.

Le tartrate de cuivre et de potasse (*réactif de Frommherz*) est réduit aussi par la sorbine. (MM. PELOUZE, BERTHELOT.)

EXTRACTION. — La sorbine peut être extraite des baies de sorbier de la manière suivante :

Le suc de ces fruits ayant été abandonné à lui-même pendant une année environ, il s'y était formé successivement plusieurs dépôts, puis la liqueur s'était éclaircie d'une manière complète. On a évaporé lentement cette liqueur jusqu'à consistance sirupeuse, et l'on a vu se déposer des cristaux de sorbine colorés en brun par des matières étrangères. Ces cristaux, traités par le noir animal et soumis à une nouvelle cristallisation, sont devenus parfaitement incolores. (M. PELOUZE.)

ACIDE SORBINIQUE. $C^{32}H^{18}O^{15}$.

C^{32}	2400,00	58,18
H^{18}	225,00	5,45
O^{15}	1500,00	36,37
	<hr/>		<hr/>
	4125,00		100,00

Lorsqu'on maintient pendant un certain temps de la sorbine à une température de 150° à 180°, il se dégage de l'eau légèrement acide, et il reste un résidu amorphe composé en grande partie d'acide sorbinique. On dissout ce résidu dans la potasse caustique, puis on verse un excès d'acide chlorhydrique dans la liqueur. L'acide sorbinique pur se précipite alors à l'état de flocons d'un rouge foncé. Ces flocons sont lavés avec de l'eau distillée et desséchés dans une étuve à une température de 120°.

L'acide sorbinique est insoluble dans l'eau, dans l'alcool, dans les acides dilués, et très-soluble dans les alcalis avec lesquels il forme des sorbinates de couleur sépia.

Les sorbinates de baryte, de chaux, d'alumine, de fer, d'étain, d'or et de platine, sont amorphes et de couleur jaune. Le sorbinat de cuivre est d'un vert jaunâtre.

EUCALYNE. $C^{12}H^{12}O^{12}$.

L'eucalyne est une substance sirupeuse, faiblement sucrée. Cette substance, séchée à froid dans le vide, retient 2 équivalents d'eau qu'elle perd à 100°. L'eucalyne est dextrogyre. Son pouvoir rotatoire, rapporté à la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$, est égal à 65° environ.

L'eucalyne, chauffée à 110°, se colore déjà; elle se change, à 200°, en

une matière noire et insoluble. L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique concentrés la détruisent à 100° au bout de quelques heures; l'acide azotique la change en acide oxalique; la baryte la colore fortement à 100°. Le tartrate de potasse et de cuivre est réduit par l'eucalyne.

L'eucalyne pure ne fermente pas immédiatement sous l'influence de la levûre de bière et n'acquiert pas cette propriété, même lorsqu'elle est soumise à l'action ménagée de l'acide sulfurique.

PRÉPARATION. — L'eucalyne est obtenue en soumettant le mélitose à l'action de la levûre de bière. Lorsque la fermentation est terminée, on ajoute au liquide quatre ou cinq fois son volume d'alcool; la liqueur filtrée et évaporée donne l'eucalyne. (M. BERTHELOT.)

INOSITE. $C^{12}H^{12}O^{12}, 4HO$.

C^{12}	900,00	33,33
H^{12}	150,00	5,55
O^{12}	1200,00	44,44
$4HO$	450,00	16,68
	<u>2700,00</u>		<u>100,00</u>

M. Scherer a trouvé dans les eaux mères de la préparation de la créatine une substance d'une saveur franchement sucrée qui présente la même composition que le glucose, et à laquelle il a donné le nom d'*inosite*.

La présence de l'inosite a été constatée aussi dans le cerveau (M. MULLER) et dans le tissu pulmonaire (M. CLOETTA).

M. Vohl a extrait récemment des haricots verts un principe sucré particulier qu'il a d'abord désigné sous le nom de *phaséomannite*, mais dont il a constaté ultérieurement l'identité avec l'inosite.

PROPRIÉTÉS. — L'inosite présente l'aspect d'aiguilles prismatiques, incolores, qui perdent leur transparence au contact de l'air en laissant dégager une partie de leur eau de cristallisation.

Les cristaux d'inosite ont une densité de 1,4154; ils deviennent anhydres à 100°, et se convertissent vers 220° en un liquide limpide qui se solidifie par le refroidissement. Ces cristaux sont très-solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et insolubles dans l'éther.

Les dissolutions aqueuses d'inosite sont sans action sur la lumière polarisée: elles dissolvent abondamment le chlorure de sodium et celui de potassium sans former avec ces substances une combinaison définie. Les dissolutions aqueuses d'inosite ne brunissent pas comme celles du glucose sous l'influence de la potasse caustique, et ne produisent pas de précipité d'oxyde rouge de cuivre en agissant sur une dissolution bouil-

lante de sulfate de cuivre, qui a été préalablement additionnée de potasse caustique. L'acétate de plomb tribasique en précipite l'inosite.

L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique étendus n'altèrent pas à froid l'inosite ; l'acide sulfurique concentré la charbonne.

Lorsqu'on humecte l'inosite avec de l'acide azotique, qu'on dessèche sur une lame de platine le magma qui s'est formé, et qu'après avoir mouillé légèrement le résidu de la dessiccation, d'abord avec de l'ammoniaque, puis avec du chlorure de calcium dissous, on le chauffe de nouveau, ce résidu prend une teinte rouge très-vive.

Cette réaction caractéristique permet de reconnaître facilement l'inosite : la coloration rouge est encore sensible pour une quantité d'inosite moindre que 1 milligramme.

L'acide azotique bouillant convertit l'inosite en acide oxalique : l'acide azotique fumant le transforme en une substance nitrée, la *nitro-inosite*, qui cristallise en rhomboèdres. La nitro-inosite est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool : elle fait facilement explosion et peut très-bien servir dans la confection des amorces fulminantes. La nitro-inosite peut être considérée comme de l'inosite, $C^{12}H^{12}O^{12}$, dans laquelle 6 équivalents d'eau ont été remplacés par 6 équivalents d'acide hypoazotique.

L'inosite ne paraît pas éprouver immédiatement la fermentation alcoolique, mais, en présence d'une membrane en putréfaction, elle se transforme en acide lactique et en acide butyrique. (M. VOHL.)

PRÉPARATION. — Pour se procurer l'inosite, il faut concentrer les eaux mères qui ont fourni la créatine, précipiter par l'acide sulfurique l'excès de baryte qu'elles renferment, séparer le sulfate de baryte, et chauffer la liqueur de manière à volatiliser autant que possible les acides gras volatils qui s'y trouvent. On agite ensuite le résidu avec de l'éther qui dissout les dernières traces de ces acides gras ; on décante la solution étherée, puis on verse de l'alcool dans le liquide aqueux restant. Il se dépose alors un mélange d'inosite et de sulfate de baryte qui peuvent être séparés à l'aide d'une petite quantité d'eau bouillante.

(M. SCHERER.)

Cette matière sucrée peut être aussi obtenue en préparant avec les haricots verts un extrait aqueux qui doit être réduit au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse et en y ajoutant de l'alcool à 90 pour 100 jusqu'à ce qu'il se produise dans le sein du liquide un trouble permanent ; au bout de quelques jours, il se dépose des croûtes cristallines d'inosite impure qui peuvent être purifiées par un traitement au noir animal et une nouvelle cristallisation. (M. VOHL.)

TROISIÈME CLASSE.

MANNITE. $C^6H^{10}O^4, 2HO$.

C ⁶	450,00	39,56
H ¹⁰	62,50	5,48
O ⁴	400,00	35,16
2HO.....	225,00	19,80
	1137,50		100,00

HISTORIQUE. — La mannite a été découverte par Proust en 1806.

PROPRIÉTÉS. — La mannite se dépose de sa dissolution alcoolique en prismes quadrangulaires anhydres, d'un éclat soyeux, d'une saveur agréable et sucrée. Ces cristaux fondent à 160° et forment un liquide incolore, qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline. La mannite peut rester liquide à 140° ; lorsqu'on la maintient en fusion pendant quelque temps, elle se sublime en très-petite quantité : la portion sublimée, dissoute dans l'eau, cristallise de nouveau avec ses caractères ordinaires. Si l'on continue d'élever la température, la mannite entre en ébullition vers 200°, se colore, et dégage une eau odorante. Une portion de la mannite se change, à cette température, en *mannitane* ; mais la plus grande partie reste inaltérée. La mannite peut être chauffée jusqu'à 250° dans des tubes scellés à la lampe, sans être modifiée ; il se forme seulement une petite quantité de mannitane. La mannite qui reste dans les tubes cristallise de nouveau avec ses caractères ordinaires. La mannite, soumise à une température beaucoup plus élevée, se boursoufle et se décompose, en laissant dans la cornue un résidu charbonneux. Les premiers produits de la distillation contiennent de la mannite cristallisée.

La mannite est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool.

La dissolution de mannite réduit à chaud l'azotate d'argent et le chlorure d'or.

Lorsqu'on humecte légèrement du noir de platine avec une dissolution concentrée de mannite, le métal s'échauffe : il se dégage de l'eau, de l'acide carbonique, et il se forme un acide particulier, l'*acide mannitique*.

(MM. DOEBEREINER, GORUP-BESANEZ.)

L'acide azotique ordinaire transforme la mannite en acide oxalique et en acide oxysaccharique, sans produire d'acide mucique.

Lorsqu'on traite la mannite par l'acide azotique fumant, ou mieux encore par un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique concentrés, il se forme une substance explosive, nommée *mannite nitrique*.

L'acide sulfurique, en réagissant sur la mannite, produit un acide double, l'*acide sulfomannitique*, $C^6H^5O^4, (SO^3)^2, HO$.

L'acide tartrique, chauffé à 100° avec la mannite, donne naissance à de l'acide *mannitartrique*. L'acide phosphorique, chauffé à 150° avec la mannite, donne de l'acide *manniphosphorique*.

La mannite, chauffée pendant plusieurs heures entre 200° à 250° avec les acides acétique, benzoïque, butyrique, stéarique, etc., forme des combinaisons neutres, analogues aux corps gras neutres. A 100°, il ne se forme que des traces de ces composés.

L'acide formique s'unit avec la mannite et produit un composé très-peu stable. (M. KNOP.)

La mannite, chauffée à 100° avec l'acide oxalique, en détermine la décomposition : il se dégage de l'acide carbonique exempt d'oxyde de carbone, tandis qu'il se produit de l'acide formique qui reste mélangé à la mannite. Cette réaction ne donne naissance à aucun composé stable.

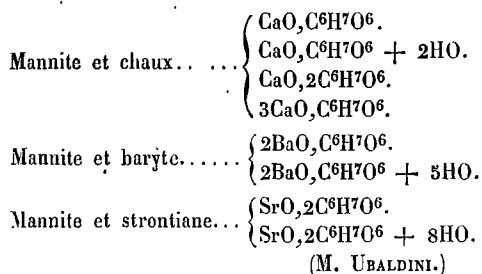
(M. BERTHELOT.)

La mannite, chauffée avec l'iodure de phosphore, est violemment décomposée avec formation d'une substance charbonneuse très-abondante, d'une trace de gaz inflammable et d'un liquide distinct du propylène iodé et doué d'une odeur analogue à celle de l'acétone. (M. BOUTLEROW.)

L'acide sulfurique facilite à froid la combinaison de la mannite et de l'acide butyrique; mais le corps ainsi produit retient toujours de l'acide sulfurique.

La mannite donne de la métacétone lorsqu'on la distille avec de la chaux (M. FAVRE); lorsqu'on la chauffe avec de la potasse, elle produit du métacétonate de potasse.

La mannite se combine avec la potasse, la baryte, la chaux et la strontiane. On a obtenu les combinaisons définies suivantes :



On connaît aussi une combinaison de *mannite* et de *sel marin* : elle a pour composition $(\text{C}^6\text{H}^5\text{O}^4)^2, \text{NaCl}$.

Quand on verse de l'acétate de plomb ammoniacal dans une dissolution de mannite, on obtient une combinaison de mannite et d'oxyde de plomb, qui a pour formule : $(\text{PbO})^2, \text{C}^6\text{H}^5\text{O}^4$.

Nous avons vu précédemment que les dissolutions de mannite se comportent avec la chaux comme celles de sucre de canne. Le tableau suivant indique le poids de la mannite contenue dans un volume d'eau déterminé, le poids de la chaux contenue dans cette dissolution saturée

de chaux, le rapport entre la mannite et la chaux, le même rapport en retranchant de la quantité de chaux trouvée le poids d'alcali qu'un même volume aurait dissous.

POIDS DE LA MANNITE contenue dans 100 centimètres cubes de la dissolution.	POIDS DE LA CHAUX contenue dans 100 centimètres cubes du liquide précédent saturé de chaux.	RAPPORT CALCULÉ entre		LE MÊME RAPPORT CALCULÉ en supposant que le poids d'eau employé dissout la même quantité de chaux que l'eau pure, et retranchant cette quantité.	
		LA CHAUX ET LA MANNITE.			
		CHAUX.	MANNITE.	CHAUX.	MANNITE.
9,60	0,753	7,3	92,7	5,9	94,1
4,80	0,372	7,2	92,8	4,5	95,5
2,40	0,255	9,6	90,4	4,3	95,7
1,92	0,225	10,5	89,5	3,9	96,1
1,60	0,207	11,4	88,6	3,5	96,5
1,37	0,194	12,5	87,5	3,2	96,8
1,20	0,193	13,9	86,1	3,6	96,4
1,07	0,190	15,1	84,9	3,8	96,2
0,96	0,186	16,2	86,8	3,8	96,2
0,192	0,155	44,6	55,4	3,5	96,5
0,096	0,154	61,6	38,4		
0,000	0,148				

La mannite se distingue des sucres, en ce qu'elle n'exerce aucune action sur la lumière polarisée; elle ne donne pas de sucre incristallisable par l'action des acides; elle ne fermente pas au contact de la levûre de bière. Mais elle peut, au contact de certains ferments, se changer en alcool, acide carbonique et hydrogène. Elle peut subir les fermentations lactique et butyrique.

(M. FREMY.)

La mannite peut d'ailleurs être reconnue par des essais très-simples :

La mannite, chauffée avec de l'acide sulfurique, se dissout sans se colorer. Cette réaction la distingue du sucre proprement dit, qui noircit au contact de l'acide sulfurique.

La mannite, traitée par une dissolution chaude de potasse caustique, se dissout sans colorer la liqueur, tandis que le glucose noircit les dissolutions alcalines bouillantes.

Enfin la mannite ne réduit pas le tartrate de cuivre dissous dans la potasse (*réactif de Frommherz*).

Il résulte des expériences de M. Berthelot que, sous certaines influences, la mannite peut se transformer en un sucre proprement dit, susceptible de réduire le tartrate cupro-potassique et d'éprouver immédiatement, sous l'influence de la levûre de bière, la fermentation alcoolique. Cette transformation s'observe plus particulièrement en présence de l'albumine, de la caséine, de la fibrine, de la gélatine, des tissus cutanés, rénal, pancréatique, etc. Le tissu du testicule est le seul qui provoque d'une manière à peu près régulière la transformation de la mannite en sucre proprement dit. Cette transformation a lieu dans les circonstances

suivantes. On prend des testicules d'homme ou d'animaux (coq, chien, cheval), on les coupe en petits morceaux et on les abandonne dans une dissolution formée de 10 parties d'eau et de 1 partie de mannite. Le poids du tissu animal (supposé sec) doit représenter $\frac{1}{20}$ environ du poids de la mannite. Il faut opérer dans un flacon ouvert, sous l'influence de la lumière diffuse et à une température qui doit rester comprise entre 10° et 20°. Le tissu ne s'altère pas généralement; l'expérience est manquée s'il vient à se putréfier. La formation des moisissures, et particulièrement du *Penicillium glaucum*, est également nuisible. Il est nécessaire d'essayer de temps en temps la liqueur; au bout d'un intervalle de temps qui varie entre trois mois et une semaine, on constate l'apparition d'une substance apte à réduire le tartrate cupro-potassique et à fermenter immédiatement au contact de la levûre de bière. Il faut à ce moment séparer par décantation les fragments testiculaires et les soumettre à des lavages réitérés, jusqu'à élimination totale de la mannite. Dans cet état, ils ont acquis la propriété de transformer cette substance en un sucre véritable. Pour atteindre ce but, on reproduit avec ces tissus l'expérience précédente; elle réussit en général et fournit presque toujours une certaine proportion de sucre.

Le sucre ainsi formé est analogue au glucose pour la plupart de ses propriétés; il est très-soluble dans l'eau, dans l'alcool aqueux et dans la glycérine, dont il est difficile de le séparer. Il est hygrométrique, très-altérable durant l'évaporation de ses dissolutions, susceptible de brunir sous l'influence des alcalis et de réduire le tartrate cupro-potassique; l'acétate de plomb ammoniacal ne le précipite pas en proportion sensible. Il fermente immédiatement au contact de la levûre de bière, avec production d'alcool et d'acide carbonique. Son pouvoir rotatoire n'a pas encore été nettement déterminé; mais il paraît être lévogyre. La glycérine peut aussi, sous les mêmes influences, donner un sucre analogue.

Cette réaction importante, sur laquelle nous insisterons en faisant l'histoire des corps gras, intéresse à la fois la physiologie et la chimie synthétique, car elle démontre les rapports qui existent entre les sucres et les corps gras neutres, c'est-à-dire les principes immédiats des graisses d'animaux.

ÉTAT NATUREL. — EXTRACTION. — La mannite existe en abondance dans la manne, suc récolté sur deux espèces de frênes nommés *Fraxinus rotundifolia* et *Fraxinus ornus*, qui croissent en Sicile et dans la Calabre.

Nous donnerons ici la composition des différentes variétés de mannes qui se rencontrent dans le commerce: la manne en larmes, la manne en sortes et la manne capacity.

	MANNE EN LARMES.	MANNE EN SORTES.	MANNE CAPACY.
Eau	6,6	7,5	5,8
Matière insoluble	0,4	0,9	3,2
Sucre	9,1	10,3	15,0
Mannite	42,6	37,6	32,0
Mucilage	40,0	40,8	42,1
Résine			
Acide organique non déterminé			
Matières azotées			
Cendres	1,3	1,9	1,9
	100,0	100,0	100,0

(M. LEUCHTWEISS.)

La mannite se trouve également dans l'écorce du frêne, *Fraxinus excelsior* (MM. ROCHLEDER et SCHWARZ); dans plusieurs champignons, tels que l'*Agaricus piperatus*, le *Cantharellus esculentus* et le *Clavaria coralloïdes* (MM. KNOP et SCHNEDERMANN); dans les algues, telles que le *Fucus vesiculosus*, le *Fucus nodosus*, le *Fucus erratus*, le *Rodomenia palmata*, le *Laminaria saccharina*, le *Laminaria digitata*, l'*Alaria esculenta* et le *Halydris siliquosa* (M. STENHOUSE); dans les baies de l'avocatier, *Laurus persea* (M. MELSENS); dans le céleri ordinaire, *Apium graveolens* (M. HUBNER); dans la racine de chiendent, *Triticum repens* (M. VÖELKER); dans l'écorce de cannelle blanche, *Cannella alba* (MM. PÉTROZ et ROBINET), et dans la racine de grenadier, *Punica granatum*. (MM. BOUTRON et GUILLEMETTE.)

Le jus de betterave, d'oignon, le miel altéré par la fermentation, en fournissent de grandes quantités. La mannite se produit quelquefois dans la transformation de l'amidon en glucose sous l'influence de l'acide sulfurique étendu. (M. FREMY.)

La mannite peut être facilement obtenue en traitant par l'alcool la manne, ou bien les sucs qui ont éprouvé la fermentation visqueuse.

MANNITANE. C⁶H⁶O⁵.

La mannitane est une substance neutre, d'une consistance visqueuse, légèrement colorée, et possédant un goût faiblement sucré. Elle est insoluble dans l'éther, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

La mannitane, exposée à l'action de la chaleur, se volatilise en partie; elle paraît déjà légèrement volatile à 140°. Chauffée plus fortement au contact de l'air, elle brûle avec une flamme rougeâtre en répandant une odeur de caramel, et laisse un charbon très-combustible. Elle tombe en déliquescence par une exposition prolongée au contact de l'air, et finit au bout de quelques semaines par régénérer des cristaux de mannite. Cette transformation peut être rendue plus rapide, soit en faisant digérer à 100° la mannitane avec de la baryte, soit en dissolvant à froid la mannitane dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool.

La mannitane, traitée à 100° par l'acide sulfurique concentré, forme une combinaison particulière très-stable dont le sel de baryte est soluble dans l'eau. Ce sel, desséché à 120°, se décompose et noircit; une certaine quantité de l'acide sulfurique est mise en liberté. La mannitane, chauffée à 250° avec les acides benzoïque et stéarique, reproduit les mêmes combinaisons que la mannite.

L'iodure de phosphore carbonise la mannitane. Il se produit en même temps un gaz inflammable et une huile volatile particulière.

PRÉPARATION. — La mannitane peut être préparée : 1° En décomposant les combinaisons mannitiques par l'eau, par l'alcool, par les acides ou par les alcalis. 2° En chauffant la mannite vers 200°; on laisse refroidir; la masse fondue ne tarde pas à cristalliser; on la dissout dans l'eau et l'on en sépare par la cristallisation une grande quantité de mannite non altérée. Il faut alors évaporer au bain-marie les eaux mères jusqu'à siccité, reprendre le résidu par l'alcool absolu, évaporer de nouveau, traiter à 100° par l'oxyde de plomb, redissoudre dans l'alcool absolu; puis étendre d'eau la liqueur et reprendre une dernière fois par l'alcool absolu, évaporer et dessécher à 120°; la substance ainsi obtenue est la mannitane. 3° En chauffant la mannite avec l'acide chlorhydrique concentré ou avec un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool.

(M. BERTHELOT)

MANNIDE. $C^6H^{10}O^4$.

Le mannide a été obtenu en faisant réagir, entre 200° et 250°, dans des tubes scellés, l'acide butyrique sur la mannite. Il se trouvait au fond des tubes une grande quantité de mannite cristallisée, imprégnée d'une substance liquide. Ces deux derniers produits évaporés, repris par l'alcool absolu, évaporés de nouveau, ont laissé un résidu qui, épuisé par l'éther et traité par l'alcool, a fourni le mannide.

Le mannide se présente sous la forme d'un liquide visqueux, doué d'un goût sucré, puis amer. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool absolu. Ce corps est neutre; chauffé à 140°, il émet une vapeur très-visible. Il paraît même se volatiliser à 100°. Il est très-déliquescent; exposé pendant douze heures à l'air libre, il absorbe plus de 40 pour 100 de son poids d'eau. Cette absorption peut, dans une atmosphère saturée d'humidité, s'élever en quatre jours jusqu'à 80 pour 100. Toutefois, lorsque le mannide est abandonné à l'air pendant quelques semaines, le poids de l'eau qu'il a absorbée diminue peu à peu, et il se forme en même temps des cristaux de mannite. Le mannide, traité à 100° par la baryte, fournit une petite quantité de mannite sans éprouver rien d'analogue à une saponification, ce qui prouve bien que le mannide n'est pas une combinaison d'acide butyrique et de mannite.

Le mannide, chauffé à 200° avec l'acide benzoïque, produit un com-

posé neutre, soluble dans l'éther et analogue ou identique au composé de mannite et d'acide benzoïque. Le mannide, maintenu à 100° pendant quelques heures en contact avec l'acide sulfurique concentré, forme une combinaison dont le sel de baryte est soluble dans l'eau et incristallisable. (M. BERTHELOT.)

ACIDE MANNITIQUE. $C^{12}H^{10}O^{12}, 2HO.$

Lorsqu'on humecte du noir de platine avec une solution aqueuse concentrée de mannite : il se manifeste un vif dégagement de chaleur, il se dégage des bulles de gaz et il s'élève au-dessus du mélange un brouillard blanc acide qui répand une odeur de caramel. Les mêmes phénomènes se manifestent lorsque, après avoir broyé 1 partie de mannite sèche avec 2 parties de noir de platine, on ajoute de l'eau et l'on expose le tout à l'action d'une température de 30° à 40°, qu'il importe de ne pas dépasser. Il se dégage une petite quantité d'acides volatils, et la masse prend bientôt une réaction franchement acide.

Si l'expérience est continuée jusqu'à ce que la mannite ait entièrement disparu (ce qui a lieu seulement au bout de trois semaines pour une expérience faite sur environ 20 à 30 grammes de mannite), on obtient un liquide incolore, ou tout au plus légèrement coloré en jaune, qui renferme, comme produits principaux, un acide particulier, l'*acide mannitique* et un sucre fermentescible.

L'acide mannitique peut être isolé en précipitant par le sous-acétate de plomb la liqueur aqueuse qui le tient en dissolution et en décomposant le précipité par l'hydrogène sulfuré. La solution aqueuse de l'acide mannitique ainsi préparé possède, à l'état de concentration, une saveur acide forte et franche. Elle décompose les carbonates avec effervescence et dissout à la température ordinaire le fer et le zinc avec dégagement d'hydrogène. Elle est précipitée incomplètement par l'acétate neutre de plomb et complètement par le sous-acétate de plomb. L'eau de chaux et l'eau de baryte n'y forment pas de précipité en la neutralisant. Mais un excès d'eau de baryte la précipite. Les sels de cuivre additionnés d'ammoniaque y forment un précipité vert, les sels de protoxyde de mercure et l'ammoniaque un précipité blanc qui devient peu à peu gris.

La solution d'acide mannitique réduit à chaud l'azotate d'argent et précipite de l'oxyde cuivreux des solutions alcalines d'oxyde cuivrique.

En évaporant la solution d'acide mannitique, on obtient cet acide sous la forme d'une masse gommeuse, hygroscopique.

L'acide mannitique se dissout dans l'eau et dans l'alcool en toutes proportions. Il est peu soluble dans l'éther. Chauffé dans l'air sec, il commence déjà à se décomposer à 80°, en se colorant en jaune, en brun et finalement en noir. Chauffé sur une lame de platine, il se boursoufle, prend feu et brûle avec une flamme éclairante en répandant l'odeur du sucre brûlé et en laissant pour résidu un charbon léger et brillant.

Les mannitates sont presque tous solubles dans l'eau et incristallisables. Les mannitates de plomb et d'argent seuls sont peu solubles.

Le *mannitate neutre d'argent* est produit en précipitant une solution concentrée de mannitate de chaux par une solution sirupeuse d'azotate d'argent. Il est floconneux.

Le *mannitate de chaux* a été obtenu en faisant digérer à une douce chaleur l'acide mannitique avec du carbonate de chaux et en précipitant par l'alcool la solution aqueuse.

Le *mannitate neutre de plomb* est préparé en faisant bouillir une solution d'acide mannitique avec de l'oxyde de plomb et en filtrant la liqueur. Le sel de plomb s'est séparé par le refroidissement sous forme d'un précipité grenu et cristallin. Mais la plus grande partie est restée sur le filtre sous forme d'une masse résineuse.

COMBINAISONS DE LA MANNITE AVEC LES ACIDES.

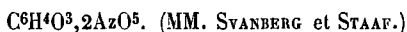
Mannite chlorhydrique. $C^6H^5ClO^3$. — La mannite chlorhydrique est une substance neutre, solide, blanche, très-bien cristallisée. Elle offre sous le microscope un aspect semblable à celui de la mannite elle-même. Elle est soluble dans l'éther. Son goût est amer et son odeur, nulle à froid, devient aromatique par la chaleur.

La mannite chlorhydrique, chauffée sur une lame de platine, se volatilise sans résidu et sans décomposition sensible. Sa vapeur brûle avec une flamme bordée de vert en formant une grande quantité d'acide chlorhydrique. La mannite chlorhydrique fondue cristallise lentement et reprend peu à peu son aspect ordinaire. Sa dissolution alcoolique ne précipite pas l'azotate d'argent. La chaux la saponifie avec régénération d'acide chlorhydrique et d'une substance analogue ou identique avec la mannitane.

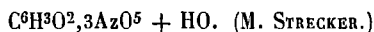
La mannite chlorhydrique se prépare en chauffant à 100°, pendant cinquante à soixante heures, la mannite avec dix ou quinze fois son poids d'acide chlorhydrique concentré. L'opération doit se faire dans des ballons de verre scellés à la lampe. Quand elle est terminée, on ouvre les ballons, on sature l'acide chlorhydrique par du carbonate de potasse, et l'on agite la liqueur avec l'éther. La liqueur étherée, soumise à l'évaporation, donne un sirop incolore qui, abandonné dans le vide pendant quelques semaines, laisse déposer des cristaux de mannite chlorhydrique. Il est nécessaire, pour avoir cette substance pure, de la soumettre à plusieurs cristallisations dans l'éther. (M. BERTHELOT.)

Mannites nitriques. — L'acide azotique fumant convertit la mannite en une substance explosive, analogue aux matières pyroxyliques produites dans les mêmes circonstances par la cellulose, l'amidon, les sucres et les gommés.

Il existe plusieurs combinaisons de mannite et d'acide azotique ; deux surtout paraissent bien définies : la *mannite d'initrique*,



et la *mannite trinitrique*,



La mannite trinitrique cristallise dans l'alcool en fines aiguilles d'un éclat soyeux. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid et très-soluble dans l'éther bouillant ; la mannite trinitrique, chauffée avec soin dans un tube de verre, fond en dégageant quelques vapeurs rutilantes, et se prend par le refroidissement en une masse cristalline. Si on la chauffe brusquement, elle se décompose avec une légère explosion.

La mannite trinitrique détone violemment par le choc ; on a proposé de l'employer pour fabriquer des capsules fulminantes ; mais, jusqu'à présent du moins, cette application n'a présenté aucun avantage.

L'acide sulfurique dilué ne réagit pas sur la mannite trinitrique ; l'acide sulfurique concentré la dissout sans dégager de gaz.

La potasse en dissolution étendue, n'exerce aucune action sur la mannite trinitrique ; les dissolutions concentrées de potasse dissolvent la mannite trinitrique en se colorant en brun. Il paraît se former, dans ce cas, un alcali particulier. (M. REINSCH.)

La mannite trinitrique se décompose au contact d'une dissolution concentrée de sulphydrate d'ammoniaque et régénère de la mannite (M. DESSAIGNES). La même réaction est produite avec l'acétate de protoxyde de fer. (M. BÉCHAMP.)

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution alcoolique de mannite trinitrique avec de la tournure de fer bien décapée, ce métal s'oxyde, met en liberté des produits gazeux, et la liqueur ne contient plus que des sels ammoniacaux.

La mannite trinitrique se prépare de la manière suivante. On triture dans un mortier 1 partie de mannite avec une petite quantité d'acide azotique fumant. Lorsque ce mélange est devenu liquide, on y ajoute un peu d'acide sulfurique, et l'on continue ces additions alternatives d'acide sulfurique et d'acide azotique jusqu'à ce qu'on ait employé $10 \frac{1}{2}$ parties d'acide sulfurique et $4 \frac{1}{2}$ parties d'acide azotique. On obtient ainsi une masse sirupeuse que l'on met à égoutter sur un entonnoir fermé avec du verre grossièrement concassé. Ce produit est lavé avec de l'eau froide, puis exprimé entre des doubles de papier à filtrer. On le dissout ensuite dans l'alcool bouillant qui, par le refroidissement, le dépose sous la forme d'aiguilles brillantes.

Acide sulfomannitique. $C^6H^5O^4, (SO^3)^2, HO$. — L'acide sulfomannitique s'obtient en mélangeant à froid la mannite avec l'acide sulfurique : le

mélange est délayé dans l'eau, neutralisé par la craie et filtré; on ajoute à la liqueur un peu d'acétate de baryte, puis on la précipite par l'acétate de plomb tribasique : le précipité est du sulfomannitate de plomb.

(M. FAVRE.)

On a obtenu un acide sulfomannitique ayant pour formule $C^{12}H^{14}O^9$, $6SO^3, 3HO$, et présentant une composition tout à fait distincte de celle du précédent, en traitant la mannite par l'acide sulfurique, délayant dans l'eau, saturant par le carbonate de plomb ou de baryte et précipitant par l'alcool.

Tous les sels formés par cet acide sulfomannitique s'altèrent facilement; une simple élévation de température les dédouble en sulfates et en mannite. Les sels suivants sont seuls connus.

(MM. KNOP et SCHNEDERMANN.)

Sulfomannitate de potasse. — Ce sel est gommeux et déliquescent. On le prépare en précipitant le sulfomannitate de plomb par le sulfate de potasse.

Sulfomannitate de soude. — Ce sel s'obtient comme le précédent.

Sulfomannitate d'ammoniaque. — Le sulfomannitate d'ammoniaque est très-altérable et soluble dans l'eau.

Sulfomannitate de baryte. — Le sulfomannitate de baryte est cristallin, soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Il se prépare en faisant réagir le carbonate de baryte sur le sulfomannitate de plomb.

Sulfomannitate de plomb. — Ce sel est amorphe, déliquescent, soluble dans l'eau et très-altérable.

Les *sulfomannitates de cuivre et d'argent* sont extrêmement altérables et solubles dans l'eau.

Acide manniphosphorique. — L'acide manniphosphorique est préparé en chauffant à 150° , pendant plusieurs heures, la mannite avec de l'acide phosphorique sirupeux. La masse est délayée dans l'eau : la liqueur saturée par la craie, filtrée et précipitée par l'alcool, abandonne un précipité gélatineux de *manniphosphate de chaux* soluble dans l'eau. Ce sel devient à la longue peu soluble dans l'eau. Il se décompose par l'action de la chaleur, et donne un résidu de charbon mélangé de phosphate de chaux.

Acide mannitartrique. $C^{30}H^{18}O^{35}$. — L'acide mannitartrique est obtenu en chauffant à 120° pendant cinq heures un mélange à poids égaux de mannite et d'acide tartrique. On obtient ainsi sous forme visqueuse de l'acide mannitartrique retenant de la mannite et de l'acide tartrique libres; mais on peut très-bien s'en servir pour préparer des mannitartrates de chaux et de magnésie. L'acide mannitartrique est tribasique.

Le *mannitartrate de chaux* est blanc et pulvérulent. L'eau le dissout aisément lorsqu'il a été récemment précipité par l'alcool; mais s'il a été desséché dans le vide, sa dissolution ne s'opère qu'avec beaucoup de

difficultés. L'alcool anhydre n'en dissout que des traces. Le mannitartrate de chaux chauffé sur une lame de platine se carbonise en développant une odeur de caramel et laisse comme résidu une cendre blanche. Ce sel, maintenu pendant soixante heures dans un ballon avec de la chaux, régénère de l'acide tartrique et de la mannite cristallisée mélangée avec un peu de mannitane. Pour préparer le mannitartrate de chaux, il suffit de délayer dans trois à quatre fois son volume d'eau froide l'acide mannitartrique impur, et d'ajouter peu à peu de la craie dans la liqueur jusqu'à ce que toute effervescence ait cessé. Le liquide filtré et parfaitement neutre est additionné de la moitié de son volume d'alcool ordinaire qui précipite le mannitartrate de chaux. Le sel, soumis à des lavages réitérés à l'eau alcoolisée, est purifié par des dissolutions dans l'eau et des précipitations par l'alcool : il est ensuite desséché dans le vide.

Le *mannitartrate de magnésie* se prépare comme le mannitartrate de chaux et présente les mêmes réactions que ce sel. Chauffé sur une lame de platine, il se décompose en dégageant une odeur de caramel et laisse une cendre légère formée par de la magnésie. Le mannitartrate de magnésie, maintenu à 100° avec de la chaux, régénère de l'acide tartrique, de la magnésie et de la mannitane. (M. BERTHELOT.)

Mannite acétique. $C^{10}H^8O^7$. — La mannite acétique est un liquide neutre, sirupeux, d'une amertume extrême, inodore à froid, mais développant par l'action de la chaleur une odeur vireuse rappelant celle des ombellifères. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther : ce dernier dissolvant l'enlève à l'eau. La mannite acétique, chauffée sur une lame de platine, se volatilise presque entièrement, sans décomposition. Chauffée dans un tube, elle se décompose et dégage une odeur de caramel. La mannite acétique régénère au contact de la baryte de l'acide acétique en produisant de la mannitane. La mannite acétique, dissoute dans un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique, se décompose au bout de quelques jours en donnant de l'éther acétique et de la mannitane.

La mannite acétique est obtenue en chauffant entre 200° et 220°, pendant quinze à vingt heures, dans des tubes fermés à la lampe, de la mannite et de l'acide acétique cristallisable.

Au bout de ce temps, les tubes sont ouverts : aucun gaz ne s'est développé ; la liqueur est versée dans une éprouvette avec du carbonate de soude. La saturation étant achevée, on ajoute un morceau de potasse caustique et l'on agite le liquide avec de l'éther. La solution éthérée, filtrée sur du noir et soumise à l'évaporation, abandonne la mannite acétique. (M. BERTHELOT.)

Mannites butyriques. — La mannite forme avec l'acide butyrique deux combinaisons : la mannite monobutyrique et la mannite dibutyrique.

La *mannite monobutyrique* se prépare en faisant réagir pendant dix heures l'acide butyrique sur la mannite.

La mannite monobutyrique ainsi obtenue est neutre, demi-liquide, très-visqueuse, mélangée de cristaux microscopiques dont la nature chimique paraît différer de celle du liquide ambiant.

La mannite butyrique, chauffée légèrement, se liquéfie entièrement et devient plus fluide. Elle est insoluble dans l'eau, un peu soluble dans le sulfure de carbone, très-soluble dans l'éther et dans l'alcool froid. L'addition d'un volume égal d'eau précipite cette dernière dissolution; mais si l'on fait bouillir, tout se redissout; si l'on ajoute encore 3 volumes d'eau, la liqueur ne s'éclaircit plus, même par la chaleur.

La mannite butyrique possède une saveur amère. Elle est inodore à froid, mais elle répand à chaud des vapeurs épaisses présentant une odeur analogue à celle de la butyrine.

La mannite monobutyrique, chauffée avec précaution sur une lame de platine, se volatilise en grande partie sous forme d'une vapeur épaisse, puis elle noircit, brûle avec une flamme blanche très-éclairante, et laisse un charbon combustible sans résidu sensible. Dans un tube, elle se carbonise en répandant une odeur analogue à celle de l'acide tartrique brûlé.

La mannite monobutyrique est décomposée lentement par la baryte ou par l'oxyde de plomb. Avec ce dernier corps, l'action est complète en quelques heures à 120°. On obtient ainsi de l'acide butyrique (uni à la base employée) et de la mannitane.

La mannite monobutyrique, abandonnée pendant quelques mois au contact d'une eau légèrement alcoolisée, acquiert une réaction acide peu prononcée. Bouillie avec de l'eau pendant quelques heures, elle s'acidifie sensiblement. Chauffée à 240° avec de l'eau, elle se décompose en grande partie et fournit de la mannitane.

La mannite monobutyrique, traitée à froid par un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique fumant, donne de l'éther butyrique et de la mannitane.

La *mannite dibutyrique* se prépare en faisant réagir entre 200° et 250° un excès d'acide butyrique sur la mannite monobutyrique.

On obtient un composé analogue en abandonnant pendant huit jours à la température ordinaire 10 grammes de mannite, 10 grammes d'acide butyrique et 10 grammes d'acide sulfurique.

La mannite dibutyrique ainsi obtenue est un liquide neutre, incolore, amer, assez fluide, soluble dans l'alcool, mais précipitable de cette dissolution par l'action de l'eau.

Mannite palmitique. — La mannite palmitique se prépare en faisant réagir à 120°, pendant quinze à vingt heures, l'acide palmitique sur la mannite.

La mannite palmitique est une substance neutre, solide, blanche,

semblable à la palmitine, d'une fusibilité analogue, soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau. Sa solution éthérée, abandonnée à l'évaporation spontanée, fournit des cristaux microscopiques analogues à ceux de la palmitine. La mannite palmitique fondue présente l'aspect de la cire.

Ce corps, chauffé sur une lame de platine, se volatilise presque entièrement; mais, vers la fin, il se carbonise et brûle sans résidu.

La mannite palmitique, chauffée avec de l'eau à 240° pendant quelques heures, régénère de l'acide palmitique et de la mannitane.

Mannites stéariques. — Deux combinaisons neutres de manuite et d'acide stéarique ont été obtenues : la mannite distéarique et la mannite tristéarique.

La *mannite distéarique* se prépare :

1° En chauffant la mannite avec l'acide stéarique entre 200° et 250° pendant quinze à vingt heures.

2° En chauffant de même avec l'acide stéarique la mannitane (obtenue par la décomposition de la mannite benzoïque).

La mannite distéarique est une substance neutre, solide, blanche, semblable à la stéarine, d'une fusibilité analogue, soluble dans le sulfure de carbone, peu soluble dans l'éther froid, insoluble dans l'eau. Sa solution éthérée dépose par le refroidissement des cristaux microscopiques analogues à ceux de la stéarine : fondue, elle ressemble à de la cire.

La mannite distéarique se décompose par l'action de la baryte à 100°, en acide stéarique et en mannitane.

La mannite distéarique, chauffée sur une lame de platine, émet des vapeurs abondantes dont l'odeur devient vers la fin analogue à celle du caramel; en même temps elle se carbonise et brûle sans résidu.

L'oxyde de plomb et la baryte la décomposent à 100° en la transformant en acide stéarique et en mannitane.

La mannite distéarique, chauffée avec de l'eau à 240° pendant quelques heures, régénère de l'acide stéarique et de la mannitane.

La mannite distéarique, chauffée avec la mannite à 180° pendant huit à dix heures, n'a pas changé de nature.

La *mannite tristéarique* se prépare en faisant réagir entre 220° et 250°, pendant vingt à trente heures, la mannite distéarique sur un grand excès d'acide stéarique.

La mannite tristéarique est un corps neutre tout semblable à la tristéarine.

Mannite oléique. — La mannite oléique se prépare comme la mannite palmitique.

La mannite oléique est une substance neutre, presque incolore; semblable à la cire des modeleurs, se ramollissant très-aisément par la chaleur, en prenant une consistance visqueuse; elle se distingue ainsi

de l'oléine. Si on la chauffe plus fortement, elle fond en un liquide jaunâtre. Sa dissolution, évaporée dans le vide, finit par l'abandonner sous forme d'une substance spongieuse, élastique et boursoufflée, semblable ou bien à l'huile de ricin soumise à la distillation, ou bien à la matière cérébrale dissoute dans l'éther et évaporée. La mannite oléique se dissout aisément dans l'éther.

Elle se décompose par l'action de la chaleur et fournit de l'acide oléique et de la mannitane.

Mannites benzoïques. — On a obtenu deux combinaisons neutres entre la mannite et l'acide benzoïque : la mannite monobenzoïque et la mannite tribenzoïque.

La *mannite monobenzoïque* se prépare en chauffant à 200°, pendant dix heures, la mannite avec l'acide benzoïque. Un mélange d'acide sulfurique, d'acide benzoïque et de mannite, légèrement chauffé, produit également quelques traces d'un composé benzoïque neutre.

La mannite monobenzoïque est une substance neutre, résineuse, presque solide, extrêmement visqueuse, se laissant étirer en longs filaments. Sa saveur, nulle d'abord, se développe peu à peu et devient âcre et aromatique. Ce corps est peu ou point soluble dans le sulfure de carbone, très-soluble dans l'éther et dans l'alcool absolu. On peut ajouter à cette dernière dissolution son volume d'eau, sans la précipiter ; 2 volumes d'eau déterminent à froid un trouble qui disparaît à chaud ; 3 à 4 volumes d'eau produisent un précipité permanent.

La mannite monobenzoïque, dissoute dans l'alcool aqueux, a été traitée, à 100°, par la baryte dans un ballon fermé à la lampe et s'est décomposée en acide benzoïque et en mannitane.

La mannite monobenzoïque, chauffée sur une lame de platine, développe une odeur analogue à celle des pommes brûlées, puis elle se carbonise et brûle sans résidu. Dans un tube, elle fournit du charbon et un sublimé cristallin qui paraît être de l'acide benzoïque.

Traitée à 100° par la baryte ou par l'oxyde de plomb, elle régénère de l'acide benzoïque et de la mannitane. Cette décomposition n'est complète qu'au bout d'un temps extrêmement long.

La mannite monobenzoïque, abandonnée pendant quelques mois au contact d'une eau légèrement alcoolisée, se liquéfie et devient légèrement acide, en développant l'odeur de l'éther benzoïque.

La mannite monobenzoïque, bouillie avec l'alcool, développe cette même odeur. Traitée à froid par un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique fumant, elle donne de l'éther benzoïque, de l'acide benzoïque et de la mannitane. La décomposition est rarement totale.

La mannite monobenzoïque, dans toutes ses réactions, se comporte comme une substance très-stable et très-difficile à dédoubler complètement.

La *mannite tribenzoïque* s'obtient en chauffant entre 200° et 250°, pen-

dant vingt heures, la mannite monobenzoïque avec une grande quantité d'acide benzoïque.

La mannite tribenzoïque ainsi obtenue est une substance neutre, solide, semblable à une résine. (M. BERTHELOT.)

ÉTHYLMANNITE. $C^{10}H^{10}O^5$.

L'éthylmannite a été obtenue en introduisant dans un tube de la mannite, de la potasse, un peu d'eau, puis de l'éther bromhydrique; le tube est fermé à la lampe et chauffé au bain-marie, pendant trente ou quarante heures. On ouvre alors le tube; on agite son contenu avec de l'éther et l'on évapore l'éther. La combinaison obtenue est séchée d'abord au bain-marie, puis dans le vide.

L'éthylmannite est un liquide incolore ou presque incolore, sirupeux, très-soluble dans l'éther, peu ou point soluble dans l'eau, mais soluble dans un mélange d'alcool et d'eau. Cette dernière dissolution est troublée par l'addition d'un excès d'eau. L'éthylmannite possède un goût amer peu prononcé.

L'éthylmannite, chauffée dans un tube, se carbonise: sur une lame de platine, elle se volatilise entièrement, sans laisser de charbon. Dans le vide, elle est assez volatile, même à froid, pour rougir à la longue l'acide sulfurique placé dans son voisinage.

L'éthylmannite, traitée avec précaution par un mélange de 1 volume d'acide sulfurique et de 2 volumes d'acide butyrique, produit de l'éther butyrique.

DULCITE. $C^{12}H^{14}O^{12}$.

C^{12}	900,00	39,56
H^{14} ..	175,00	7,69
O^{12}	1200,00	52,75
	<u>2275,00</u>		<u>100,00</u>

La dulcité ou dulcose se présente sous la forme de prismes brillants, incolores et inodores; sa saveur est légèrement sucrée. Elle fond à 180° et peut être sublimée en partie, dans les mêmes conditions que la mannite: lorsqu'elle a été fondue à cette température, elle se prend en une masse cristalline par le refroidissement. Elle résiste à une température de 250° ; mais si on la chauffe davantage, elle se décompose sans laisser de résidu. Elle est assez soluble dans l'eau, mais elle est presque insoluble dans l'alcool absolu. Elle se dépose aisément en cristaux dans une dissolution aqueuse saturée à chaud.

La dissolution aqueuse de dulcité n'exerce aucune action sur la lumière polarisée. Si on la soumet pendant longtemps à l'action du chlore, elle donne un acide particulier formant un sel neutre avec la baryte.

La dulcité ne produit aucun précipité dans les dissolutions d'acétate et de sous-acétate de plomb ; mais elle précipite les dissolutions d'acétate de plomb ammoniacal.

La dulcité peut se transformer en *dulcitane*, $C^{12}H^{12}O^{10}$, dans les mêmes conditions où la mannite se transforme en mannitane.

L'acide sulfurique concentré dissout la dulcité à la température ordinaire et forme une combinaison de même nature que l'acide sulfomannitique.

La dulcité se combine aussi avec l'acide azotique à la température ordinaire. Mais lorsqu'on traite la dulcité par l'acide azotique bouillant, elle est décomposée et transformée en acide mucique. Outre l'acide mucique, on retrouve, parmi les produits de l'action de l'acide azotique sur la dulcité, une certaine quantité d'acide paratartrique. (M. H. CARLET.)

Les acides sulfurique et chlorhydrique ne carbonisent point la dulcité à 100° .

La dulcité se combine à 100° avec 4 équivalent d'acide tartrique pour former un acide monobasique, l'*acide dulcitartrique*, $C^{20}H^{16}O^{20}$.

La dulcité se combine vers 200° avec les acides acétique, butyrique, stéarique, etc., etc.

Elle se combine aisément avec les bases puissantes : ses dissolutions dissolvent la chaux et la baryte en proportions considérables. La potasse et la baryte ne l'altèrent pas à 100° .

La baryte, en se combinant avec la dulcité, forme même un composé défini qui a pour formule : $(BaO)^2, C^{12}H^{14}O^{12}, 14HO$.

La dulcité est attaquée par l'hydrate de potasse à une haute température avec formation de butyrate, d'oxalate et avec dégagement d'hydrogène ; mais elle ne réduit point à 100° le tartrate cupro-potassique et n'opère pas sa réduction, même après avoir bouilli avec de l'acide sulfurique étendu.

La dulcité, abandonnée pendant quelques semaines à la température de 40° , avec de l'eau, de la craie et du fromage blanc, fournit de l'alcool, de l'acide lactique et de l'acide butyrique.

Dans les conditions de fermentation où la mannite donne naissance à un sucre proprement dit, la dulcité paraît fournir un composé de même nature. (MM. LAURENT, BERTHELOT.)

EXTRACTION. — La plante dont on retire la dulcité est encore inconnue. Elle a été rapportée de Madagascar en rognons de diverses formes, cristallisés intérieurement et recouverts de terre.

Pour en extraire la dulcité, on la traite par l'eau bouillante ; la liqueur, filtrée, dépose en se refroidissant de beaux cristaux de dulcité.

(M. LAURENT.)

DULCITANE. $C^{12}H^{12}O^{10}$.

La dulcitanane joué vis-à-vis des composés dulciftiques le même rôle que

la mannitane vis-à-vis des composés mannitiques. La dulcitanane ne diffère de la dulcité que par les éléments de l'eau. Elle s'obtient par les mêmes procédés que la mannitane :

1° En décomposant les combinaisons de la dulcité avec les acides par l'eau, par les acides ou par les alcalis ;

2° En chauffant pendant un certain temps la dulcité à une température d'environ 200°.

Elle peut être extraite et purifiée comme la mannitane.

La dulcitanane est une substance neutre, sirupeuse, à peine liquide, douée d'une saveur légèrement sucrée ; elle est insoluble dans l'éther, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, même absolu.

Elle se volatilise en proportion sensible à 120°.

La dulcitanane, traitée à 100° par la baryte, revient en partie à l'état de dulcité cristallisée. Elle éprouve la même transformation sous l'influence du temps, mais toujours d'une manière incomplète.

(M. BERTHELOT.)

COMBINAISONS DE LA DULCITE AVEC LES ACIDES.

Dulcité nitrrique. — La dulcité nitrrique se prépare comme la mannite nitrrique, et jouit de propriétés analogues. Elle est cristallisée.

Acide dulcisulfurique. — L'acide dulcisulfurique se prépare comme l'acide mannisulfurique.

Acide dulcitartrique. — L'acide dulcitartrique se prépare et se purifie comme l'acide mannitartrique. Il est monobasique.

Son sel de chaux jouit de propriétés analogues au mannitartrate de chaux séché à 100° : il répond à la formule $C^{14}H^{10}O^{14}, CaO, 4HO$.

Dulcité butyrique. — La dulcité butyrique s'obtient en chauffant la dulcité avec l'acide butyrique à 200° pendant quelques heures.

La dulcité butyrique est un liquide neutre, oléagineux, peu fluide, incolore, inodore, doué d'un goût amer et butyreux ; elle est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'éther et dans l'alcool absolu.

L'action que la chaleur exerce sur ce corps est pareille à celle qu'éprouve la mannite butyrique de la part du même agent. Les réactifs agissent sur la dulcité butyrique de la même manière que sur la mannite butyrique.

L'alcool, mêlé d'acide chlorhydrique, décompose la dulcité butyrique avec formation d'éther butyrique et de dulcitanane.

Dulcités stéariques. — On connaît deux combinaisons de dulcité et d'acide stéarique : la dulcité monostéarique et la dulcité distéarique.

La *dulcité monostéarique* résulte de l'action de la dulcité sur l'acide stéarique vers 200°.

La dulcité monostéarique est un composé neutre, solide, blanc, tout à fait semblable à la monostéarine par son aspect et par les actions qu'il éprouve de la part de la chaleur et des dissolvants. Elle est également cristallisable.

La *dulcité distéarique* a été obtenue en chauffant la dulcité vers 220°, en présence d'un grand excès d'acide stéarique. Elle est neutre, et ses propriétés physiques et chimiques sont semblables à celles des stéarines.

Dulcité benzoïque. — La dulcité benzoïque s'obtient comme la mannite benzoïque.

La dulcité benzoïque est neutre, résineuse, semblable à la térébenthine. Elle est insoluble dans l'eau, fort soluble dans l'éther.

Cette substance, traitée par l'alcool mêlé d'acide chlorhydrique, produit de l'éther benzoïque.

Elle se décompose par l'action de la chaux éteinte en benzoate de chaux et en dulcitané, mélangée de dulcité. (M. BERTHELOT.)

MÉLAMPYRITE. C¹²H¹⁵O¹³.

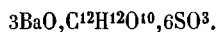
Les feuilles de plusieurs plantes de la famille des Scrophulariées, et particulièrement celles du mélampyre des bois (*Melampyrum nemorosum*), de la cocrète à grandes fleurs (*Rhinanthus crista-galli*), et de la scrophulaire noueuse (*Scrophularia nodosa*), contiennent une matière sucrée particulière, qui a été appelée *mélampyrite*, et qui présente une certaine ressemblance avec la dulcité. (MM. HÜNEFELD, EICHLER.)

La mélampyrite est très-soluble dans l'eau bouillante : elle se dépose de cette dissolution sous la forme de prismes rhomboïdaux, transparents, inodores : elle présente une saveur sucrée très-peu prononcée. La mélampyrite fond à 186° en un liquide incolore qui cristallise de nouveau par le refroidissement : elle se détruit vers 300°.

La mélampyrite est sans action sur la lumière polarisée.

La mélampyrite ne réduit ni les sels de cuivre, ni ceux de mercure : elle n'est pas attaquée par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse. L'acétate de plomb ammoniacal et le sulfate de cuivre ammoniacal la précipitent.

Les acides azotique et sulfurique se combinent à la température ordinaire avec la mélampyrite : l'acide sulfurique forme ainsi un acide copulé dont le sel de baryte, très-soluble dans l'eau, a pour formule :



Les acides étendus n'altèrent pas la mélampyrite même à la température de l'ébullition. L'acide azotique ne la décompose qu'à l'ébullition, en donnant naissance à de l'acide mucique et à de l'acide oxalique.

La mélampyrite forme avec les oxydes métalliques des combinaisons analogues aux combinaisons de la baryte et du sucre de canne. Le *mélampyrite de baryte* forme des prismes hexagonaux, solubles dans l'eau et correspondant à la formule $(\text{BaO})^2, \text{C}^{12}\text{H}^{15}\text{O}^{13}, 14\text{HO}$.

Le *mélampyrite de plomb* a pour formule $\text{C}^{12}\text{H}^{15}\text{O}^{13}, 6\text{PbO}$, et le *mélampyrite de cuivre* $\text{C}^{12}\text{H}^{15}\text{O}^{13}, 6\text{CuO}$.

PRÉPARATION. — La mélampyrite peut être obtenue en faisant une décoction de feuilles de l'une des scrophulariées que nous avons indiquées : la décoction, soumise à l'ébullition avec un lait de chaux, doit être filtrée et additionnée d'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'elle présente une réaction acide : il se dépose bientôt des cristaux de mélampyrite qui peuvent être purifiés par de nouvelles cristallisations.

PINITE. $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}^{10}$.

C^{12}	900,00	43,90
H^{12}	150,00	7,31
O^{10}	1000,00	48,79
	<u>2050,00</u>		<u>100,00</u>

PROPRIÉTÉS. — La pinite est isomère de la mannitane et de la dulcitate : sa composition ne diffère donc de celle de la dulcitate et de la mannite que par les éléments de l'eau.

La pinite est neutre, incolore : elle cristallise sous forme de mamelons formés de cristaux courts, mal définis, terminés par des pyramides surbaissées. Elle possède une saveur franchement sucrée et presque aussi prononcée que celle du sucre candi. Sa densité est égale à 1,52. La pinite est très-soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool à 86°, même bouillant, et complètement insoluble dans l'alcool anhydre et le chloroforme.

La pinite est dextrogyre : son pouvoir rotatoire, rapporté à la teinte de passage, est égal à $+ 58^{\circ},6$. L'acide chlorhydrique ne la modifie pas à 100°, du moins dans l'espace de dix minutes.

La pinite peut être chauffée jusqu'à 150° sans changer de poids, sans fondre et sans se colorer sensiblement. Elle ne distille pas, lorsqu'elle est chauffée avec précaution dans le vide, à la température à laquelle le mercure entre en ébullition ; mais il s'élève à la surface de la pinite en fusion des vapeurs blanches qui se condensent aussitôt. Cette opération altère à peine la pinite qui peut ensuite cristalliser de nouveau avec ses caractères essentiels. La pinite, chauffée à l'air libre, fond, bout, dégage un liquide aqueux et empyreumatique, et se change en une matière noire et insoluble. Lorsque la pinite n'est pas soumise à une température supérieure à 250°, la plus grande partie de cette substance résiste à la décomposition, se dissout dans l'eau et cristallise de nouveau : la pinite, exposée

à une température plus élevée, se décompose en dégageant une odeur de caramel. Si l'opération est faite dans un tube, il se produit une substance volatile de nature goudronneuse. La pinite, chauffée sur une lame de platine, se carbonise et brûle sans résidu.

La pinite ne réduit pas le tartrate double de cuivre et de potasse.

L'acétate neutre de plomb n'exerce aucune action sur les dissolutions de pinite ; mais l'acétate de plomb ammoniacal y détermine la précipitation d'un composé défini qui a pour formule $C^6H^6O^5, 2PbO$.

La pinite réduit à chaud l'azotate d'argent ammoniacal. Elle n'agit pas sur le perchlorure de fer et n'empêche pas sa précipitation par l'ammoniaque.

La pinite est carbonisée partiellement ; au contact de l'iodure de phosphore ; en même temps il se produit une huile volatile très-réfringente dont l'odeur rappelle à la fois l'acétone, l'hydrure de salicyle et l'acide phénique.

L'acide chlorhydrique dissout la pinite et l'abandonne par l'évaporation sans qu'elle ait subi aucune altération. L'acide sulfurique étendu est sans action sur la pinite. L'acide sulfurique monohydraté la dissout et paraît former ainsi un acide copulé, donnant un sel calcaire, soluble, qui se décompose pendant l'évaporation de la liqueur. L'acide azotique réagit à chaud sur la pinite en formant des composés particuliers parmi lesquels paraissent se trouver des dérivés nitrés et de l'acide oxalique.

La pinite se combine avec trois équivalents d'acide tartrique pour former un acide tribasique, l'acide *pinitartrique* $C^{30}H^{18}O^{35}$.

Les acides stéarique et benzoïque, chauffés avec la pinite dans des tubes scellés entre 200° et 250°, forment des combinaisons neutres particulières.

La potasse, l'ammoniaque et la baryte n'altèrent la pinite ni à froid, ni à 100°. La chaux se dissout dans une dissolution aqueuse de pinite plus abondamment que dans l'eau pure. Un mélange de pinite et de potasse ou de chaux, fortement chauffé, se décompose en dégageant une vapeur âcre et épaisse dont l'odeur rappelle celle de l'acide tartrique brûlé.

EXTRACTION. — La pinite existe dans une matière sucrée particulière qui exsude du *Pinus Lambertiana*, arbre qui croit en Californie. Les indigènes mangent cette substance et l'obtiennent en pratiquant, à l'aide du feu, des cavités hémisphériques au pied de l'arbre.

Pour retirer la pinite de cette exsudation, il faut la traiter par l'eau tiède, filtrer sur le noir animal et abandonner à l'évaporation spontanée. Lorsque la liqueur est à l'état sirupeux, les cristaux de pinite s'y développent lentement, assemblés en mamelons demi-sphériques et radiés, très-durs, croquant sous la dent et adhérents aux cristallisoirs. Ces cristaux doivent être enlevés et desséchés sur du papier à filtre : on les fait encore cristalliser deux fois par évaporation spontanée de la dissolution

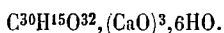
faite à froid. Chaque cristallisation exige plusieurs semaines : en effet, les cristaux de pinite ne se développent que par un repos prolongé, même dans une eau mère sirupeuse renfermant la substance pure. Ils présentent à cet égard la plus grande analogie avec le sucre de canne.

(M. BERTHELOT.)

COMBINAISONS DE LA PINITE AVEC LES ACIDES.

Acide pinitartrique. — L'acide pinitartrique s'obtient comme l'acide mannitartrique avec lequel il est isomère.

Le *Pinitartrate de chaux*, desséché à 100°, est représenté par la formule



Pinites stéariques. — Deux combinaisons de pinite et d'acide stéarique ont été obtenues : la pinite monostéarique et la pinite distéarique.

La *pinite monostéarique* se prépare en chauffant la pinite et l'acide stéarique pendant quelques heures, entre 200° et 250°, dans un tube scellé.

La pinite monostéarique est neutre, solide, incolore, tout à fait semblable à la stéarine et soluble dans les mêmes dissolvants.

La pinite monostéarique se décompose par l'action de la chaux en acide stéarique et en pinite.

La *pinite distéarique* s'obtient en chauffant vers 220° la pinite monostéarique avec une nouvelle proportion d'acide stéarique.

La pinite distéarique est neutre, solide, cirreuse, ressemblant aux stéarines et soluble dans les mêmes dissolvants.

Pinites benzoïques. — Deux combinaisons de pinite et d'acide benzoïque ont été préparées : la pinite monobenzoïque et la pinite dibenzoïque.

La *pinite monobenzoïque* s'obtient en chauffant la pinite et l'acide benzoïque, entre 200° et 250°, pendant quelques heures.

La pinite monobenzoïque est neutre, de consistance solide et résineuse, soluble dans l'alcool absolu et dans l'éther, insoluble dans l'eau.

Elle se décompose difficilement par l'action de l'alcool absolu et l'acide chlorhydrique, mais finit par se résoudre ainsi en éther benzoïque et en pinite.

La chaux la décompose à 100°, mais la décomposition n'est complète qu'au bout d'un temps très-long. Il se produit du benzoate de chaux et de la pinite.

La *pinite dibenzoïque* s'obtient en chauffant entre 200° et 250° la pinite monobenzoïque avec l'acide benzoïque.

La pinite dibenzoïque est neutre, de consistance solide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther.

QUERCITE. $C^{12}H^{12}O^{10}$.

C^{12}	900,00	43,90
H^{12}	150,00	7,31
O^{10}	1000,00	48,79
	<hr/>		<hr/>
	2050,00		100,00

La quercite, principe sucré contenu dans le gland de chêne, est isomérique avec la mannitane, avec la dulcitate et avec la pinite : mais elle se distingue aisément de ces trois substances par sa forme cristalline et par la valeur de son pouvoir rotatoire.

La quercite cristallise en beaux prismes rhomboïdaux obliques, inaltérables à l'air, durs et croquant sous la dent, légèrement sucrés, très-solubles dans l'eau et presque insolubles dans l'alcool absolu.

Cette substance fond à 235° et se sublime en partie à cette température. Elle peut être chauffée jusque vers 250° sans s'altérer sensiblement. Elle se détruit complètement à 300° .

Elle est dextrogyre, et son pouvoir rotatoire est égal à $+ 33^{\circ},5$ environ.

La quercite ne réduit le tartrate cupro-potassique, ni directement, ni après avoir bouilli avec les acides.

Les dissolutions aqueuses concentrées de quercite sont précipitées par l'acétate de plomb ammoniacal.

La quercite se combine avec les acides sulfurique et azotique même à la température ordinaire, et forme avec le premier un acide double dont le sel de chaux est incristallisable. Les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés ne la carbonisent point à froid. La quercite, triturée dans un mortier avec un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique, se convertit en une substance détonante, la *quercite nitrique*.

La quercite, oxydée au moyen de l'acide azotique, ne produit pas d'acide mucique, mais produit surtout de l'acide oxalique.

Les bases fortes n'altèrent pas la quercite, même à 100° ; mais elles finissent par la détruire à une température plus élevée. Les dissolutions de quercite dissolvent la chaux et surtout la baryte. Il existe une combinaison de baryte et de quercite qui a pour formule $BaO, C^{12}H^{12}O^{10}, 2HO$.

La quercite ne fermente pas au contact de la levûre de bière, et n'acquiert pas non plus cette propriété par l'action de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique étendus. (MM. DESSAIGNES, BERTHELOT.)

EXTRACTION. — La quercite est obtenue en épuisant par l'eau froide des glands de chêne concassés; la liqueur, abandonnée au repos, s'éclaircit en déposant de l'amidon. On la fait alors bouillir avec de la chaux pour précipiter le tannin et une matière azotée qui s'y trouvent

contenus. La liqueur filtrée est évaporée jusqu'à consistance sirupeuse. Il se forme, au bout de quelque temps, dans la masse de petits cristaux grenus de quercite qui doivent être purifiés par de nouvelles cristallisations. (BRACONNOT.)

COMBINAISONS DE LA QUERCITE AVEC LES ACIDES.

Quercite nitrique. — La quercite nitrique se prépare comme la mannite trinitrique. La quercite nitrique est incristallisable, résinoïde, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Elle détone facilement.

La quercite nitrique, traitée par le sulfhydrate d'ammoniaque, régénère la quercite.

Acide quercitartrique. — L'acide quercitartrique se prépare comme l'acide mannitartrique.

Quercite stéarique. — La quercite stéarique se prépare en chauffant la quercite avec l'acide stéarique, vers 200°, pendant quelques heures, dans un tube scellé.

La quercite stéarique est neutre, solide, incolore, d'un aspect cireux. Elle est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'éther.

La quercite stéarique se décompose par l'action de la baryte, et reproduit l'acide stéarique et la quercite.

Quercite benzoïque. — La quercite benzoïque a été obtenue en chauffant vers 200° la quercite avec l'acide benzoïque.

La quercite benzoïque est un corps neutre, solide, insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'éther.

La quercite benzoïque résiste très-longtemps à l'action des agents de décomposition, à la température de 100°. Cependant l'oxyde de plomb finit par résoudre la quercite benzoïque en acide benzoïque et en quercite. L'alcool, mêlé d'acide chlorhydrique, la décompose également avec production d'acide benzoïque.

ÉRYTHRITE. C⁸H¹⁰O⁸.

L'érythrite ou érythroglucine a été découverte par M. Stenhouse, qui l'a obtenue en faisant bouillir la picroérythrine avec un excès de chaux ou de baryte.

M. Lamy a trouvé plus récemment dans une plante de la famille des algues, le *Protococcus vulgaris*, une substance qu'il a désignée sous le nom de *phycite*, et dont il a reconnu ultérieurement l'identité avec l'érythrite.

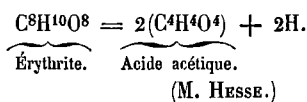
L'érythrite cristallise en prismes à base carrée, assez durs, faiblement sucrés, très-solubles dans l'eau, notablement solubles dans l'alcool bouillant, insolubles dans l'éther. La pesanteur spécifique de l'érythrite

est égale à 1,59. Sa saveur est sucrée. Sa solution aqueuse devient sirupeuse avant de cristalliser.

L'érythrite n'exerce aucune action sur la lumière polarisée.

L'érythrite fond à 120° sans perdre d'eau et résiste à une température de 250°. Une portion de l'érythrite se décompose vers 300°, en développant une odeur de sucre brûlé, tandis qu'une autre partie se volatilise. L'érythrite, chauffée sur une lame de platine, brûle avec une flamme bleue en dégageant une odeur de caramel.

L'ammoniaque, la potasse, le carbonate de potasse et le chlorure de chaux sont sans action sur l'érythrite à la température ordinaire : mais l'hydrate de potasse la décompose à une température de 220° : il se produit un vif dégagement de gaz hydrogène, et il reste, après la réaction, une masse fondue qui contient de l'acétate de potasse. Cette décomposition peut être représentée par l'équation suivante :



L'érythrite n'est attaquée ni par le brôme, ni par l'acide azotique froid. L'acide azotique bouillant transforme l'érythrite en acide oxalique ; mais il ne se produit pas en même temps de l'acide mucique. Un mélange d'acide sulfurique fumant et d'acide azotique concentré convertit l'érythrite en un dérivé nitré, l'*érythrite nitrique*, qui, mêlé avec du sable, détone par la percussion. L'érythrite se dissout à froid dans l'acide sulfurique : elle peut former avec cet acide une combinaison définie, l'*acide érythrisulfurique*. L'acide chlorhydrique fumant ne carbonise pas l'érythrite, même à 100°.

Les acides stéarique, benzoïque, et les autres acides analogues, se combinent avec l'érythrite entre 200° et 250°. L'acide tartrique s'y unit à 100°.

L'iode de phosphore attaque l'érythrite avec formation d'une huile étherée distincte de l'éther allyliodhydrique.

Les dissolutions aqueuses d'érythrite dissolvent la chaux en proportion notable : elles ne sont pas précipitées par l'acétate de plomb ammoniacal ; elles ne réduisent point le tartrate cupro-potassique, même après avoir bouilli avec des acides étendus.

(MM. STENHOUSE, LAMY, BERTHELOT.)

La dissolution aqueuse d'érythrite n'est pas modifiée par le sesquichlorure de fer.

(M. HESSE.)

PRÉPARATION. — La préparation de l'érythrite est très-simple. Après avoir épuisé le lichen par un lait de chaux, et avoir maintenu l'extrait en ébullition pendant quelques heures au contact de l'air, on le réduit par évaporation au tiers de son volume, puis on l'abandonne à lui-même.

Lorsqu'il est bien refroidi, on y fait passer un courant d'acide carbonique qui précipite la chaux ; on filtre et l'on évapore à une douce chaleur jusqu'à consistance sirupeuse. Le résidu est formé d'orcine, d'érythrite, d'une matière colorante et d'une résine particulière. En agitant ce mélange dans un flacon avec de l'éther, on dissout l'orcine, la substance colorante et la résine : l'érythrite reste à l'état insoluble.

L'érythrite, recueillie sur un filtre, est lavée avec de l'alcool froid, exprimée fortement et dissoute ensuite dans l'alcool bouillant, qui la laisse déposer en gros cristaux par le refroidissement. On achève de la purifier par des cristallisations répétées dans l'alcool. (M. STENHOUSE.)

L'érythrite peut être encore obtenue en faisant bouillir pendant quelques heures le *Protococcus vulgaris* avec de l'eau. Le liquide filtré et décoloré est évaporé jusqu'à consistance sirupeuse ; on traite le résidu de l'évaporation par l'alcool à 95° ou par le sous-acétate de plomb, pour précipiter les matières gommeuses : la partie liquide, abandonnée à une évaporation lente, laisse déposer des cristaux de la substance sucrée. (M. LAMY.)

COMBINAISONS DE L'ÉRYTHRITE AVEC LES ACIDES.

Érythrite nitrique. — L'érythrite nitrique s'obtient en dissolvant l'érythrite dans l'acide azotique fumant ; on ajoute à la liqueur un poids égal d'acide sulfurique : le tout se prend au bout d'une demi-heure en une bouillie cristalline. Cette bouillie est filtrée sur de l'amiante, lavée avec de l'eau froide, comprimée et soumise à une nouvelle cristallisation dans l'alcool.

L'érythrite nitrique affecte la forme de cristaux brillants et lamelleux, neutres, fusibles à 61°, susceptibles de détoner par le choc ou par l'influence de la chaleur. (M. STENHOUSE.)

Acide érythrisulfurique. — La dissolution d'une partie d'érythrite dans 20 à 30 parties d'acide sulfurique concentré prend une coloration noirâtre par l'action d'une température de 60° à 70°. La dissolution, étendue d'eau après son refroidissement et saturée par le carbonate de plomb, donne une liqueur qui, évaporée à une basse température, et finalement au-dessus de la chaux, laisse comme résidu de l'*érythrisulfate de plomb* à l'état amorphe.

L'érythrisulfate de plomb est soluble dans l'eau et présente une réaction acide. Il forme par la dessiccation une masse visqueuse, de couleur jaunâtre qui s'épaissit en une masse cristalline par une addition d'alcool. Ce sel se décompose par l'action d'une température peu élevée.

(M. HESSE.)

L'*érythrisulfate de baryte* est blanc, pulvérulent, hygroscopique, soluble dans l'eau. La dissolution présente une réaction neutre.

L'*érythrisulfate de chaux* est déliquescent comme le chlorure de cal-

cium. Il est soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. Sa dissolution aqueuse présente une réaction neutre et ne donne pas de précipité avec le sous-acétate de plomb. Il paraît pouvoir être chauffé pendant un peu de temps à 90° sans se décomposer; mais il fond à 105°; en même temps, il se sépare du sulfate de chaux et il se dégage 6 équivalents d'eau.

Acide érythritartrique. — L'acide érythritartrique se prépare en faisant agir à 100° l'acide tartrique sur l'érythrite. On le purifie comme l'acide mannitartrique.

Érythrite acétique. — L'érythrite acétique se produit en chauffant entre 200° et 250° un mélange d'acide acétique et d'érythrite.

L'érythrite acétique est un liquide neutre, fort soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Érythrites benzoïques. — On connaît deux combinaisons d'érythrite et d'acide benzoïque : l'érythrite dibenzoïque et l'érythrite hexabenzozoïque.

L'érythrite dibenzoïque s'obtient en chauffant l'érythrite avec de l'acide benzoïque entre 200° et 250°.

L'érythrite dibenzoïque est une substance neutre, inodore, douée d'une saveur faiblement amère et aromatique. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle présente, au moment de sa préparation, une consistance résineuse et elle est presque solide; mais elle se résout entièrement, au bout de quelques semaines, en une masse blanche, solide, formée de petits cristaux prismatiques.

L'érythrite dibenzoïque, traitée par l'alcool et l'acide chlorhydrique, produit de l'éther benzoïque, de l'acide benzoïque et de l'érythrite cristallisée.

L'érythrite hexabenzozoïque se forme lorsqu'on chauffe pendant quelques heures le précédent vers 200° avec dix ou quinze fois son poids d'acide benzoïque.

L'érythrite hexabenzozoïque est neutre, solide, inodore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther.

Érythrite distéarique. — L'érythrite distéarique se prépare en chauffant l'érythrite avec l'acide stéarique entre 200° et 250°, pendant quelques heures.

L'érythrite distéarique est neutre, solide, cireuse, incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther.

L'érythrite distéarique, saponifiée par la chaux, se résout en stéarate de chaux et en érythrite cristallisée. Le poids de cette dernière s'élève à près du quart du poids de la matière décomposée. (M. BERTHELOT.)

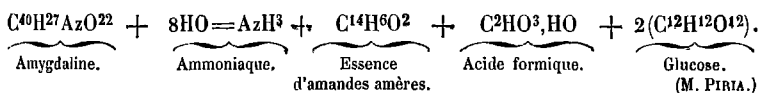
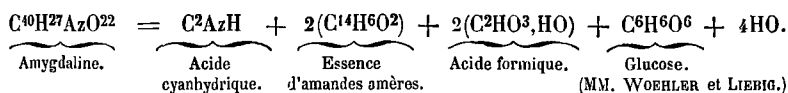
GLUCOSIDES.

Nous désignerons sous le nom de *glucosides* certains produits susceptibles de se dédoubler en glucose et en un ou plusieurs principes nouveaux, sous l'influence des ferments et par l'action des réactifs, tels que l'eau, les acides, les bases alcalines.

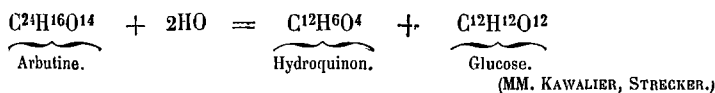
Le tableau suivant représente la composition des principaux glucosides.

Tableau des principaux glucosides.

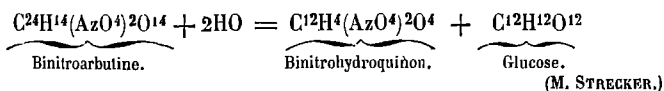
Amygdaline.



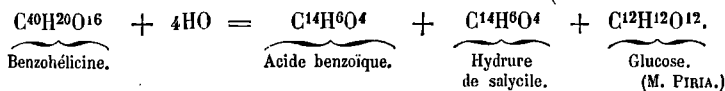
Arbutine.



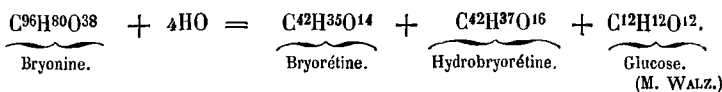
Binitroarbutine.



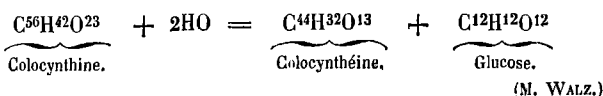
Benzohélicine.



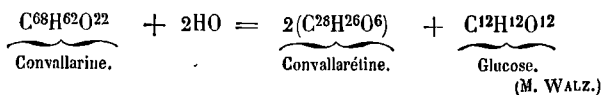
Bryonine.



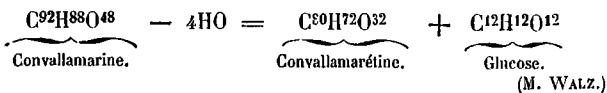
Colocynthine.



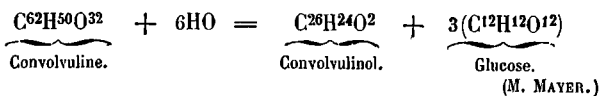
Convallarine.



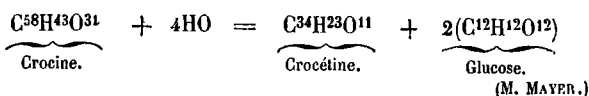
Convallamarine.



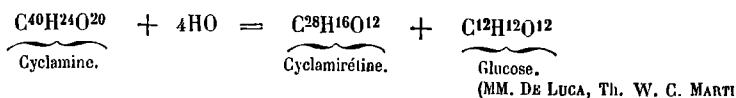
Convolvuline.



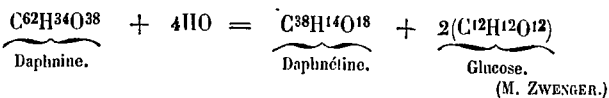
Crocine.



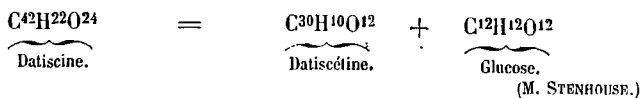
Cyclamine.



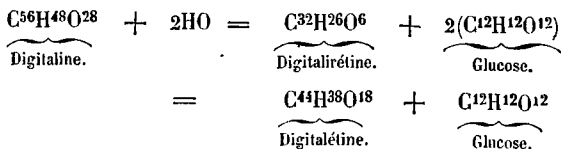
Daphnine.



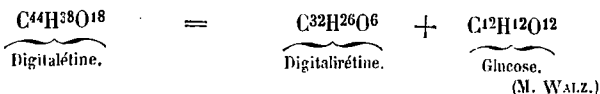
Datiscine.



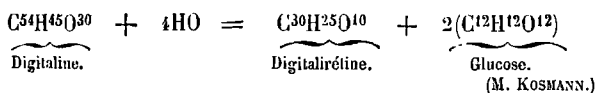
Digitaline.



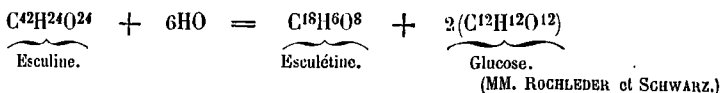
Digitalétine.



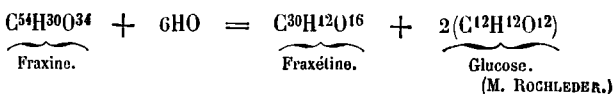
Digitaline.



Esculine.



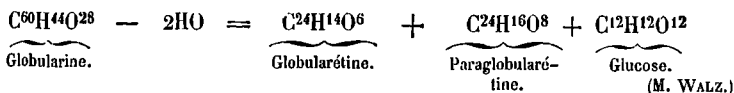
Fraxine.



Gaïacine.

Se dédouble en glucose et en gaïarétine.
(M. WALZ.)

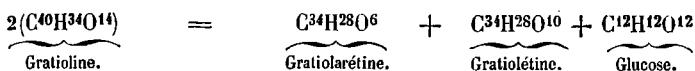
Globularine.



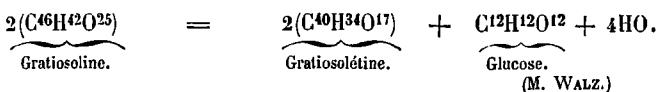
Glycyrrhizine.

Se dédouble en glycyrrhétine et en glucose.
(M. GORUP-BESANEZ.)

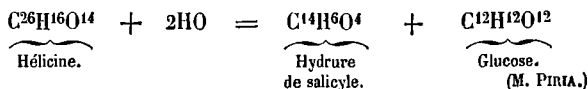
Gratioline.



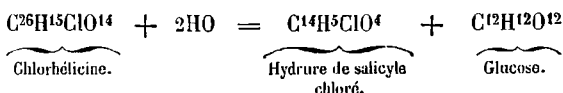
Gratiosoline.



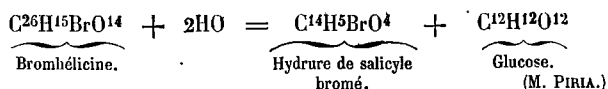
Hélicine.



Chlorhélicine.



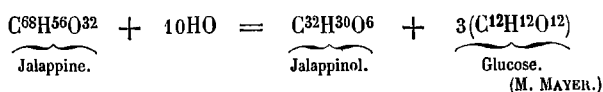
Bromhéliçine.



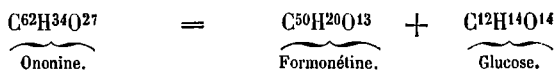
Héliçoidine.

Se dédouble en glucose, en saligénine et en hydrure de salicyle.
(M. PIRIA.)

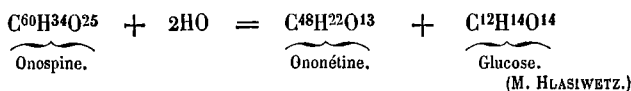
Jalappine.



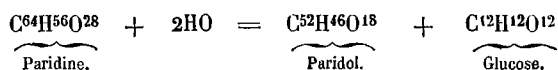
Ononine.



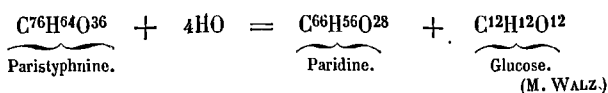
Onospine.



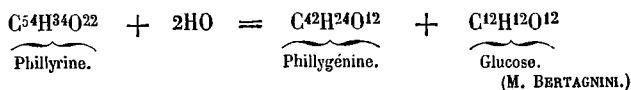
Paridine.



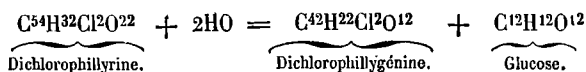
Paristyphnine.



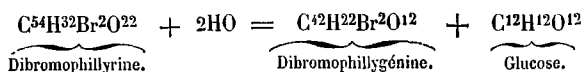
Phillyrine.



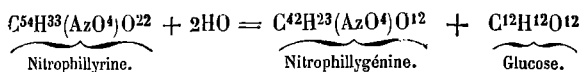
Dichlorophillyrine.



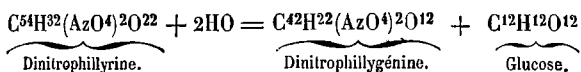
Dibromophillyrine.



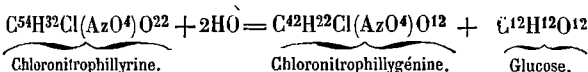
Nitrophillyrine.



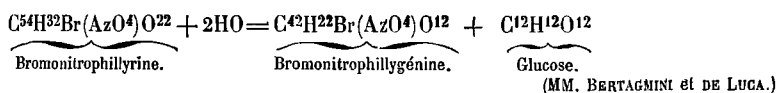
Dinitrophillyrine.



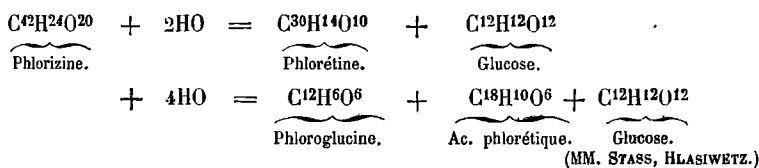
Chloronitrophillyrine.



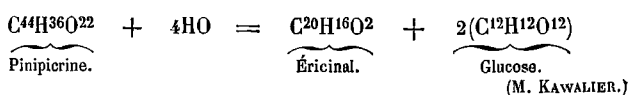
Bromonitrophillyrine.



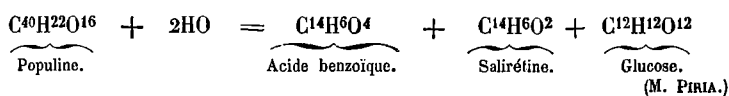
Phlorizine.



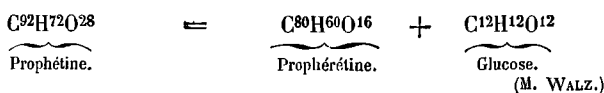
Pinipicrine.



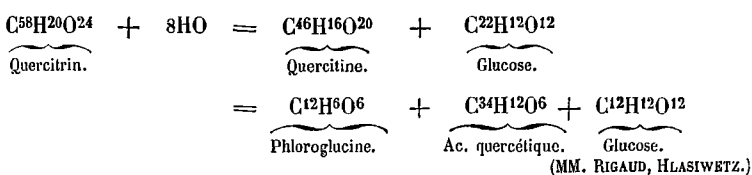
Populine.



Prophétine.



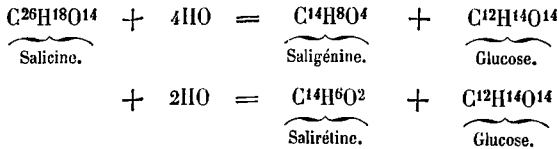
Quercitrin.



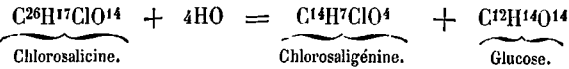
Rhamnine.



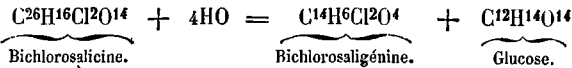
Salicine.



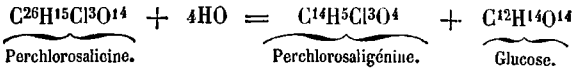
Chlorosalicine.



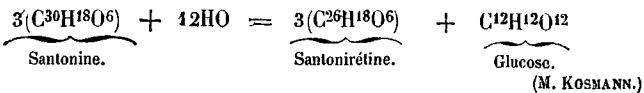
Bichlorosalicine.



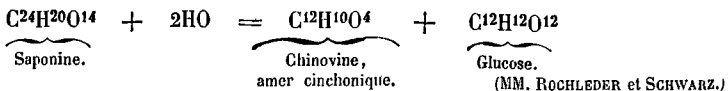
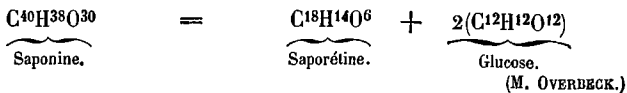
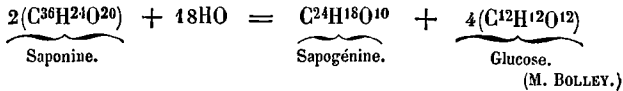
Perchlorosalicine.



Santonine.



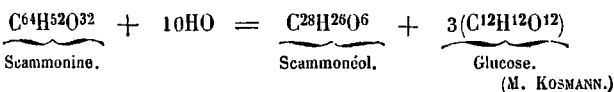
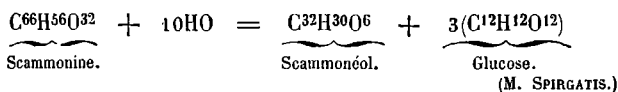
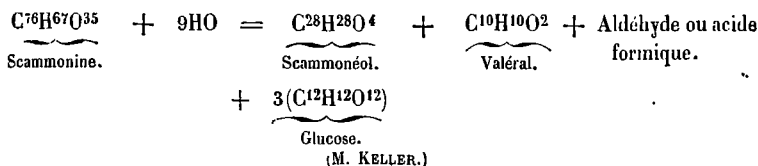
Saponine.



Se dédouble en glucose et en chinovine, qui se dédouble elle-même en mannitane et en glucose.

(M. HLASIWETZ.)

Scammonine.

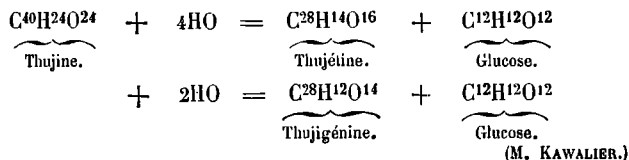


Solanine.

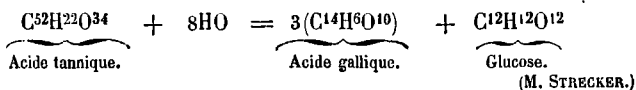
Se dédouble en glucose et en solanidine.

(MM. ZWENGER et KIND, O. GAELIN.)

Thujine.



Acide tannique.



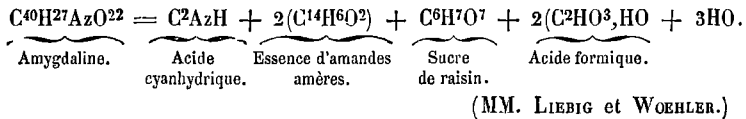
AMYGDALINE.

Cette substance a été découverte par MM. Robiquet et Boutron. Elle peut être préparée en écrasant les amandes dans un mortier, en les comprimant pour en extraire l'huile fixe, et en traitant ensuite le son ou le tourteau qui en résulte, par l'alcool bouillant à 94°. La dissolution alcoolique est évaporée et soumise à la fermentation, qui détruit le sucre; on évapore alors la liqueur et l'on fait cristalliser l'amygdaline dans l'alcool.

L'amygdaline cristallise en paillettes soyeuses; elle est peu soluble dans l'alcool froid, soluble au contraire dans l'alcool bouillant; elle se dissout facilement dans l'eau et retient une quantité d'eau d'hydratation qui est environ de 10,57 pour 100. L'amygdaline peut être obtenue à l'état anhydre par l'action d'une température de 120°. Lorsqu'elle se dépose de sa dissolution aqueuse, elle a pour formule C⁴⁰H²⁷AzO²²,6HO. En présence de l'acide sulfurique, elle devient C⁴⁰H²⁷AzO²²,2HO.

Les corps oxydants, tels que le bioxyde de manganèse, l'acide azotique et l'acide sulfurique, décomposent du reste aussi l'amygdaline en produisant de l'ammoniaque, de l'essence d'amandes amères, de l'acide benzoïque et de l'acide formique. Le permanganate de potasse forme, avec l'amygdaline, du benzoate et du cyanate de potasse.

La synaptase convertit l'amygdaline en essence d'amandes amères. Cette transformation peut être représentée par la formule suivante :



L'acide chlorhydrique fumant colore en jaune l'amygdaline. Il se dépose une grande quantité de matière noire et pulvérulente ; la solution retient du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'acide formobenzolique.

Les alcalis transforment l'amygdaline en un acide non azoté qui a été nommé *acide amygdalique*, et dégagent en outre de l'ammoniaque. L'acide amygdalique a pour formule $C^{40}H^{26}O^{24}$. Il forme une masse amorphe, incolore, transparente, très-soluble dans l'eau ; il tombe en deliquium par l'action de l'air humide. Il est transformé par les corps oxydants en essence d'amandes amères, acide formique et acide benzoïque. Les amygdalates sont très-solubles : ils ont été peu étudiés.

M. Wœhler a obtenu l'*ether amygdalique* en faisant tomber goutte à goutte dans du gaz chlorhydrique un mélange épais d'alcool et d'amygdaline.

ÉMULSINE. — SYNAPTASE.

La synaptase, que Robiquet a isolée le premier, est blanche ou d'un blanc jaunâtre, présentant l'aspect de la gomme ; elle est sans saveur, d'une odeur légère. L'alcool la précipite de sa dissolution aqueuse, mais sans lui ôter, comme à l'albumine, la propriété de se redissoudre dans l'eau. Elle est précipitée par le tannin, les eaux de chaux, de baryte et de strontiane ; elle se distingue surtout de l'albumine en ce qu'elle produit avec l'acide chlorhydrique concentré une dissolution incolore.

La synaptase, même après plusieurs dissolutions dans l'eau et plusieurs précipitations par l'alcool, laisse une cendre qui contient du phosphate de chaux. Dans l'état d'impureté où elle est connue, en faisant abstraction des matières inorganiques qu'elle retient, sa composition correspond à la formule suivante : $C^{20}H^{35}Az^2O^{32}$. (M. ORTLOFF.)

La synaptase cesse d'agir sur l'amygdaline lorsqu'elle a été coagulée par la chaleur ou par l'alcool.

Elle existe non-seulement dans les amandes amères, mais encore dans

les amandes douces ; aussi sent-on vivement une odeur bien nette d'acide prussique lorsqu'on frotte le blanc d'une amande douce avec de l'amygdaline. La synaptase ne contient pas de soufre, et, sous ce rapport, elle diffère de l'albumine, dans laquelle il en existe toujours une petite quantité. (M. ORTLOFF.)

Le suc gastrique modifie la synaptase et l'empêche d'agir sur l'amygdaline. Pour constater ce fait intéressant, M. Cl. Bernard a pris deux jeunes chiens à jeun, a fait la section des nerfs pneumogastriques sur l'un d'eux, a ingéré dans l'estomac de ces animaux une même dose de synaptase, et une demi-heure après il a administré de l'amygdaline. Le chien qui avait des pneumogastriques coupés, et chez lequel par conséquent la sécrétion du suc gastrique était arrêtée, est mort au bout de peu de temps avec tous les symptômes d'un empoisonnement par l'acide cyanhydrique, tandis que l'autre chien, chez lequel la sécrétion du suc gastrique avait continué, a vécu sans éprouver d'accidents sensibles.

ARBUTINE. $C^{24}H^{16}O^{14}$.

L'arbutine, découverte par Kawalier dans les feuilles de busserole (*Arctostaphylos uva ursi*), présente l'aspect d'aiguilles incolores groupées en faisceaux.

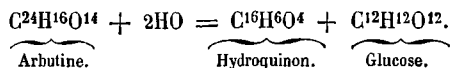
Cette substance possède une saveur amère : elle est très-soluble dans l'eau bouillante, moins soluble dans l'eau froide et dans l'alcool, presque insoluble dans l'éther.

La dissolution aqueuse d'arbutine ne précipite ni les sels de fer au maximum, ni l'acétate, ni le sous-acétate de plomb : elle donne avec le sulfate de cuivre et la potasse en excès une dissolution bleu foncé qui ne laisse pas précipiter de protoxyde de cuivre par l'ébullition.

L'arbutine cristallisée est représentée par la formule $C^{24}H^{16}O^{14}$. Elle perd un équivalent d'eau par la dessiccation à 100°, et devient alors $C^{24}H^{16}O^{14}$.

Lorsqu'on place pendant quelque temps dans un endroit chaud l'arbutine, après l'avoir additionnée d'émulsine provenant des amandes douces, elle brunît, et donne ensuite, par l'évaporation au bain-marie, un résidu brut dont on peut retirer de l'hydroquinon.

La production de l'hydroquinon est toujours accompagnée de la formation d'une quantité déterminée de glucose. Ce dédoublement est représenté par l'équation suivante :



L'arbutine se dédouble de la même manière lorsqu'on la fait bouillir avec de l'acide sulfurique étendu.

L'arbutine, soumise à l'action de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse, se transforme en quinon et en acide formique.

Si l'on fait passer du chlore dans une dissolution aqueuse d'arbutine, il se sépare au bout de quelque temps une substance cristallisée qui est un mélange de quinons monochloré, bichloré et trichloré.

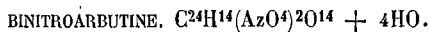
Le brôme se comporte de la même manière que le chlore à l'égard d'une dissolution aqueuse d'arbutine.

L'acide azotique, en réagissant sur l'arbutine, la transforme en un dérivé nitré, la *binitroarbutine*.

Les feuilles de busserole paraissent renfermer une substance qui détermine, comme l'émulsine, le dédoublement de l'arbutine en hydroquinon et en glucose. (MM. KAWALIER, STRECKER.)

PRÉPARATION. — Pour se procurer l'arbutine, il faut précipiter une infusion aqueuse de feuilles de busserole par l'acétate de plomb, faire passer un courant d'acide sulfhydrique gazeux dans la liqueur filtrée, enlever le sulfure de plomb qui s'est formé, et concentrer jusqu'à consistance sirupeuse. L'arbutine se dépose au bout de quelque temps en aiguilles jaunâtres qui doivent être soumises à de nouvelles cristallisations après les avoir décolorées par le charbon animal.

(M. KAWALIER.)



La binitroarbutine s'obtient en dissolvant l'arbutine dans l'acide azotique concentré. Cette dissolution, additionnée de plusieurs fois son volume d'alcool, laisse déposer à la longue la binitroarbutine sous forme d'aiguilles déliées, plus solubles dans l'eau que dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

La binitroarbutine, dissoute dans l'eau et soumise à l'ébullition en présence d'un peu d'acide sulfurique, se transforme en *binitrohydroquinon*, $C^{12}H^4(AzO^4)^2O^4 + 3HO$, qui se sépare en lamelles jaunes, brillantes, peu solubles dans l'eau froide, mais solubles dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther. L'éther enlève même le binitrohydroquinon à sa dissolution aqueuse. (M. STRECKER.)



La bryonine est une substance amère qui se trouve dans la racine de bryone (*Bryonia alba*).

La bryonine est amorphe, brune, rouge ou d'un brun jaunâtre, insoluble dans l'éther, soluble dans l'eau et l'alcool. Sa saveur est d'abord sucrée, mais elle devient bientôt styptique et amère. La bryonine, prise à haute dose, agit comme poison. L'acide sulfurique la dissout en prenant une coloration bleue qui passe bientôt au vert. Les alcalis ne lui

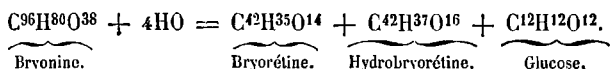
COLOCYNTHINE. — COLOCYNTHITINE. — COLOCYNTHÉINE. 149

font subir aucune altération. La dissolution aqueuse de la bryonine précipite l'acétate de plomb tribasique, l'azotate d'argent et l'azotate de protoxyde de mercure.

La bryonine, desséchée à 100°, a pour formule $C^{96}H^{80}O^{38}$.

Lorsqu'on la fait bouillir avec de l'acide sulfurique étendu, elle se dédouble en sucre, en *bryorétine* et en *hydrobryorétine*.

Ce dédoublement peut être représenté par l'équation suivante :



La bryorétine est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther.

L'hydrobryorétine est insoluble dans l'eau et dans l'éther, soluble dans l'alcool.

Outre la bryonine, le *Bryonia alba* contient une substance cristallisable, la *bryonitine*. (M. WALZ.)

COLOCYNTHINE. — COLOCYNTHITINE. — COLOCYNTHÉINE.

La colocynthine est un glucoside qui a été retiré de la coloquinte.

La colocynthine se prépare de la manière suivante. La coloquinte concassée est épuisée par l'alcool à 0,84; le produit, évaporé à siccité au bain-marie, est traité par l'eau qui lui cède une matière qui est précipitée par l'acétate neutre de plomb et dont la précipitation est achevée au moyen de l'acétate basique de plomb. Le liquide filtré est coloré en jaune; l'excès de plomb en est chassé au moyen d'un courant d'hydrogène sulfuré, et la liqueur est traitée par une dissolution de tannin: il se forme un précipité qui, bouilli dans son eau mère, prend une consistance résineuse. Ce précipité est lavé à grande eau, dissous dans l'alcool, traité par l'acétate de plomb pour précipiter le tannin, et mis en digestion sur du charbon animal. Le liquide jaune d'or, soumis à l'évaporation au bain-marie, donne une poudre jaune qui est purifiée au moyen de l'éther anhydre. Le résidu est de la *colocynthine* pure qui a pour formule $C^{56}H^{42}O^{23}$.

L'extrait alcoolique ne s'est pas entièrement dissous dans l'eau: le résidu contient de la *colocynthitine*. Comme la colocynthitine est soluble dans l'éther, elle peut être extraite au moyen de ce véhicule; décolorée par le charbon animal, la liqueur est évaporée jusqu'à siccité et le résidu est dissous dans l'alcool anhydre, qui abandonne peu à peu des prismes rhomboïdaux blancs de colocynthitine.

La graine contient une quantité de colocynthitine moindre que la partie charnue des fruits: la colocynthitine est alors remplacée par une huile fort amère qui cède son amertume à l'eau.

La colocynthitine pure constitue une poudre d'un blanc éclatant composée de prismes microscopiques. Elle est presque insoluble dans l'alcool froid, se dissout facilement dans l'alcool bouillant et s'en sépare

partiellement en cristaux. Le reste de la colocynthine retient l'alcool avec force, et conserve un état gélatineux dont la tendance à cristalliser ne se déclare qu'au bout de quelque temps.

La dissolution aqueuse de colocynthine se décompose presque instantanément en présence de l'acide sulfurique étendu; il se forme un précipité blanc qui se résinifie par l'ébullition. La décomposition n'est complète qu'après une ébullition prolongée; le produit de la décomposition, désigné sous le nom de *colocynthéine*, a pour formule $C^{44}H^{32}O^{13}$; il se produit en même temps du glucose. (M. WALZ.)

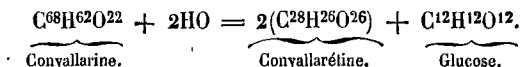
CONVALLARINE. — CONVALLAMARINE.

Le muguet (*Convallaria maialis*) contient deux principes particuliers appartenant à la classe des glucosides, la *convallarine* et la *convallamarine*, qui peuvent en être extraits en traitant par l'alcool d'une pesanteur spécifique de 0,84 la plante préalablement desséchée, en agitant la teinture verte avec de l'acétate de plomb, en précipitant de la liqueur filtrée le plomb au moyen de l'hydrogène sulfuré et en séparant l'alcool par volatilisation: le résidu, en se refroidissant, laisse déposer des cristaux de convallarine qui sont purifiés, au moyen de l'éther, de la résine et de la chlorophylle qui peuvent y adhérer. Les eaux mères sont traitées par l'eau qui détermine la séparation d'une masse résineuse contenant de la convallarine; la dissolution aqueuse est mise en digestion avec du charbon animal: ce dernier absorbe encore une certaine quantité de convallarine qui peut être extraite au moyen de l'alcool bouillant; on traite alors par l'acide tannique qui précipite la convallamarine.

La convallarine cristallise en prismes rectangulaires droits: elle est à peine soluble dans l'eau; mais lorsqu'elle est agitée avec l'eau, elle lui communique la propriété de mousser beaucoup et lui fait prendre une saveur âpre. La convallarine est soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

La convallarine, desséchée à 100° , a pour formule $C^{34}H^{31}O^{11}$: elle se dédouble par une ébullition prolongée avec les acides étendus, en glucose et en *convallarétine*, soluble dans l'éther.

Ce dédoublement peut être représenté par l'équation suivante:

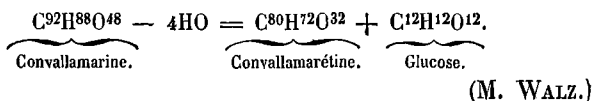


La convallamarine, séparée de sa combinaison avec le tannin, forme une poudre blanche, soluble dans l'eau et dans l'alcool, presque insoluble dans l'éther, présentant une saveur amère qui laisse ensuite un arrière-goût douceâtre particulier.

La convallamarine, desséchée à 100° , a pour formule $C^{46}H^{40}O^{24}$. Sa dissolution aqueuse, chauffée avec de l'acide sulfurique étendu, se

dédouble en glucose et en *convallamarétine* qui se sépare sous la forme de paillettes cristallines : ces paillettes se réunissent par l'ébullition en une masse résinoïde.

Le dédoublement de la convallamarine en convallamarétine et en glucose peut être représenté par l'équation suivante :



CONVOLVULINE. — JALAPPINE.

CONVOLVULINE.

La racine de jalap, employée depuis longtemps en médecine, est le rhizome du *Convolvulus Schiedanus*. La matière résinoïde particulière à laquelle elle doit son efficacité, a été étudiée successivement par un grand nombre de chimistes, et notamment par Cadet de Gassicourt, Trommsdorff, Gœbel, Buchner et Herberger, Kayser et Sandroek : elle peut être isolée en traitant les rhizomes par l'alcool et en évaporant la dissolution alcoolique. Cadet de Gassicourt avait déjà remarqué que cette substance, traitée par l'éther, abandonne à ce dissolvant une partie soluble, tandis qu'il reste un résidu insoluble. Ce résidu insoluble constitue une substance spéciale, la *convolvuline*.

La convolvuline, séchée à 100°, est friable et possède l'aspect de la gomme du Sénégal. Elle se ramollit à 141°, et fond à 150° en un liquide jaunâtre et transparent. Elle n'a ni odeur, ni saveur ; cependant elle paraît être le principe actif de la racine de jalap. Elle est très-peu soluble dans l'eau et se dissout dans l'alcool. La solution alcoolique, qui possède une faible réaction acide, est précipitée en flocons blancs par l'eau et par l'éther.

La convolvuline a pour formule $\text{C}^{62}\text{H}^{50}\text{O}^{32}$. Une dissolution de convolvuline dans l'alcool absolu se transforme, par l'action prolongée de l'acide convolvulique, en *convolvulinol* et en glucose.

Cette substance se dissout dans les alcalis, dans le carbonate de soude, dans l'acide acétique ; l'acide azotique la dissout en la décomposant ; l'acide sulfurique concentré la dissout, et la liqueur se colore en un rouge-amarante. L'eau, ajoutée à cette liqueur, en sépare un corps oléagineux, possédant une odeur agréable, et il reste du sucre en dissolution.

PRÉPARATION. — Cette substance est obtenue en traitant à plusieurs reprises, par l'alcool bouillant à 90°, la racine de jalap préalablement épuisée par l'eau bouillante. Les liqueurs alcooliques sont réunies et mélangées avec de petites quantités d'eau, jusqu'à ce qu'elles se troublent, puis elles sont décolorées par le charbon animal à la température

de l'ébullition. La solution filtrée, soumise à la distillation, laisse après l'évaporation un résidu jaune et friable. Cette résine est pulvérisée et mise en digestion quatre ou cinq fois avec de l'éther, dissoute dans une petite quantité d'alcool absolu et précipitée par l'éther. Elle n'est pure que lorsque ce dernier traitement a été répété trois fois. (M. MAYER.)

ACIDE CONVULVULIQUE.

La convolvuline, en se dissolvant dans les alcalis, se transforme en un véritable acide par l'absorption de 3 équivalents d'eau.

L'acide convolvulique ressemble beaucoup à la convolvuline ; mais il est plus hygroscopique. Il se ramollit un peu au delà de 100°, et fond entre 100° et 200°. Au-dessus de 120°, il se décompose. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool ; mais il ne se dissout pas dans l'éther. La solution aqueuse, très-acide, possédant une légère odeur de coing, n'est précipitée par aucun sel métallique, à l'exception du sous-acétate de plomb, qui forme un dépôt floconneux.

L'acide convolvulique a pour formule $C^{60}H^{52}O^{32}, 3HO$.

L'acide convolvulique forme avec la potasse, la baryte et la chaux, des *convolvulates de potasse, de baryte et de chaux*.

CONVOLVULINOL.

La dissolution de la convolvuline dans l'alcool absolu, saturée par l'acide chlorhydrique sec, prend une couleur foncée et laisse séparer par l'addition d'une quantité d'eau suffisante un liquide oléagineux, soluble dans l'éther. La dissolution étherée, lavée avec de l'eau jusqu'à ce que tout l'acide en soit séparé, abandonne par l'évaporation de l'éther un liquide oléagineux, le *convolvulinol*, d'une couleur foncée, d'une odeur agréable. Ce liquide se volatilise difficilement, mais complètement ; il brûle avec une flamme claire ; il n'est attaqué ni par l'acide sulfurique à la température ordinaire, ni par une dissolution bouillante de potasse.

Le convolvulinol a pour formule $C^{26}H^{24}O^6$. Il perd un équivalent d'eau lorsqu'on le combine avec les bases et qu'on le sépare de nouveau de ces combinaisons : il se transforme ainsi en *acide convolvulinolique*.

(M. KAYSER.)

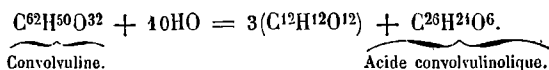
ACIDE CONVULVULINOLIQUE.

L'acide sulfurique étendu et bouillant transforme la convolvuline en sucre et en acide convolvulinolique. Cet acide, qui se dépose d'abord du sein de la liqueur en gouttes oléagineuses, se prend, au bout de douze heures, en une masse molle. Sa dissolution aqueuse, étendue et chaude, le laisse déposer, par le refroidissement, sous forme cristalline. Il se ramollit vers 25° et fond entre 40° et 45°. Sa saveur est âcre et amère. Il se dissout difficilement dans l'eau pure, plus facilement dans l'eau aci-

dulée et très-facilement dans l'alcool. L'éther le dissout en moins grande proportion. L'acide sulfurique concentré le colore d'abord en jaune, puis en rouge-amarante.

L'acide convolvulinolique, séché à 100°, a pour formule $C^{26}H^{24}O^6$. Il donne, avec la baryte, l'oxyde d'argent, l'oxyde de cuivre et l'oxyde de plomb, des *convolvulinolates de baryte, d'argent, de cuivre et de plomb*.

La réaction qui donne naissance à l'acide convolvulinolique, peut être représentée par l'équation suivante :



Ce dédoublement s'opère non-seulement sous l'influence des acides, mais même par l'action de l'émulsine.

ACIDE IPOMIQUE.

La réaction prolongée de l'acide azotique d'une densité de 1,30 sur l'acide convolvulinolique et sur un acide que nous étudierons plus loin sous le nom d'*acide jalappinalique*, fournit de l'acide oxalique et un acide incolore, cristallisable et non azoté, l'*acide ipomique*. Cet acide peut être isolé, en évaporant la liqueur acide et en traitant le résidu de la dessiccation par un peu d'eau qui dissout l'acide oxalique et laisse l'acide ipomique sous la forme d'une masse floconneuse et très-légère. Il peut être purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau.

L'acide ipomique est une matière blanche et légère qui apparaît sous le microscope avec la forme d'aiguilles très-fines. Il est sans odeur, d'une saveur piquante, et devient très-électrique par le frottement. L'acide ipomique, chauffé entre deux verres de montre, se sublime en aiguilles fines, courtes, disposées autour d'un point central; en même temps il reste un léger résidu de charbon. Sa saveur est un peu irritante. Il fond à 104° en un liquide incolore.

L'acide ipomique a pour formule $C^{10}H^9O^4$. Il est très-peu soluble dans l'eau froide; mais il est soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther. Il forme, avec la plupart des bases autres que les alcalis, des sels solubles dans l'eau. (M. MAYER.)

JALAPPINE.

La jalappine est un principe de la famille des glucosides qui a été trouvé dans le *Convolvulus orizabensis*.

La jalappine impure est brune, cassante, friable, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle peut être purifiée en la dissolvant dans l'alcool, en ajoutant de l'eau jusqu'à ce que la dissolution se trouble et en faisant bouillir à plusieurs reprises avec du charbon animal. On ajoute de l'eau et de l'acétate de plomb à la dissolution filtrée, aussi longtemps qu'il se forme un précipité. Ce précipité, brun verdâtre et emplastique, est peu

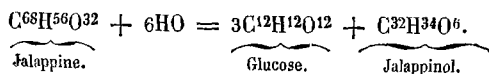
considérable. La liqueur filtrée est traitée par l'hydrogène sulfuré; on la chauffe avec le sulfure de plomb et l'on filtre de nouveau. La solution jaunâtre est soumise à la distillation, tant qu'il passe de l'alcool. La masse résinoïde précipitée est malaxée avec de l'eau chaude et dissoute dans l'éther pur. L'évaporation de la dissolution étherée fournit de la jalappine presque incolore, inodore et insipide.

La jalappine est incristallisable, transparente lorsqu'elle est en couches minces, complètement anhydre, et cassante même à 100°. Elle fond à 150° en un liquide jaunâtre et transparent. Elle est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'esprit de bois, la benzine et l'essence de térébenthine. Sa dissolution alcoolique rougit à peine la teinture de tournesol.

La composition de la jalappine peut être représentée par la formule $C^{68}H^{56}O^{32}$.

L'acide sulfurique concentré dissout la jalappine et se colore en rouge-amarante. Les acides minéraux étendus la dédoublent à chaud en jalappinol et en glucose.

Ce dédoublement peut être représenté par l'équation suivante :



ACIDE JALAPPIQUE.

Lorsqu'on fait bouillir la jalappine avec de l'eau de baryte, elle se dissout et se transforme en acide jalappique. L'acide jalappique est incristallisable, jaunâtre, translucide, brillant, friable et très-hygroscopique. Il fond à 120° : il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa solution aqueuse est fortement acide. Elle n'est pas précipitée par les sels métalliques neutres; mais le sous-acétate de plomb y produit un précipité.

L'acide jalappique chasse l'acide carbonique des carbonates alcalins.

Il est tribasique, et chacun des équivalents d'eau qu'il renferme peut être remplacé par 1 équivalent de base fixe. Sa composition est représentée par la formule $C^{68}H^{56}O^{32}, 3HO$.

JALAPPINOL.

La jalappine et l'acide jalappique sont dédoublés par les acides minéraux, étendus et bouillants, en glucose et en jalappinol.

Le jalappinol est blanc, cristallisé, d'apparence grasse et fusible : il est dur et cassant; il fond entre 62° et 62°,5, et se solidifie entre 59°,5 en une masse blanche, cristalline. Il se dissout dans l'alcool et dans l'éther et peut se déposer de ces dissolutions sous forme de cristaux.

Il a, pour formule $C^{32}H^{34}O^6$; mais il peut perdre 1 équivalent d'eau

lorsqu'on le combine avec les bases alcalines et qu'on le sépare de nouveau de ces combinaisons.

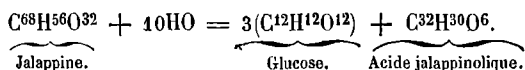
ACIDE JALAPPINOLIQUE.

La jalappine et l'acide jalappique, soumis à l'action de la potasse en fusion, donnent de l'acide oxalique et un acide particulier, l'*acide jalappinologique* : il se dégage en même temps de l'hydrogène.

L'acide jalappinologique se produit aussi lorsqu'on fait bouillir la solution alcoolique de jalappinol avec les alcalis, l'eau de baryte par exemple. Il possède l'apparence d'un acide gras : il fond entre 64° et 65°,5 et se solidifie à 61°,5 ou 62° en une masse blanche et cristalline. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther et se dépose de ces dissolutions à l'état cristallin. Il est plus léger que l'eau et fait sur le papier une tache grasse.

Il est monobasique et forme des sels cristallins avec la potasse, l'ammoniaque et la baryte. Sa composition est représentée par la formule $C^{32}H^{30}O^6$.

La réaction qui donne naissance à l'acide jalappinologique peut être représentée par l'équation suivante :



L'acide jalappinologique, traité par l'acide nitrique bouillant, est transformé en acide ipomique. La jalappine et l'acide jalappique donnent également de l'acide ipomique dans les mêmes circonstances.

(M. MAYER.)

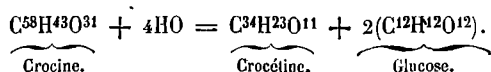
CROCINE. $C^{58}H^{43}O^{31}$.

Le *Gardenia grandiflora* contient un glucoside doué de propriétés tinctoriales, qui, suivant M. Rochleder, est identique avec le principe colorant que M. Quadrat a extrait du safran, et qui a été désigné sous le nom de *crocine*.

La crocine à l'état pulvérulent est d'un rouge vif; elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Les dissolutions possèdent la couleur d'une dissolution d'acide chromique : les sels de plomb y produisent un précipité de couleur rouge orangé. La dissolution aqueuse concentrée de crocine, traitée par l'acide sulfurique concentré, prend d'abord une coloration bleu-indigo, puis devient violette.

Les dissolutions aqueuses étendues de crocine sont décomposées par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique avec l'aide de la chaleur : il se sépare de la *crocétine*, et il reste en dissolution dans la liqueur une matière sucrée, cristallisable, incolore, et une petite quantité de *crocétine* qui colore cette liqueur en jaune.

Le dédoublement de la crocine par les acides peut être représenté par l'équation suivante :



PRÉPARATION. — On fait bouillir avec de l'alcool les fruits du *Gardenia grandiflora* préalablement réduits en poudre grossière : l'alcool est séparé de l'infusion alcoolique par distillation : la liqueur aqueuse est séparée du résidu qui est de couleur vert foncé, étendue d'une grande quantité d'eau additionnée d'alumine. Après un contact de plusieurs jours, on filtre pour séparer la liqueur de l'alumine et du composé à base d'alumine qui s'est formé, et l'on précipite la liqueur filtrée par une dissolution de sous-acétate de plomb : le précipité de couleur orangé est recueilli rapidement sur un filtre, lavé, mis en suspension dans l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré ; le sulfure de plomb, ainsi que la matière colorante qui y adhère fortement, est lavé avec de l'eau, et la matière colorante en est ensuite séparée au moyen de l'alcool bouillant. La dissolution alcoolique ainsi obtenue est évaporée jusqu'à siccité dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique : le résidu amorphe de la dessiccation contient encore un peu de soufre dont on le sépare en le dissolvant dans une quantité d'eau aussi petite que possible et en évaporant la dissolution filtrée jusqu'à siccité dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Le résidu de la dessiccation est la crocine.

CROCÉTINE. $C^{34}H^{23}O^{11}$.

La crocétine est une poudre rouge foncé amorphe, soluble dans l'alcool, légèrement soluble dans l'eau et dans l'éther : elle prend, comme la crocine, une coloration bleue par l'action de l'acide sulfurique concentré ; ses dissolutions donnent un précipité jaune-citron avec les sels de plomb. La crocétine est une véritable matière colorante.

PRÉPARATION. — La crocétine est obtenue pure par la décomposition de la crocine au moyen des acides étendus dans une atmosphère d'acide carbonique ou d'hydrogène : en effet, dans leurs dissolutions chaudes, la crocine et la crocétine absorbent l'oxygène de l'air : l'absorption de l'oxygène par la crocétine s'effectue même plus rapidement.

(MM. ROCHLEDER et MAYER.)

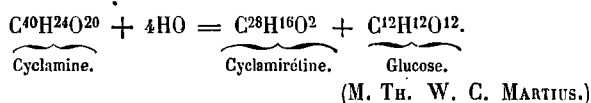
CYCLAMINE. $C^{40}H^{24}O^{20}$.

La cyclamine est une substance amorphe et blanche, sans odeur, opaque, fusible et légère, neutre aux réactifs. Elle augmente de volume lorsqu'elle est exposée au contact de l'air humide, et absorbe une certaine

transparence lorsqu'elle est mise en contact avec de l'eau froide, et prend l'aspect d'une gelée très-adhésive et visqueuse ; elle se dépose, par l'évaporation spontanée de sa solution alcoolique faite à froid, ou par le refroidissement de sa solution alcoolique faite à chaud, sous la forme de petites agglomérations amorphes et blanches, qui brunissent par l'action directe de la lumière ; elle se dissout facilement dans l'eau froide, et cette solution produit, comme l'eau de savon, une mousse abondante par l'agitation ; elle possède, en outre, la propriété singulière de se coaguler, comme l'albumine, à la température de 60° à 75°. La partie coagulée se redissout dans l'eau mère par le refroidissement et après deux ou trois jours de repos, et peut se coaguler de nouveau par l'action de la chaleur : elle ne contient pas d'azote, et se dissout en grande partie dans l'alcool à l'aide d'une légère élévation de température ; elle ne contient non plus ni phosphore ni soufre, et laisse, lorsqu'on la chauffe sur une lame de platine, un charbon volumineux qui brûle complètement sans résidu ; sa solution aqueuse n'est pas colorée par l'iode, même après qu'on l'a fait coaguler par la chaleur, et ne fermente pas par l'action de la levûre de bière.

La solution aqueuse de cyclamine absorbe facilement la vapeur de brôme et se coagule sans se colorer lorsque le brôme n'est pas en excès ; le chlore agit de la même manière.

La cyclamine se dédouble par l'action de la synaptase, lorsqu'on la chauffe au bain-marie à une température peu élevée, de 30° à 35°, en donnant naissance à une nouvelle substance, la *cyclamirétine*, et à du glucose qui réduit le tartrate cupro-potassique et qui fermente avec production d'acide carbonique et d'alcool. Ce dédoublement peut être représenté par l'équation suivante :



L'acide acétique dissout à froid la cyclamine et ne la coagule pas avec l'aide de la chaleur ; l'acide chlorhydrique la dissout aussi à froid et la coagule vers 80° avec production de glucose ; l'acide sulfurique concentré produit avec la cyclamine une coloration jaune qui devient ensuite d'un rouge violet persistant : cette coloration disparaît par l'addition d'un excès d'eau, et, en même temps, il se produit un précipité blanc ; le bichlorure de mercure est sans action à froid sur la solution aqueuse de la cyclamine, tandis que l'acide gallique la coagule ; l'acide azotique attaque la cyclamine même à froid et donne naissance à des composés acides qui se combinent avec les alcalis ; l'acide azotique agit du reste différemment sur la cyclamine, suivant son degré de concentration et son action devient énergique avec l'aide de la chaleur. La cyclamine dégage de l'hydrogène par l'action de la potasse fondue et

donne naissance à un acide particulier peu soluble dans l'eau ; la saveur de la cyclamine se manifeste au bout de quelques instants par une âcreté toute particulière, qui affecte spécialement la gorge ; la cyclamine se dissout à chaud sans décomposition dans la glycérine, dans l'alcool absolu, dans l'alcool ordinaire et dans les alcalis. Les alcools la dissolvent aussi à froid, mais en petite quantité ; l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, l'essence de térébenthine, les huiles essentielles ne la dissolvent pas.

La dissolution aqueuse de cyclamine dépose, avec le temps et progressivement, sous l'influence de la lumière, une matière amorphe et blanche, insoluble dans l'eau à la température ordinaire, mais capable de s'y dissoudre avec l'aide d'une température peu élevée. Si l'on renferme dans un tube de verre une solution aqueuse de cyclamine, il s'y forme un dépôt sous l'influence de la lumière et du temps : ce dépôt, exposé à l'action d'une chaleur modérée, se dissout d'abord dans le liquide primitif, qui devient transparent ; mais si l'on élève davantage la température, le liquide se trouble de nouveau à cause de la coagulation de la cyclamine. La cyclamine coagulée se redissout dans le dissolvant, par le refroidissement et avec le temps, et la matière, insoluble à froid, se dépose avec toutes ses propriétés primitives.

Une solution aqueuse de cyclamine, exposée à l'air libre dans des vases à petite ouverture, ne tarde pas à se couvrir de différents cryptogames parmi lesquels on remarque une production rouge pourpre, et, dans la solution qui prend une teinte rose, on observe des points d'un rouge plus intense qu'on peut considérer comme des centres de végétation.

Lorsque la cyclamine sèche, contenue dans une capsule de porcelaine, est placée sous une cloche au-dessus d'une couche d'eau, et, par conséquent, dans une atmosphère tenue constamment humide, elle absorbe une quantité d'eau qui peut s'élever au delà de 50 pour 100 : elle augmente considérablement de volume, et se charge enfin de différentes productions cryptogamiques parmi lesquelles on remarque le cryptogame d'un rouge pourpre mentionné plus haut.

Si l'on expose à une douce chaleur, dans une étuve, les tubercules de cyclamen coupés en tranches, on remarque que les surfaces intérieures mises à découvert, se colorent fortement en rouge sur différents points, et qu'il s'y développe des centres de végétation.

En laissant sécher spontanément, à l'air libre, la cyclamine déposée de sa solution alcoolique faite à chaud, elle perd d'abord son alcool, puis elle absorbe l'humidité de l'air en se couvrant d'une couche épaisse formée par les productions cryptogamiques indiquées plus haut. Lorsque ces cryptogames se développent sur de la cyclamine pure, comme dans le dernier cas, il est facile de les séparer de cette dernière à l'aide de l'alcool qui dissout seulement la cyclamine inaltérée et laisse intactes les matières organisées.

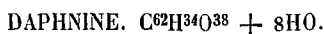
Ces substances contiennent une algue particulière qui a reçu le nom d'*Hygrocrocis cyclaminæ*.

La cyclamine exerce, comme le jus des tubercules de cyclamen, sur l'économie animale, une action toxique qui est presque neutralisée par le brôme.

PRÉPARATION. — Après avoir lavé extérieurement les tubercules de *Cyclamen europæum* et les avoir coupés ensuite en petits morceaux, on les introduit dans un flacon avec de l'alcool rectifié. On abandonne le tout pendant quarante-cinq jours dans un endroit qui soit à l'abri de la lumière et l'on retire au bout de ce temps l'alcool par décantation. Les mêmes tubercules sont écrasés ensuite dans un mortier et introduits dans le même flacon avec trois litres d'alcool, et, au bout d'un mois, l'alcool est retiré par expression. Le marc conserve encore une légère saveur âcre : il est réduit en une pâte qui est introduite dans le même flacon avec 2 litres d'alcool. Après vingt jours de contact, l'alcool est retiré par expression. On réunit l'alcool de ces trois traitements, et, après l'avoir filtré, on en sépare la plus grande quantité par distillation au bain-marie. Le résidu obtenu ainsi est d'un aspect gélatineux : il est évaporé au bain-marie jusqu'à siccité, à l'abri de la lumière, dans une capsule de porcelaine, et épuisé ensuite à froid par l'alcool rectifié.

Les solutions alcooliques de ces traitements, réunies et filtrées, sont placées dans une capsule et abandonnées à l'évaporation spontanée. Il se dépose au bout de quarante jours, au fond de la capsule, une matière blanchâtre, amorphe, sous la forme de petites agglomérations. Cette matière est recueillie avec soin, lavée plusieurs fois avec de l'alcool froid, puis dissoute dans l'alcool bouillant. Cette solution alcoolique laisse déposer par le refroidissement la substance dissoute, toujours sous la forme de petites agglomérations amorphes : cette substance est le principe actif des tubercules de cyclamen, la cyclamine ; elle est desséchée, à l'abri de la lumière, dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique concentré.

(M. DE LUCA.)



La daphnine est un corps cristallisable que Vauquelin a extrait de l'écorce du *Daphne alpina*, et que MM. Gmelin et Baer ont retrouvé dans celle du bois gentil (*Daphne mezereum*), appelée aussi écorce de garou. L'étude des propriétés de la daphnine a été reprise par Zwenger, qui nous en a fait connaître la véritable nature.

La daphnine se trouve en forte proportion dans le résidu provenant de la préparation de l'extrait éthéré du bois gentil qui est obtenu en épuisant l'extrait alcoolique de cette écorce par l'éther dans lequel la daphnine est insoluble.

Ce principe immédiat est soluble dans l'eau et dans l'alcool ; il est plus

soluble à chaud qu'à froid; il cristallise en beaux prismes triangulaires ou en aiguilles enchevêtrées. Les dissolutions chaudes possèdent une réaction acide.

Sa saveur est amère et astringente. A 100°, ses cristaux se ternissent; à une température plus élevée, ils laissent dégager une odeur rappelant la coumarine; ils se décomposent alors, émettent des vapeurs et, si l'on ne pousse pas plus loin l'action de la chaleur, ils laissent un résidu jaune, formant un précipité de la même couleur avec l'acétate de plomb et une coloration verte avec le sesquichlorure de fer.

La daphnine, portée à une température plus élevée, en vase clos, entre deux verres de montre par exemple, émet une odeur de caramel et abandonne un sublimé cristallin constituant un corps nouveau qui a été désigné sous le nom d'*ombelliférone*.

Les alcalis caustiques et carbonatés dissolvent la daphnine avec une coloration jaune qui passe au brun par l'exposition à l'air; l'acétate neutre de plomb ne précipite pas la daphnine, mais l'acétate de plomb tribasique forme un précipité jaune. L'oxyde de plomb enlève, par une ébullition prolongée, la daphnine à sa dissolution; le sesquichlorure de fer donne lieu à une coloration bleue qui disparaît par l'ébullition pour céder sa place à un précipité jaune foncé. Les dissolutions alcalines d'oxyde de cuivre ne sont que faiblement réduites par la daphnine; l'acide acétique dissout la daphnine à chaud et l'abandonne ensuite à l'état cristallin: l'acide azotique la dissout également à chaud et forme de l'acide oxalique.

Sous l'influence de la chaleur, la daphnine perd 8 équivalents d'eau, en sorte que la formule de la daphnine anhydre devient $C^{62}H^{84}O^{38}$.

La daphnine est un glucoside qui peut, sous certaines influences, se dédoubler en glucose et en un corps nouveau, la *daphnétine*.

(ZWENGER.)

PRÉPARATION. — Pour obtenir la daphnine, on traite par l'eau seule l'infusion alcoolique d'écorce de garou, et l'on ajoute à la liqueur de l'acétate de plomb qui y produit un précipité d'une belle liqueur jaune. La liqueur filtrée, séparée de l'excès de plomb au moyen de l'hydrogène sulfuré, puis évaporée, laisse cristalliser la daphnine qui peut être purifiée par plusieurs cristallisations successives.

DAPHNÉTINE. $C^{38}H^{40}O^{18}$.

La daphnétine s'obtient en faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique concentré le résidu que l'on obtient dans la préparation de l'extrait éthéré d'écorce de garou: lorsque la résine est devenue cassante, on chauffe avec précaution de manière à chasser tout l'acide chlorhydrique; il reste alors un résidu charbonneux contenant la daphné-

tine qu'on extrait par l'eau, dans laquelle elle cristallise facilement; les cristaux sont purifiés au moyen des sels de plomb et de l'acide sulfhydrique.

La daphnéline se produit encore quand on soumet ce résidu à la distillation sèche : les cristaux qui se subliment, sont accompagnés d'*ombelliférone*.

La daphnéline est peu soluble dans l'éther, mais elle se dissout bien dans l'eau et dans l'alcool chaud. L'acide azotique la colore en rouge. Les alcalis lui font prendre une coloration jaune; elle réduit l'azotate d'argent ainsi que le tartrate cupro-potassique; elle verdit les sels neutres de sesqui-oxydé de fer; un excès de fer fait disparaître cette coloration.

OMBELLIFÉRONE. $C^{12}H^{10}O^4$.

L'ombelliférone n'est pas précipitée par l'acétate de plomb, elle peut donc être séparée sans peine de la daphnéline sa congénère; elle est très-soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau chaude; elle cristallise en prismes rhomboïdaux; sa dissolution est dichroïque. Elle fond à 240° , se sublime sans résidu en émettant une odeur de coumarine.

L'ombelliférone est isomère avec le quinon. On a reconnu qu'elle est un produit de la distillation sèche des résines des Ombellifères, à l'exception toutefois de la gomme ammoniacque.

Elle peut être préparée en traitant ces mêmes résines par les acides concentrés. (ZWENGER.)

DATISCINE. $C^{42}H^{22}O^{24}$.

La datiscine est un glucoside doué de propriétés tinctoriales; Braconnot a reconnu le premier sa présence dans le *Datisca cannabina*.

La datiscine est incolore; elle est soluble dans l'alcool et se sépare quelquefois à l'état d'aiguilles soyeuses de sa dissolution dans l'alcool bouillant; elle est peu soluble dans l'eau froide; mais elle se dissout mieux dans l'eau chaude pour s'en séparer sous forme de lamelles lorsque le liquide se refroidit. L'éther la dissout également : la datiscine se dépose en beaux cristaux par l'évaporation spontanée de cette dissolution étherée.

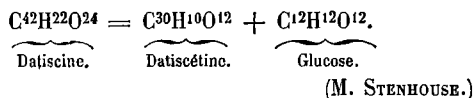
La datiscine entre en fusion à 180° ; à une température plus élevée, elle brûle avec une odeur de caramel et en laissant un charbon volumineux.

La datiscine a une saveur amère; elle se dissout dans les liqueurs alcalines en les colorant en jaune : les acides décolorent ses dissolutions en déplaçant la datiscine. La dissolution aqueuse de datiscine est précipitée en jaune par l'acétate de plomb et par le bichlorure d'étain; les sels de cuivre la précipitent en vert, les sels de protoxyde de fer en brun.

L'acide sulfurique étendu décompose la datiscine avec l'aide de l'ébul-

lition, en donnant naissance à du glucose et à de la *datiscétine*, qui ressemble par son aspect à la *datiscine*, mais qui en diffère par ses propriétés.

Ce dédoublement peut être représenté par l'équation suivante :



L'acide chlorhydrique dédouble aussi la *datiscine* en *datiscétine* et en glucose. Le dédoublement de la *datiscine* en *datiscétine* a même lieu partiellement par une simple ébullition d'une dissolution de *datiscine* pendant une durée de plusieurs heures.

La *datiscine* se dissout à froid dans la potasse sans subir aucune altération ; mais elle est décomposée par une ébullition prolongée avec une dissolution concentrée de potasse : la liqueur, traitée par un acide, donne un précipité de *datiscétine*.

PRÉPARATION. — La *datiscine* est préparée en épuisant par l'esprit de bois les racines bien divisées, concentrant la liqueur et ajoutant à cette dernière la moitié de son volume d'eau chaude, pour en précipiter une matière résineuse qui empêche la *datiscine* de cristalliser ; le liquide surnageant abandonné à lui-même laisse déposer peu à peu une matière imparfaitement cristallisée qui ressemble un peu au sucre de raisin ; elle est exprimée fortement dans du papier buvard, puis dissoute dans l'alcool ; on ajoute à la dissolution un peu d'eau qui précipite la matière résineuse : après avoir réitéré ce traitement, on finit par obtenir le produit sensiblement pur.

DATISCÉTINE. $C^{30}H^{10}O^{12}$.

La *datiscétine*, qui résulte du dédoublement de la *datiscine*, est soluble en toutes proportions dans l'éther ; elle fond à une température supérieure à 180° et, lorsqu'on la chauffe avec précaution, elle se sublime en se décomposant partiellement ; elle se détruit à une haute température sans donner d'odeur de caramel ; elle se dissout dans les alcalis et donne ainsi des dissolutions qui sont précipitées par les acides.

Un mélange de dissolutions alcooliques d'acétate de plomb et de *datiscétine* donne un beau précipité jaune, facile à laver, dont la composition peut être représentée par la formule $C^{30}H^{80}O^{10}, 2PbO$.

L'acide azotique concentré convertit la *datiscétine*, ainsi que la *datiscine*, en acide picrique ; l'acide azotique étendu les convertit en acide nitrosalicylique.

La potasse en fusion donne avec la *datiscine* et la *datiscétine* de l'acide salicylique et une résine dont on peut retirer de l'acide benzoïque par sublimation.

L'acide chromique, en réagissant sur la datiscine et la datiscétine, donne naissance à de l'acide salicyeux. (M. STENHOUSE.)

DIGITALINE.

La digitaline existe dans les feuilles (M. O. HENRY) et dans les graines (M. BUSCHNER) de la digitale pourprée (*Digitalis purpurea*), dont elle est le principe actif. Elle a été aussi extraite d'une autre espèce de digitale, la digitale jaune (*Digitalis lutea*) (M. KOSMANN).

La digitaline peut être extraite et purifiée de la manière suivante :

On traite par l'eau et par déplacement la poudre de feuilles de digitale pourprée (*Digitalis purpurea*). On précipite le liquide par le sous-acétate de plomb, qui entraîne une grande quantité des corps étrangers à la digitaline. L'excès de plomb resté en solution dans le liquide est séparé par un mélange de carbonate et de phosphate de soude; la chaux est éliminée par l'oxalate d'ammoniaque. Le liquide filtré est traité par une solution de tannin. Après avoir recueilli le précipité sur un filtre, on y mêle de la litharge, destinée à absorber le tannin, et l'on porte à l'étuve.

Le produit, bien séché, est pulvérisé et traité par l'alcool à 90°, qui dissout la digitaline, et en même temps quelques autres principes. On distille, puis on dessèche le résidu. On traite ce résidu par de l'éther ramené au moyen d'un peu d'alcool ($\frac{1}{10}$ environ) à une densité de 0,780. Cet éther affaibli dissout non-seulement la *digitalose*, mais, en outre, une forte proportion de digitaline, et laisse insoluble une autre matière, la *digitalin*.

Les dissolutions étherées sont réunies ensemble, puis distillées : le résidu, réduit en bouillie, est repris par l'alcool à 60°, bouillant, qui dissout la digitaline, n'enlève que de petites quantités de digitalose, et laisse un résidu composé surtout de cette dernière. La solution alcoolique, abandonnée à une douce évaporation, se trouble et laisse peu à peu former un dépôt pulvérulent de digitaline, qui ne tarde pas à se convertir en une masse résinoïde.

La digitaline ainsi purifiée se présente sous la forme d'écaillés ou de masses jaune-paille tendre; s'écrasant avec facilité, et formant alors une poudre légèrement jaunâtre. Elle possède une amertume intense, une légère odeur aromatique d'une nature spéciale. Elle provoque de violents étournements lorsqu'on la pulvérise ou lorsqu'on l'agite sans précaution, même en faible quantité. Sa pesanteur spécifique est plus grande que celle de l'eau.

La digitaline, exposée dans un tube à la chaleur d'un bain d'huile, se ramollit d'abord, puis entre en fusion à une température de 100° environ. A une température plus élevée, la digitaline se colore, s'altère peu à peu en perdant de son amertume, qui est remplacée par une saveur âpre et astringente.

La digitaline, projetée sur des charbons incandescents, répand des vapeurs ayant une odeur pénétrante désagréable.

L'eau dissout à peu près $\frac{1}{2000}$ de digitaline à froid, et $\frac{1}{1000}$ à chaud. L'alcool dissout la digitaline en forte proportion. L'éther n'en dissout qu'une faible quantité, $\frac{1}{1000}$ environ de son poids. L'esprit de bois et le chloroforme la dissolvent très-bien.

L'acide sulfurique concentré dissout la digitaline en prenant une coloration brunâtre qui vire bientôt au rouge pourpre. L'eau, ajoutée à la dissolution, en sépare au bout de quelque temps des flocons olivâtres abondants. L'acide phosphorique ne dissout pas la digitaline, mais prend au bout de deux ou trois jours une teinte légèrement verdâtre. L'acide azotique pur et concentré dissout la digitaline avec dégagement de vapeurs rutilantes, en lui communiquant une belle teinte jaune orangé qui passe ensuite au jaune doré et y persiste. La digitaline donne avec l'acide chlorhydrique concentré une solution trouble d'un beau vert-pré ou vert-ciguë intense. Une addition d'eau affaiblit la nuance sans la changer.

(MM. HOMOLLE et QUEVENNE.)

D'après des expériences récentes, la digitaline brute, précipitée par l'acide tannique et séparée au moyen de l'oxyde de plomb, serait un mélange de plusieurs substances particulières. L'éther pur enlève à cette digitaline brute une substance résineuse, d'une saveur fortement amère, qui a été désignée sous le nom de *digitalacrine* : lorsqu'on traite par l'eau la partie insoluble dans l'éther, il reste un résidu dont on peut retirer la digitaline pure de la manière suivante :

Ce résidu, qui est faiblement jaunâtre et qui est relativement soluble dans l'alcool, est traité à froid par une quantité d'alcool à 70 pour 100, suffisante pour que le mélange présente la consistance d'une bouillie liquide ; on jette le tout sur un filtre et on laisse l'alcool couler goutte à goutte ; le résidu est lavé avec de l'alcool de la même force jusqu'à ce que la liqueur passe incolore, le résidu qui se trouve encore sur le filtre est lavé avec de l'alcool bouillant d'une force de 80° à 85°. La digitaline se sépare sous la forme de grains ronds microscopiques ; par le refroidissement de la liqueur filtrée ; ces grains, desséchés à 100°, présentent une composition qui peut être représentée par la formule $C^{44}H^{38}O^{18}$. En faisant bouillir la digitaline avec de l'acide chlorhydrique étendu, il s'en sépare une substance qui réduit l'oxyde de cuivre de ses dissolutions alcalines.

(M. DELFFS.)

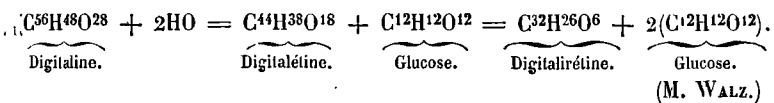
La dissolution aqueuse provenant de l'action de l'eau sur la partie insoluble dans l'éther, contient une substance complètement soluble dans l'alcool, précipitable par l'acide tannique, la *digitasoline*. La digitasoline, amorphe, d'un blanc jaunâtre, présente, lorsqu'elle a été desséchée complètement à l'étuve, une composition exprimée par la formule $C^{56}H^{48}O^{28}$. Si l'on chauffe sa dissolution aqueuse avec de l'acide sulfurique étendu, elle se trouble, et il se dissout une substance qui réduit l'oxyde de cuivre de ses dissolutions alcalines : le corps qui se sépare

laisse déposer, par l'évaporation de sa dissolution alcoolique préalablement décolorée par la digestion avec du sous-acétate de plomb, une substance affectant la forme de choux-fleurs, qui est partiellement soluble dans l'éther. La substance soluble dans l'éther est d'une couleur blanc jaunâtre et fond à 60° : elle a été désignée sous le nom de *digitalirétine*, et peut être représentée par la formule $C^{32}H^{26}O^6$. La partie insoluble dans l'éther est jaune, soluble dans l'alcool ; elle n'est pas modifiée par une température de 100°, et fond à une température plus élevée : elle a été nommée *paradigitalétine*, et peut être représentée par la formule $C^{44}H^{34}O^{14}$.

La digitaline, mise en suspension dans de l'eau à laquelle on a ajouté de l'acide sulfurique, est décomposée complètement par l'action prolongée de la chaleur ; il se sépare de la digitalirétine et de la paradigitalétine, et il reste en dissolution une substance qui réduit l'oxyde de cuivre de ses dissolutions alcalines. (M. WALZ.)

En examinant ces réactions, M. Walz a pensé que le corps qu'il avait désigné d'abord sous le nom de *digitasoline*, $C^{56}H^{48}O^{28}$, et qui se transformait, par la séparation d'une certaine quantité de glucose, en *digitaline*, $C^{44}H^{38}O^{18}$, ou en *digitalirétine*, $C^{32}H^{26}O^6$, dont la production était accompagnée de celle d'une petite quantité de *paradigitalétine*, $C^{44}H^{34}O^{14}$, provenant d'une déshydratation partielle de la digitaline, serait bien mieux désignée sous le nom de *digitaline*, tandis que la substance qui avait été désignée jusqu'ici sous le nom de *digitaline*, et qui est représentée par la formule $C^{44}H^{38}O^{18}$, devrait être désignée sous le nom de *digitalétine*. La digitaline se dédouble donc sous l'influence des acides étendus en glucose et en substances nouvelles, et appartient par suite à la classe des substances désignées sous le nom de *glucosides*.

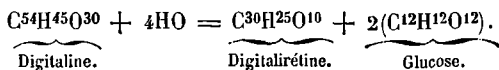
Son dédoublement peut être représenté par les équations suivantes :



D'autre part, la digitalétine peut elle-même se dédoubler en digitalirétine et en glucose, ainsi que le représente l'équation suivante :



Dans un mémoire plus récent, la composition de la digitaline est représentée par une formule légèrement différente, $C^{54}H^{45}O^{30}$, et son dédoublement par l'action des acides est représenté par l'équation suivante :



(M. KOSMANN.)

La soude caustique dissout la digitaline avec l'aide de l'ébullition, et

forme ainsi un digitalinate de soude dont l'acide sulfurique et l'acide acétique séparent un acide particulier, l'*acide digitalinique*, qui ne se dédouble pas en glucose et en digitalirétine par l'ébullition avec la soude caustique, mais qui subit immédiatement ce dédoublement lorsqu'on sursature la liqueur par l'acide sulfurique et qu'on fait bouillir pendant un quart d'heure le mélange d'acide digitalinique, de sulfate de soude et d'acide sulfurique en excès. (M. KOSMANN.)

DIGITALIRÉTINE.

La digitalirétine se présente sous la forme de grains brillants presque insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther, peu solubles à froid, mais solubles à chaud dans l'alcool à 90° : la dissolution présente une saveur amère, moins prononcée cependant que celle de la digitaline.

La digitalirétine rougit à peine le papier bleu de tournesol : elle ne se dissout pas dans une dissolution de potasse ou de soude caustique, ni dans l'ammoniaque. Sa solution alcoolique ne trouble que légèrement une solution alcoolique d'acétate neutre de plomb ; mais par l'évaporation lente, il se produit un précipité grenu de digitalirétate de plomb, tandis que la liqueur surnageante devient acide : si l'on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque pour neutraliser l'acide, le précipité devient abondant et floconneux : il disparaît par l'ébullition et reparait par le refroidissement avec son aspect primitif.

Une dissolution aqueuse d'acétate de plomb produit exactement les mêmes phénomènes.

Le sulfate de protoxyde de fer précipite la digitalirétine à l'état de digitalirétate de protoxyde de fer.

Lorsqu'on ajoute une dissolution de digitalirétine à une dissolution d'azotate d'argent additionnée du double de son volume d'alcool, il se forme d'abord un trouble, puis un précipité composé de petits prismes brillants de digitalirétate d'argent : ce précipité brunit au bout de quelque temps ; si l'on chauffe la liqueur, le précipité brunit immédiatement et devient floconneux ; l'argent est réduit et forme un anneau argenté dans le tube où se fait l'expérience.

Le sulfate de cuivre produit avec la digitalirétine un précipité d'un beau vert.

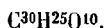
L'acétate de plomb forme immédiatement avec la digitalirétine un précipité miroitant, cristallin, de digitalirétate de plomb.

(M. KOSMANN.)

La composition de la digitalirétine a été représentée par les deux formules suivantes :



(M. WALZ.)



(M. KOSMANN.)

ESCULINE.

L'esculine a été trouvée dans l'écorce du marronnier d'Inde (*Aesculus hippocastanum*).

Cette substance est cristallisable, incolore, amère, inodore, peu soluble dans l'eau et l'alcool froids, plus soluble dans les mêmes liquides bouillants, et à peu près insoluble dans l'éther.

La dissolution aqueuse d'esculine paraît incolore par transmission et bleue par réflexion ; ce dichroïsme augmente sous l'influence des alcalis (M. TROMMSDORFF). Le chlore la colore en rouge. Cette dissolution précipite en blanc jaunâtre le sous-acétate de plomb, et réduit à l'état de protoxyde les sels de cuivre dissous dans la potasse. (M. ZWENGER.)

L'esculine, soumise en vase clos à l'action d'une chaleur graduellement croissante, fond à 160°, puis se décompose en donnant naissance à divers produits, parmi lesquels se trouve une substance cristallisable, l'*esculétine*.

Lorsqu'on brûle l'esculine au contact de l'air, elle répand la même odeur que le sucre.

Les acides chlorhydrique et sulfurique étendus convertissent l'esculine en glucose et en esculétine.

La même transformation s'opère sous l'influence de l'amygdaline (qui provient des amandes douces).

Pour obtenir l'esculine, il faut épuiser l'écorce du marronnier d'Inde par l'eau, précipiter l'extrait aqueux par l'acétate de plomb ; recueillir le précipité sur un filtre, le laver, le mettre en suspension dans de l'eau bouillante ; faire passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur, et la filtrer pendant qu'elle est chaude. Elle dépose par le refroidissement des cristaux aciculaires d'esculine.

ESCULÉTINE.

Cette substance présente l'aspect d'aiguilles ou de paillettes brillantes, amères, peu solubles dans l'eau et l'alcool froids, plus solubles à chaud dans les mêmes dissolvants, et à peu près insolubles dans l'éther. La dissolution aqueuse d'esculétine est dichroïque : elle paraît jaunâtre par transmission et bleue par réflexion ; ce dichroïsme s'accroît sous l'influence d'une dissolution de carbonate d'ammoniaque. (M. ZWENGER.)

L'esculétine, chauffée graduellement, perd 6,64 pour 100 d'eau à 100°, fond au-dessus de 270°, et distille ensuite en s'altérant.

L'acide azotique bouillant convertit l'esculétine en acide oxalique. L'acide chlorhydrique la dissout sans l'altérer. L'acide sulfurique concentré et chaud la décompose.

Les alcalis dissolvent l'esculétine en prenant une teinte d'un beau jaune d'or ; la dissolution d'esculétine dans l'ammoniaque bouillante laisse

crystalliser par le refroidissement un corps jaune (*esculétate d'ammoniaque*), qui se décompose rapidement au contact de l'air.

L'esculétine colore en vert foncé les sels de fer au maximum. Elle réduit à l'ébullition l'azotate d'argent, les sels de cuivre dissous dans la potasse, et forme dans les dissolutions d'acétate de plomb un précipité gélatineux de couleur jaune (*esculétate de plomb*), qui, séché à 100°, renferme :

Carbone.....	28,71
Hydrogène.....	1,19
Oxyde de plomb.....	57,66

(MM. ROCHLEDER et SCHWARTZ.)

On obtient l'esculétine :

1° En abandonnant à elle-même, dans un endroit chaud, une dissolution d'esculine saturée à froid et additionnée d'émulsine (retirée des amandes douces). Le mélange se trouble, perd son amertume et dépose de petits cristaux d'esculétine.

2° En faisant bouillir pendant quelque temps de l'acide chlorhydrique dans lequel on a ajouté de l'esculine. La liqueur se prend par le refroidissement en une masse cristalline qu'on dissout à chaud dans l'alcool, après l'avoir lavée à l'eau froide. La dissolution alcoolique étant ensuite précipitée par l'acétate de plomb, donne de l'esculétate de plomb qu'il suffit de traiter par l'acide sulfhydrique pour mettre l'esculétine en liberté.

(M. ZWENGER.)

FRAXINE. C⁵⁴H³⁰O³⁴.

La fraxine a été découverte dans l'écorce du *Fraxinus excelsior* (M. DE SALM-HORSTMAR); sa présence a été reconnue plus tard dans l'écorce du *Fraxinus ornus* (M. DUFOUR) et dans l'écorce des différentes espèces d'*Æsculus* et de *Pavia* (MM. STOKES, ROCHLEDER).

La fraxine se présente sous la forme d'aiguilles fasciculées, d'un blanc jaunâtre; elle possède une saveur d'abord amère, puis astringente; elle n'a pas d'odeur; elle est peu soluble dans l'eau froide, mais elle se dissout bien dans l'eau chaude. La dissolution chaude présente une coloration jaune lorsqu'elle est concentrée et possède une réaction acide; lorsqu'elle est étendue, la dissolution de fraxine présente à la lumière du jour, surtout en présence d'une trace d'alcali, une fluorescence bleue qui disparaît par l'action des acides. Les alcalis font prendre à la dissolution de fraxine une coloration jaune de soufre; les cristaux de fraxine se colorent même en jaune lorsqu'on les fait séjourner dans une atmosphère qui contient de l'ammoniaque. Le sesquichlorure de fer colore en vert la dissolution de fraxine et y détermine un précipité de couleur jaune-citron. Une dissolution ammoniacale d'acétate de plomb produit dans la dissolution de fraxine un précipité de couleur jaunâtre. La fraxine

est peu soluble dans l'alcool froid, assez soluble dans l'alcool chaud, et fournit ainsi des dissolutions qui sont également douées de fluorescence. Le charbon animal sépare complètement de ces dissolutions la fraxine qu'elles contiennent; l'éther ne possède pas la même propriété.

La fraxine fond à une température peu élevée et s'épaissit en une masse amorphe. La fraxine se décompose par l'action d'une chaleur intense en laissant sublimer une substance cristalline, soluble dans l'eau, dont la dissolution aqueuse devient jaune par une addition d'ammoniaque et présente la fluorescence.

La composition de la fraxine peut être représentée par la formule $C^{54}H^{30}O^4$.

La fraxine, mise en digestion avec l'acide sulfurique étendu, se dédouble en glucose et en une nouvelle substance cristallisée, la *fraxétine*. (M. DE SALM-HORSTMAR.)

La fraxine, traitée à chaud par l'acide chlorhydrique, subit le même dédoublement. (M. ROCHLEDER.)

Ce dédoublement peut être représenté par l'équation suivante :



PRÉPARATION. — La fraxine s'obtient en précipitant par l'acétate neutre de plomb la décoction de l'écorce de *Fraxinus excelsior* qui a été détachée de l'arbre à l'époque de la floraison : la liqueur filtrée est précipitée par l'acétate basique de plomb, et le précipité, mis en suspension dans l'eau, est décomposé par l'hydrogène sulfuré ; le liquide filtré, qui est très-fluorescent, contient de la fraxine et du tannin. Il est évaporé dans le vide jusqu'à siccité ; le résidu est repris par une petite quantité d'eau et la dissolution est filtrée rapidement. Le liquide limpide a cessé d'être dichroïque : en effet, le principe fluorescent est resté sur le filtre et peut alors facilement être obtenu cristallisé.

FRAXÉTINE. $C^{30}H^{12}O^{16}$.

La fraxétine se sépare rapidement lorsqu'on fait digérer la fraxine avec l'acide sulfurique étendu. La fraxétine se dépose alors sous la forme d'aiguilles incolores ou de cristaux groupés en dendrites ; elle se sépare de sa dissolution en tables rectangulaires rhomboïdales ou en prismes à six pans.

La fraxétine présente une saveur légèrement astringente ; elle est inodore ; elle se dissout dans environ 10 000 fois son poids d'eau froide et 300 fois son poids d'eau bouillante, et fournit ainsi une dissolution qui présente à chaud une réaction acide ; elle est un peu plus soluble dans l'alcool que dans l'eau, peu soluble dans l'éther.

La fraxétine fond à la température de fusion de l'étain sans prendre une coloration brune, et s'épaissit en une masse cristalline.

La composition de la fraxétine peut être représentée par la formule $C^{30}H^{12}O^{16}$. (MM. ROCHLEDER, KAWALIER.)

La fraxétine se dissout dans l'acide sulfurique concentré en lui faisant prendre une coloration jaune vif, et se sépare de nouveau de cette dissolution à l'état cristallin lorsque, après l'avoir étendue d'eau, on y ajoute avec précaution de l'ammoniaque. La fraxétine se dissout également dans l'acide chlorhydrique sans se modifier : lorsqu'on projette de la fraxétine dans l'acide azotique, cet acide se colore successivement en violet foncé, en rouge grenat, en rose rouge, en jaune, et devient finalement incolore. La dissolution aqueuse de fraxétine est colorée en jaune par l'ammoniaque et par les carbonates alcalins : la baryte, la strontiane et la chaux, à l'état solide, la colorent également ; les deux premières se recouvrent en même temps d'un enduit qui est d'abord rouge, mais devient ensuite vert noirâtre, tandis que le dépôt qui se forme sur la chaux est d'abord rouge orangé et devient ensuite brunâtre. Les carbonates terreux colorent la dissolution de fraxétine en jaune et déterminent la production d'un précipité de couleur verte, fluorescent, insoluble dans l'eau pure. Les acétates de baryte et de strontiane colorent la dissolution en jaune, et il reste après l'évaporation, avec les cristaux, un résidu vert : l'azotate d'argent détermine dans la dissolution la production d'un nuage noirâtre, et le sesquichlorure de fer une coloration bleu verdâtre : le carbonate de plomb se colore en jaune-citron. La dissolution de fraxétine dans le sulfite d'ammoniaque est colorée seulement en jaune par l'ammoniaque ; elle se comporte donc différemment de celle d'esculine.

GAÏACINE.

Des recherches récentes tendent à faire admettre que la résine de gaïac, purifiée et séparée de tous les corps qui l'accompagnent, est un glucoside qui a été désigné sous le nom de *gaïacine*, et qui se dédouble en glucose et en gaïarétine lorsqu'on la chauffe pendant quelque temps avec de l'acide sulfurique étendu. (M. KOSMANN.)

GLOBULARINE. $C^{60}H^{44}O^{28}$.

Les feuilles du *Globularia alypum* contiennent, entre autres substances particulières, une substance amère, la *globularine* ; un acide tannique, l'*acide globularitannique* ; une matière colorante jaune, et une résine très-abondante, d'une saveur très-agréable, la *globularésine*.

La globularine, dont la composition peut être représentée par la formule $C^{60}H^{44}O^{28}$, perd de l'eau par l'action de l'acide sulfurique étendu, et se décompose en glucose, $C^{12}H^{12}O^{12}$, et en *globularétine*, $C^{20}H^{14}O^6$, blanche, pulvérulente, s'agrégeant par l'action de la chaleur en une

masse résineuse, et en *paraglobularétine*, $C^{24}H^{16}O^8$, pulvérulente, légèrement colorée, insoluble dans l'éther, se séparant, sans être modifiée, par l'addition de l'eau à sa dissolution alcoolique. (M. WALZ.)

GLYCYRRHIZINE. $C^{48}H^{36}O^{18}$.

La glycyrrhizine est une poudre jaune, semblable au tannin et d'une saveur qui est à la fois douce et amère; elle est fusible et très-combustible; elle laisse un résidu de 0,203 pour 100 de cendres. La glycyrrhizine est peu soluble dans l'eau froide; elle se dissout aisément dans l'eau chaude, qu'elle colore en jaune et qui se trouble d'ailleurs par le refroidissement. Elle est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther: l'acide sulfurique concentré la dissout en se colorant en rouge. L'eau décompose cette dissolution et en sépare des flocons bruns.

Lorsqu'on fait bouillir la glycyrrhizine avec des acides étendus, elle se dédouble en *glycyrrhétine* et en glucose: ce dédoublement n'est produit ni par l'émulsine ni par les ferments.

Les alcalis dissolvent la glycyrrhizine avec une coloration jaune. L'acide azotique la transforme en un acide nitré, probablement l'acide oxypicrique.

Le peroxyde de plomb, l'acide chromique et l'acide sulfurique la désorganisent avec énergie.

Les dissolutions aqueuses de la glycyrrhizine sont précipitées par le chlorure de baryum, le sulfate de magnésie et le cuivre, l'acétate de plomb tribasique, le sesquichlorure de fer, l'acétate neutre de plomb, le chlorure de calcium; les sels d'argent bornent leur action à un léger trouble.

Ces précipités sont des combinaisons peu définies, ordinairement basiques.

PRÉPARATION. — Pour préparer la glycyrrhizine, on épuise la racine par l'eau; on fait bouillir, ce qui amène la précipitation des matières azotées; puis on verse dans le liquide clair de l'acide sulfurique faible tant qu'il se précipite quelque chose. Ce précipité, qui est jaune et floconneux, se transforme, dans l'espace d'un petit nombre d'heures, en une masse visqueuse, brune, qui est lavée jusqu'à séparation complète de l'acide sulfurique: on la fait dissoudre dans l'alcool et l'on évapore au bain-marie, ce qui donne une masse brune, brillante, qui est reprise par l'alcool à 0,82 pour 100; l'éther ajouté peu à peu détermine la séparation d'une masse résineuse, brune, devenant noire ensuite. Le liquide surnageant jaunit en s'éclaircissant: on l'évapore au bain-marie; on fait dissoudre dans l'alcool et l'on précipite de nouveau par l'éther; après cette nouvelle précipitation, le liquide est devenu d'un brun-jaune: il contient la glycyrrhizine pure qui est séparée par évaporation au bain-marie.

Pour préparer la glycyrrhizine, on doit employer la réglisse de Russie, celle d'Espagne donnant un produit fortement coloré et difficile à purifier.

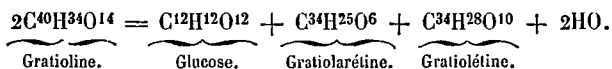
(M. GORUP-BESANEZ.)

GLYCYRRHÉTINE.

La glycyrrhétine possède une saveur dont l'amertume ne se développe que peu à peu. Les acides concentrés la dissolvent en se colorant en rouge. Elle est incristallisable.

GRATIOLINE. $C^{40}H^{34}O^{14}$.

La gratioline est cristallisable ; elle est soluble dans l'eau chaude. Bouillie avec de l'acide sulfurique étendu, elle se transforme en glucose, en une matière résineuse, la *gratiolarétine*, et en un précipité cristallin, la *gratiolétine* :



La gratiolétine est une poudre blanche, formée de prismes rectangulaires, microscopiques, insolubles dans l'eau et dans l'éther.

PRÉPARATION. — Pour préparer la gratioline, on précipite par l'acétate de plomb basique la décoction aqueuse de la gratioline officinale ; on filtre, on traite le liquide par l'hydrogène sulfuré afin d'éliminer l'oxyde de plomb dissous, puis on précipite par le tannin. Le précipité bien lavé, séché, est épuisé par l'alcool ; la dissolution, agitée avec de l'hydrate de plomb, lui cède le tannin.

On agite avec du noir animal, on évapore à siccité et l'on traite le résidu par l'éther qui enlève les impuretés. Le résidu est lavé à l'eau, puis dissous dans l'alcool, dans lequel on obtient, par évaporation, la gratioline sous la forme d'une poudre cristalline.

GRATIOSOLINE. $C^{46}H^{42}O^{25}$.

La gratioline est parfois souillée de *gratiosoline* et d'une résine brune, la *gratiolacrine*. La gratiosoline se trouve dans le liquide obtenu en traitant par l'eau froide la dissolution alcoolique impure ; il ne se précipite que de la gratioline qui est séparée par filtration. On se débarrasse de la résine au moyen d'une dissolution alcoolique d'acétate de plomb.

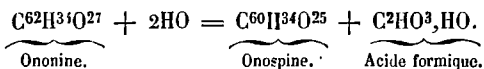
La gratiosoline se présente sous la forme d'une poudre jaune, inaltérable à l'air. En présence des alcalis et des acides, elle se dédouble promptement en glucose et en gratiosolétine, $C^{40}H^{34}O^{17}$. Cette dernière est insoluble dans l'éther. Bouillie pendant quelque temps avec l'acide

sulfurique étendu, elle se transforme en deux composés particuliers peu définis, dont l'un est insoluble dans l'éther : le premier a reçu le nom de *gratiosolérétine* et le second, qui diffère du premier par 2 équivalents d'eau, d'*hydrogratiosolérétine*. (M. WALZ.)

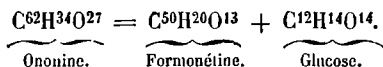
ONONINE. $C^{62}H^{34}O^{27}$.

L'ononine est une substance cristallisable que l'on a rencontrée dans la racine de bugrane (*Ononis spinosa*). Elle est fusible, peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool. L'acide azotique la convertit en acide oxalique; l'acide sulfurique la dissout en prenant une teinte jaune qui passe bientôt au rouge-cerise.

L'ononine, mise en présence de l'eau de baryte, donne de l'acide formique et une substance nouvelle qui a reçu le nom d'*onospine* : l'eau intervient seule dans la réaction.



Sous l'influence de l'acide chlorhydrique étendu et bouillant, l'ononine se transforme en glucose et en un corps particulier nommé *formonétine*.



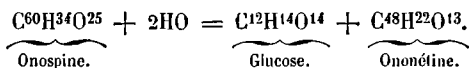
Pour obtenir l'ononine, on précipite par l'acétate de plomb l'extrait aqueux de la racine de bugrane. Il se forme un précipité blanc qui renferme l'ononine. Ce précipité, mis en suspension dans l'eau, est décomposé par l'acide sulfhydrique : l'ononine le dépose avec le sulfure de plomb. On la sépare alors de ce sulfure au moyen de l'alcool, puis on la purifie par cristallisation.

ONOSPINE. $C^{60}H^{34}O^{25}$.

L'onospine est blanche, cristalline, fusible à 162°, très-soluble dans l'eau et l'alcool bouillants.

L'acide sulfurique la dissout en se colorant en jaune; la liqueur devient d'un beau rouge quand on l'additionne d'une petite quantité de peroxyde de manganèse.

L'acide sulfurique étendu la transforme en glucose et en un corps nouveau qui a reçu le nom d'*ononétine*.



L'acide chlorhydrique opère le même dédoublement.

Les alcalis dissolvent facilement l'onospine ; la dissolution ammoniacale la dépose en cristaux, par l'évaporation au contact de l'air.

L'onospine réduit les sels de cuivre dissous dans la potasse.

ONONÉTINE. $C^{48}H^{22}O^{13}$.

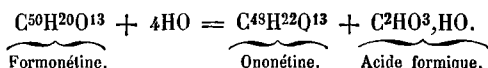
L'ononétine forme des aiguilles brillantes, peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool et dans les alcalis ; la dissolution ammoniacale d'ononétine prend une teinte verte au contact de l'air.

L'acide sulfurique dissout facilement l'ononétine, la liqueur se colore en rouge par l'addition du peroxyde de manganèse.

FORMONÉTINE. $C^{50}H^{20}O^{13}$.

Le nom de *formonétine* vient de ce que cette substance peut être considérée comme de l'ononétine unie aux éléments de l'acide formique.

La formonétine est cristallisable, soluble dans l'alcool bouillant ; les alcalis la dédoublent en acide formique et en ononétine.



En se précipitant pendant la réaction de l'acide chlorhydrique sur l'onospine, la formonétine entraîne avec elle une partie de cette substance, du glucose, et une petite quantité d'acide chlorhydrique. Pour la purifier, il faut la dissoudre dans l'ammoniaque, ajouter un faible excès d'acide chlorhydrique dans la liqueur, comprimer dans du papier le précipité qui se forme, et le faire cristalliser ensuite dans l'alcool.

(M. REINSCH.)

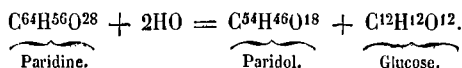
PARIDINE. $C^{64}H^{56}O^{28}$.

La paridine s'extrait du *Paris quadrifolia*. (M. WALZ.)

Elle est cristalline, incolore, très-peu soluble dans l'eau et dans l'alcool concentré, plus soluble dans l'alcool étendu. Elle se colore en rouge au contact de l'acide azotique et de l'acide sulfurique. La potasse la décompose avec l'aide de l'ébullition.

Lorsqu'on fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique la dissolution de paridine dans l'alcool étendu, la paridine se décompose en sucre et en *paridol*, d'aspect résinoïde.

Ce dédoublement peut être représenté par l'équation suivante :



PRÉPARATION. — La paridine peut être retirée du *Paris quadrifolia* par la méthode suivante. Toute la plante, mais surtout la racine, est traitée

à deux reprises à chaud par de l'eau à laquelle on a ajouté 2 pour 100 d'acide acétique : le résidu fortement exprimé est complètement épuisé par de l'alcool aussi concentré que possible ; l'extrait alcoolique est décoloré le mieux possible au moyen du charbon animal ; la plus grande partie de l'alcool est séparée par le refroidissement. Le résidu, qui s'épaissit en gelée par le refroidissement, est chauffé légèrement au bain-marie et laisse bientôt séparer des cristaux de paridine.

(M. WALZ.)

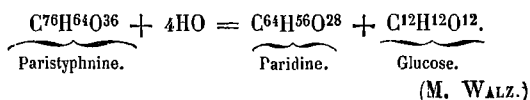
PARISTYPHINE. $C^{76}H^{64}O^{36}$.

Le *Paris quadrifolia* contient, outre la paridine, une substance amère, la *paristypnine*, qui peut être extraite des eaux mères de la paridine en la précipitant par l'acide tannique, en séparant au moyen de l'oxyde de plomb l'acide tannique de la combinaison d'acide tannique et de paristypnine qui s'est précipitée sous forme floconneuse et qui s'est agrégée en une masse résinoïde, et en purifiant la substance amère de tout mélange de paridine par une nouvelle dissolution dans l'eau et une concentration qui détermine la séparation de la paridine à l'état cristallin.

La paristypnine est amorphe. Sa composition peut être représentée par la formule $C^{76}H^{64}O^{36}$.

La paristypnine, soumise à l'ébullition avec de l'acide sulfurique étendu, absorbe de l'eau, puis se dédouble en sucre et en paridine.

Ce dédoublement peut être représenté par l'équation suivante :



PHILLYRINE. $C^{54}H^{34}O^{22} + 3HO$.

La phillyrine est un principe immédiat que l'on doit ranger au nombre des glucosides, et que l'on a trouvé dans l'écorce du *Phillyrea media* et du *Phillyrea latifolia*. Elle a été découverte par Carboncelli et soumise à un examen plus approfondi par MM. Bertagnini et de Luca.

La phillyrine pure possède une saveur amère à peine sensible ; sa couleur est d'un blanc de neige pur ; elle est très-légère et sans aucune odeur. Elle est à peine soluble dans l'eau froide ; mais, au contraire, elle se dissout abondamment dans l'eau bouillante qui, par le refroidissement, la laisse déposer à l'état cristallin : une partie de phillyrine a besoin d'environ 1300 parties d'eau pour s'y dissoudre à la température de 9°. Elle se dissout plus facilement dans l'alcool, et sa solubilité dans ce liquide est plus grande à chaud qu'à froid : à la même température de 9°, 40 parties d'alcool dissolvent 1 partie de phillyrine. La phillyrine n'est pas soluble dans l'éther.

La phillyrine contient de l'eau qu'elle peut perdre non-seulement à

une température inférieure à 100°, mais aussi à la température ordinaire, lorsqu'on la place à côté de l'acide sulfurique concentré dans une atmosphère limitée d'air, ou bien lorsqu'on fait passer sur cette substance un courant d'air bien desséché. La phillyrine cristallisée contient 3 équivalents d'eau, et peut être représentée par la formule $C^{54}H^{34}O^{22} + 3HO$: la phillyrine perd ses trois équivalents d'eau par la dessiccation, et sa formule devient $C^{54}H^{34}O^{22}$.

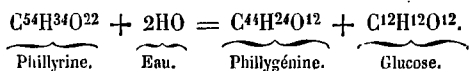
La phillyrine ne s'altère pas par l'action modérée de la chaleur, mais elle fond vers 160°, et produit un liquide mobile, transparent et incolore ; vers 200°, la masse se colore d'une faible teinte rougeâtre : cette coloration augmente en élevant la température, et le produit commence à se décomposer à 250° en dégageant des gaz inflammables et des vapeurs empyreumatiques, et en laissant, vers 280°, comme résidu, un charbon volumineux, léger et difficile à brûler. La phillyrine fondue se fendille par le refroidissement sans perdre de sa transparence en cet état ; elle n'est pas apte à absorber facilement l'humidité de l'air.

La phillyrine se dissout complètement à froid dans l'acide sulfurique concentré, en développant une coloration rouge violacé. Cette solution se décolore au contact de l'humidité après un temps plus ou moins prolongé, et laisse déposer une matière brune : on trouve du glucose dans la solution. L'acide azotique attaque la phillyrine, et donne naissance, suivant la concentration de l'acide, à différents produits cristallisables et à de l'acide oxalique. Le chlore et le brome transforment la phillyrine en dérivés chlorés et bromés qui cristallisent facilement.

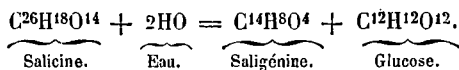
L'action du chlore, du brome et de l'acide azotique sur la phillyrine, donne naissance aux dérivés suivants :

Dichlorophillyrine	$C^{54}H^{32}Cl^2O^{22}$.
Dibromophillyrine.	$C^{54}H^{32}Br^2O^{22}$.
Nitrophillyrine.	$C^{54}H^{33}(AzO^4)O^{22}$.
Dinitrophillyrine.	$C^{54}H^{32}(AzO^4)^2O^{22}$.
Chloronitrophillyrine.	$C^{54}H^{32}Cl(AzO^4)O^{22}$.
Bromonitrophillyrine.	$C^{54}H^{32}Br(AzO^4)O^{22}$.

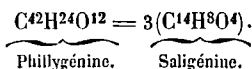
La phillyrine doit être rangée au nombre des glucosides, car elle ne réduit pas les sels de cuivre et ne fermente pas par l'action de la levûre de bière ; mais elle peut acquérir ces propriétés, c'est-à-dire fournir du glucose, lorsqu'on la traite au bain-marie par les acides étendus. Elle se dédouble en glucose et en phillygénine, non-seulement par l'action des acides, mais encore lorsqu'on la met dans les conditions de la fermentation lactique. Ce dédoublement n'est pas opéré par la synaptase. Par l'effet de ce dédoublement, 1 équivalent de phillyrine, en s'appropriant 2 équivalents d'eau, donne naissance à 1 équivalent de phillygénine et à 1 équivalent de glucose, ce qui résulte de l'équation suivante :



Cette réaction est analogue à celle de la salicine, qui se dédouble en saligénine et en glucose :



La comparaison de la formule de la phillygénine avec celle de la saligénine, montre en outre, que la première est polymère de l'autre, et que les deux substances ont la même composition centésimale :



PRÉPARATION. — La phillyrine est obtenue en traitant à chaud la décoction de l'écorce de *Phillyrea* par la chaux éteinte ou par l'oxyde de plomb en poudre très-fine, et en évaporant la liqueur filtrée : cette liqueur, abandonnée à elle-même pendant quelques jours, laisse déposer de la phillyrine cristallisée qui peut être purifiée par de nouvelles cristallisations dans l'eau et dans l'alcool. Les eaux mères qui ne fournissent plus de phillyrine par la concentration et par le temps, contiennent de la mannite qui peut être facilement obtenue par les procédés ordinaires. (CARBONCELLI, MM. BERTAGNINI et DE LUCA.)

PHILLYGÉNINE. $C^{42}H^{24}O^{12}$.

La phillygénine est d'un blanc nacré et cristallise facilement. Elle est presque insoluble dans l'eau ; elle se dissout dans l'alcool à froid, mais moins facilement que la phillyrine ; l'éther la dissout très-bien et la laisse déposer à l'état cristallin. Elle est fusible sans altération sensible ; l'acide sulfurique la colore en rouge amarante ; elle est soluble dans la potasse et dans l'ammoniaque en solution ; l'acide azotique l'attaque vivement.

L'action du chlore, du brome et de l'acide azotique sur la phillygénine, donne les composés suivants :

Dichlorophillygénine.	$C^{42}H^{22}Cl^2O^{12}$.
Dibromophillygénine.	$C^{42}H^{22}Br^2O^{12}$.
Nitrophillygénine	$C^{42}H^{23}(AzO^4)O^{12}$.
Dinitrophillygénine.	$C^{42}H^{22}(Az^2O^4)O^{12}$.
Chloronitrophillygénine	$C^{42}H^{22}Cl(AzO^4)O^{12}$.
Bromonitrophillygénine	$C^{42}H^{22}Br(AzO^4)O^{12}$.

PRÉPARATION. — La phillygénine pure est préparée en plaçant la phillyrine dans les conditions de la fermentation lactique, ou bien en traitant à chaud la solution alcoolique de phillyrine par les acides faibles.

(MM. BERTAGNINI et DE LUCA.)

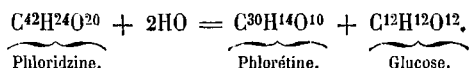
PHLORIDZINE. $C^{42}H^{24}O^{20}$.

La phloridzine a été découverte par MM. de Konink et Stas, dans l'écorce fraîche du pommier. Cette substance existe dans les écorces de poirier, de cerisier et de pommier.

PROPRIÉTÉS. — La phloridzine cristallise en aiguilles longues et soyeuses, d'une saveur légèrement amère; elle est peu soluble dans l'eau froide, mais soluble en toutes proportions dans l'eau bouillante. L'alcool et l'esprit de bois la dissolvent très-facilement; elle est presque insoluble dans l'éther.

La phloridzine se déshydrate à 100° , fond vers 109° , et se décompose vers 200° , en donnant naissance à une matière rouge, la *rufine*. La rufine est friable, très-soluble dans l'alcool et à peu près insoluble dans l'éther. Elle s'altère par un contact prolongé avec l'eau bouillante, et forme avec l'acide sulfurique concentré une combinaison de couleur rouge.

Les acides étendus dédoublent la phloridzine en glucose et en une nouvelle substance que l'on nomme *phlorétine* :



Sous l'influence de l'acide azotique concentré, la phloridzine se transforme en acide oxalique et *phlorétine nitrées* $C^{24}H^{11}(AzO^4)O^8$.

La phloridzine se combine avec la chaux et la baryte. Sa dissolution aqueuse précipite le sous-acétate de plomb.

Lorsqu'on maintient la phloridzine en fusion dans un courant de gaz ammoniac, elle absorbe 12 pour 100 en poids de ce gaz. Le composé ammoniacal ainsi obtenu se conserve facilement à l'abri de l'air; mais, par l'action de l'oxygène, il devient successivement jaune, rouge, et finit par former un composé ammoniacal bleu, nommé *phloridzéate d'ammoniaque* (M. STAS). Le phloridzéate d'ammoniaque se produit dans les mêmes circonstances que l'orcéine; ses reflets sont cuivreux et métalliques comme ceux du bleu de Prusse ou de l'indigo. Il est très-soluble dans l'eau et lui communique une teinte bleue très-riche; il est insoluble dans l'alcool, l'esprit de bois et l'éther. La dissolution du phloridzéate d'ammoniaque précipite les sels de fer, de zinc, de plomb et d'argent. Tous les agents de réduction, l'hydrogène, l'acide sulfhydrique, décolorent la dissolution du phloridzéate d'ammoniaque; la liqueur reprend sa couleur bleue sous l'influence de l'oxygène. En traitant le phloridzéate d'ammoniaque par un acide, on obtient un corps brun rougeâtre que l'on considère comme de la *phloridzéine*. Cette dernière substance peut être représentée dans sa composition par de la phloridzine qui aurait absorbé de l'oxygène et de l'ammoniaque.

La phloridzéine est incristallisable, amère, soluble dans l'eau bouillante, à peu près insoluble dans l'alcool, l'éther et l'esprit de bois. Elle se décompose facilement sous l'influence de la chaleur, et se transforme en une matière brune lorsqu'on la traite par la potasse ou par la soude.

PRÉPARATION. — On obtient la phloridzine en traitant l'écorce de pomier par de l'alcool faible. L'extrait alcoolique, décoloré par le charbon animal et suffisamment concentré, laisse cristalliser la phloridzine par le refroidissement.

PHLORÉTINE. $C^{30}H^{40}O^{10}$.

La phlorétine est cristallisable, d'une saveur sucrée, peu soluble dans l'éther et soluble en toutes proportions dans l'alcool, dans l'esprit de bois, dans l'acide acétique bouillant. Elle fond à 150° et se décompose ensuite. Elle se combine avec l'ammoniaque comme la phloridzine. Elle s'unit à l'oxyde de plomb et produit un composé défini.

La phlorétine se décompose sous l'influence des alcalis en un acide particulier et en une substance neutre et sucrée, la *phloroglucine*.

L'acide azotique convertit la phlorétine en un dérivé nitré, la *phlorétine nitrée*.

La phlorétine absorbe le chlore et le brome, et fournit ainsi des produits de substitution chlorés et bromés cristallisables; parmi ces composés, la *phlorétine quadribromée* seule a été bien étudiée. Un excès de brome décompose la phlorétine et donne naissance à différents dérivés bromés de la phloroglucine.

Pour obtenir la phlorétine, il suffit de dissoudre à froid la phloridzine dans un acide étendu et de chauffer la liqueur à 70° : la phlorétine se dépose à l'état cristallin.

PHLORÉTINE QUADRIBROMÉE. $C^{30}H^{10}Br^{4}O^{10}$.

La phlorétine quadribromée forme de petits cristaux aiguillés, de couleur jaune pâle : ces cristaux ne contiennent pas d'eau de cristallisation : ils fondent entre 205° et 210°, prennent une coloration rouge foncé et se décomposent avec effervescence.

La phlorétine quadribromée est insoluble dans l'eau bouillante, légèrement soluble dans l'alcool bouillant, assez soluble dans l'éther; la dissolution étherée de phlorétine quadribromée, décolorée par le charbon animal, laisse déposer des cristaux incolores qui prennent de nouveau une coloration jaune au bout de quelque temps; la soude et l'ammoniaque dissolvent la phlorétine quadribromée en se colorant en jaune; la dissolution ammoniacale se colore en brun au bout de quelque temps. L'eau de chaux colore en violet la phlorétine quadribromée en la transformant en une substance amorphe de la même couleur.

La phlorétine quadribromée s'obtient par l'action du brome sur la phlorétine. La phlorétine, réduite en poudre, délayée dans l'éther et placée dans un mélange réfrigérant, s'empare du brôme qui est ajouté goutte à goutte et produit un léger dégagement de chaleur. Lorsque l'absorption cesse d'avoir lieu, il reste un mélange de phloridzine tribromée et de phloridzine quadribromée; on peut retirer de ce mélange la phlorétine quadribromée en le faisant bouillir avec une grande quantité d'eau, en traitant le résidu par l'alcool bouillant et en mélangeant la dissolution avec un volume égal d'eau bouillante. Les cristaux ainsi obtenus peuvent être purifiés par des ébullitions successives avec l'alcool étendu et l'alcool bouillant. (MM. SCHMIDT et HESSE.)

PHLORÉTINE NITRÉE.

La phlorétine nitrée résulte de l'action de l'acide azotique sur la phlorétine.

Cette substance est amorphe, de couleur brune, insoluble dans l'eau et les acides étendus, soluble dans l'alcool, l'esprit de bois et les alcalis. Elle se décompose à 150° en dégageant du bioxyde d'azote. L'acide sulfurique la dissout en prenant une teinte rouge de sang.

ACIDE PHLORÉTIQUE. $C^{18}H^{10}O^6$.

L'acide phlorétique forme de longs prismes fusibles. Il se dissout facilement dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Il est bibasique, et sa composition doit être représentée par la formule $C^{18}H^{10}O^6$.

L'acide phlorétique, soumis à l'action de la chaleur, donne des vapeurs piquantes, brûle et laisse seulement comme résidu une petite quantité de charbon.

Le brôme, en réagissant sur l'acide phlorétique, donne de l'*acide bibromo-phlorétique*.

L'acide phlorétique, projeté à l'état pulvérulent dans un flacon rempli de chlore, fond avec dégagement de chaleur : la couleur du chlore disparaît et ce gaz est remplacé par de l'acide chlorhydrique. Le produit de cette réaction est insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans l'alcool et dans l'éther. Par l'évaporation de ces dissolutions, il reste une masse glutineuse qui peut se combiner avec la soude. La combinaison ainsi formée s'épaissit au bout de quelque temps en une masse cristalline, déliquescente.

L'acide azotique concentré, en réagissant sur l'acide phlorétique, le transforme en *acide binitrophlorétique*. Si l'on n'a pas soin de refroidir, il se forme en même temps de l'acide oxalique.

L'acide phlorétique, traité par l'acide sulfurique anhydre, donne naissance à un acide copulé, qui a été désigné sous le nom d'*acide sulfophlorétique*.

L'acide phlorétique, soumis à l'action du chlorure d'acétyle, du chlorure de butyryle, ou du chlorure de benzoïle, donne naissance à des acides particuliers : l'*acide acétylphlorétique* est le seul de ces acides dont les propriétés soient bien connues; la production de ces acides est accompagnée d'un dégagement d'acide chlorhydrique.

L'acide phlorétique, broyé avec du perchlore de phosphore, devient liquide, s'échauffe et laisse dégager avec effervescence une grande quantité d'acide chlorhydrique. Le produit de la réaction, chauffé à 110°, donne un résidu qui se décompose, par l'action de l'eau, en acide phlorétique, acide chlorhydrique et acide phosphorique.

Les phlorétates cristallisent facilement. Lorsqu'on sature l'acide phlorétique libre par des carbonates, on obtient des phlorétates qui doivent être considérés comme acides, car ils ne renferment qu'un seul équivalent de métal.

Le *phlorétate acide de cuivre* forme de beaux prismes vert-émeraude, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool, solubles dans l'éther; leur composition à l'état sec est représentée par la formule $C^{16}H^{60}O^5, CuO$.

Lorsqu'on ajoute de l'eau de baryte à une solution bouillante de sel de baryte acide, on obtient un précipité volumineux qui peut être purifié par voie de cristallisation dans l'eau bouillante. Ce sel renferme $C^{18}H^{90}O^5, 2BaO + 4HO$. Il perd 4 équivalents d'eau à 100 degrés.

Lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps une solution éthérée de phlorétate de cuivre, il s'en sépare des paillettes bleues d'un sel de cuivre qui, desséché à 120°, renferme $C^{18}H^{90}O^5, 2CuO$.

Le phlorétate de baryte, chauffé avec de la chaux caustique et un peu de poudre de verre, donne du *phlorétol* : la même combinaison peut être obtenue par la distillation du phlorétate de chaux avec le formiate de chaux.

L'acide phlorétique est préparé en dissolvant la phlorétine dans la potasse d'une densité de 1,25 dans la proportion de 4 grammes de phlorétine sur 200 centimètres cubes de solution alcaline, en faisant bouillir et en évaporant jusqu'à consistance d'un sirop épais. Après avoir ajouté de l'eau, on fait passer un courant d'acide carbonique à travers la liqueur, pour saturer l'excès de potasse, on évapore de nouveau et l'on reprend par l'alcool bouillant. La solution alcoolique mélangée avec de l'éther laisse déposer du phlorétate de potasse sous la forme d'un liquide oléagineux. Ce sel est séparé par décantation; on le dissout dans l'eau, on concentre et l'on décompose la solution sirupeuse par l'acide chlorhydrique. L'acide phlorétique se sépare et fait prendre la liqueur en masse. Les cristaux exprimés sont purifiés par plusieurs cristallisations dans l'eau.

(M. H. HLASIWETZ.)

ACIDE SULFOPHLORÉTIQUE.

L'acide sulfophlorétique a été préparé en traitant l'acide phlorétique par l'acide sulfurique anhydre.

Cet acide forme une masse sirupeuse, d'une acidité très-énergique : il est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sulfophlorétate de baryte* est cristallin, insoluble dans l'alcool et dans l'éther : il ne perd son eau de cristallisation qu'à 160°.

Le *sulfophlorétate de soude* est cristallin, soluble dans l'eau : il ne perd son eau de cristallisation qu'à 200°.

Le *sulfophlorétate de chaux* est cristallin ; le *sulfophlorétate de magnésie* est gommeux. (M. NACHBAUR.)

ACIDE BINITROPHLORÉTIQUE. $C^{18}H^8(AzO^4)^2O^6$.

L'acide binitrophlorétique a été obtenu par l'action de l'acide nitrique concentré sur l'acide phlorétique, sous la forme de cristaux jaune-citron, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool.

Les cristaux d'acide binitrophlorétique se dissolvent dans les alcalis en donnant une liqueur d'une couleur jaune rougeâtre très-intense. Ces cristaux présentent d'abord une saveur presque nulle, qui devient ensuite faiblement amère.

L'acide binitrophlorétique, chauffé sur du platine, fond et brûle avec une flamme fuligineuse, sans laisser de résidu.

Les *binitrophlorétates* peuvent être obtenus en saturant la dissolution aqueuse d'acide binitrophlorétique par les carbonates.

(M. H. HLASIWETZ.)

ACIDE BIBROMOPHLORÉTIQUE. $C^{18}H^8Br^2O^6$.

L'acide bibromophlorétique résulte de l'action du brome sur l'acide phlorétique.

Cet acide se dépose de sa solution alcoolique en prismes durs, incolores, très-faibles, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

ACIDE PHLORÉTHYLAMIQUE. $C^{18}H^{14}AzO^4$.

Lorsqu'on traite l'éther phlorétique par l'ammoniaque, il s'y dissout peu à peu en se décomposant.

La liqueur donne, par l'évaporation, une masse cristalline qui peut être purifiée par de nouvelles cristallisations dans l'eau.

L'acide phloréthylamique ainsi obtenu forme des prismes fins et brillants, solubles dans l'eau chaude, dans l'alcool et dans l'éther, et fusibles de 110° à 115°.

(M. H. HLASIWETZ.)

ACIDE ACÉTYLPHLORÉTIQUE, $C^{18}(C^4H^3O^2)H^6O^6$.

L'acide acétylphlorétique forme des cristaux incolores, déliés, qui décomposent les carbonates, fondent à la température de l'ébullition de l'eau, se subliment en partie et se dissolvent dans l'éther. Ces cristaux ne sont pas colorés par le sesquichlorure de fer. Lorsqu'on les dissout à chaud dans de l'acide azotique de concentration ordinaire, on obtient un dérivé nitré, l'acide *nitroacétylphlorétique* $C^{18}(C^4H^3O^2)(AzO^4)^2H^7O^6$ sous forme de lamelles présentant l'éclat de l'or. (M. DE GILM.)

PHLORÉTOL. $C^{16}H^{10}O^2$.

Le phlorétol a été obtenu en mélangeant le phlorétate de baryte avec de la chaux caustique et un peu de poudre de verre, et en distillant ce mélange. Le liquide brun qui se produit ainsi, doit être rectifié.

Le phlorétol pur est incolore et paraît bouillir à 220° ; il est doué d'une odeur aromatique qui rappelle celle de l'hydrate de phényle. Il est plus dense que l'eau et presque insoluble dans ce liquide. Sa densité à 12° est égale à 1,0374.

Le brome et le chlore transforment le phlorétol en produits de substitution chlorés et bromés.

L'acide azotique concentré le transforme en *trinitrophlorétol* $C^{16}(AzO^4)^3H^9O^2$. (M. H. HLASIWETZ.)

PHLOROGLUCINE. $C^{12}H^6O^6$.

La phloroglucine résulte du dédoublement de la phlorétine et de la quercétine.

La phloroglucine se dépose de sa dissolution étherée sous la forme de cristaux anhydres : elle est neutre et présente une saveur douce. Elle est fixe à la température ordinaire, et même à la température de 100° ; elle fond vers 220° , se sublime en partie sans donner naissance à aucune odeur particulière et s'épaissit par le refroidissement.

Une dissolution ammoniacale de phloroglucine, agitée avec de l'air, devient d'abord rouge, puis brune : elle fournit, par l'évaporation, de la *phloramine* en aiguilles fines, solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther, et devient ensuite opaque. La phloroglucine, en dissolution concentrée, est transformée par le brome en *tribromophloroglucine*. L'acide chlorhydrique concentré colore la phloroglucine en rouge jaunâtre. L'acide azotique transforme la phloroglucine en *phloroglucine nitrée* qui cristallise en belles écailles rouges, d'une saveur amère, solubles dans l'eau chaude. La phloroglucine, soumise à l'action du chlorure d'acétyle, donne des prismes blancs de *phloroglucine acétylée*. Le chlorure de benzoïle donne un composé analogue. La

phloroglucine réduit la dissolution alcaline d'oxyde de cuivre, l'azotate de protoxyde de mercure, et surtout l'azotate d'argent ammoniacal.

(M. H. HLASIWETZ.)

QUERCITRIN. $C^{58}H^{30}O^{34}$.

Ce corps, découvert par M. Chevreul, a été étudié successivement par plusieurs chimistes, et notamment par MM. Bolley, Rigaut, Hlasiwetz.

Le quercitrin est cristallin, jaune, amer, peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool; les alcalis le font passer au vert, puis au jaune orangé. Il est précipité en jaune par l'acétate de plomb, le protochlorure d'étain, l'acétate de cuivre.

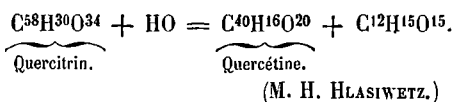
Le perchlorure de fer colore en vert les dissolutions de quercitrin.

Le quercitrin, chauffé dans une cornue, laisse dégager des vapeurs qui se condensent en forme d'aiguilles jaunes, et laisse un résidu de charbon. Quand on le distille avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, il produit de l'acide formique.

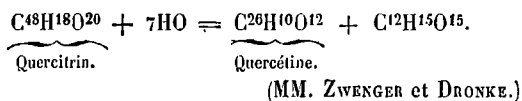
Les acides étendus convertissent le quercitrin en glucose et en une substance jaune, la *quercétine*.

(M. RIGAUT.)

Ce dédoublement peut être représenté par l'équation suivante :



D'après des expériences récentes, le quercitrin et la quercétine devraient être représentés par des formules différentes, et leur dédoublement serait exprimé par l'équation suivante :



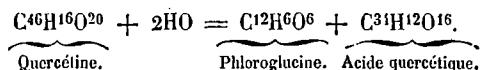
PRÉPARATION. — La quercétine est obtenue en traitant l'écorce pulvérisée du *Quercus nigra* par l'alcool, en précipitant le tannin par la gélatine ou par la chaux : la liqueur est évaporée, et le résidu repris par l'alcool.

QUERCÉTINE. $C^{40}H^{16}O^{20}$.

La quercétine est cristallisable, inodore, insipide, inaltérable au contact de l'air, fusible, soluble dans l'eau, plus soluble dans l'ammoniaque, l'acide acétique, et très-soluble dans l'alcool. Elle prend une teinte verte au contact du perchlorure de fer.

La quercétine se dédouble par l'action des alcalis en phloroglucine et en acide quercétique.

Ce dédoublement peut être représenté par l'équation suivante :



On l'obtient en faisant bouillir pendant quelque temps du quercitrin avec de l'acide sulfurique étendu. (M. RIGAUT.)

ACIDE QUERCÉTIQUE. $C^{34}H^{12}O^{16}$.

L'acide quercétique pur constitue des aiguilles soyeuses peu solubles dans l'eau froide, mais solubles dans l'eau chaude, dans l'alcool et dans l'éther. Sa dissolution aqueuse se colore à l'air.

Les cristaux d'acide quercétique sont efflorescents : ils se volatilisent partiellement. Leur dissolution réduit les sels d'argent ; le perchlorure de fer la colore en noir.

En versant quelques gouttes d'une dissolution alcaline dans l'acide quercétique en dissolution étendue, le liquide jaunit d'abord et devient d'un beau cramoisi par l'agitation à l'air.

Le même acide colore en rouge l'acide sulfurique concentré ; l'eau sépare ensuite des flocons rouges qui deviennent d'un pourpre magnifique au contact des alcalis.

L'acide quercétique cristallisé peut être représenté par la formule $C^{34}H^{12}O^{16} + 7HO$. (M. H. HLASIWETZ.)

ROBININE. $C^{50}H^{30}O^{32}, 11HO$.

Les fleurs de *Robinia pseudo-acacia* contiennent un glucoside particulier qui a été désigné sous le nom de *robinine*.

La robinine, desséchée à l'air, peut être représentée par la formule $C^{50}H^{30}O^{32} + 11HO$: elle perd 11HO par la dessiccation à 100°, et devient $C^{50}H^{30}O^{32}$.

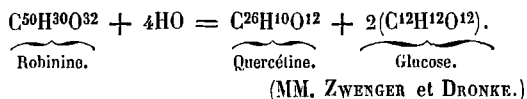
La robinine cristallise en aiguilles fines, d'une couleur jaune-paille ; elle est neutre et possède une saveur à peine sensible lorsqu'elle est à l'état solide. Elle est peu soluble à froid dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther ; mais elle se dissout bien dans l'eau bouillante. Elle fond à 195° ; à une température plus élevée, elle se décompose.

La robinine est rapidement dissoute par les hydrates alcalins et les carbonates alcalins, et donne ainsi une couleur jaune qui ne se modifie pas par l'action de l'air. L'acide azotique concentré et surtout fumant, en réagissant sur la robinine, donne de l'acide oxalique et de l'acide picrique.

Une dissolution alcaline d'oxyde de cuivre et une dissolution de chlorure d'or sont réduites rapidement par la robinine à la température de l'ébullition, tandis que l'azotate d'argent n'est réduit que lentement et

incomplètement. L'acétate de plomb ne produit pas de précipité dans les dissolutions de robinine.

L'acide sulfurique étendu dédouble à la température de l'ébullition la robinine en quercétine et en glucose. L'acide chlorhydrique opère aussi ce dédoublement, qui peut être représenté par l'équation suivante :



RHAMNINE. $C^{46}H^{28}O^{28}$.

L'étude des baies du *Rhamnus tinctoria*, qui avait déjà été faite par Kane, a été reprise par M. Gellatly.

D'après ce dernier, l'alcool enlève à ces baies une quantité considérable d'une substance jaune qui a pu facilement être obtenue en cristaux déliés, et qui paraît être la xanthorhamnine de Kane à un plus grand état de pureté.

Cette substance affecte la forme d'aiguilles jaunes, soyeuses, presque sans saveur, solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

La rhamnine, soumise à l'ébullition avec l'acide sulfurique concentré, se dédouble en glucose et en *rhamnétine*, qui se dépose sous la forme d'un précipité jaune presque insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Ce dédoublement peut être représenté par l'équation suivante :

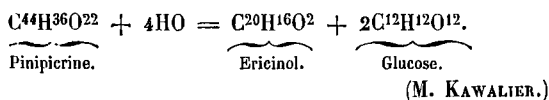


Suivant Hlasiwetz, la rhamnine pourrait bien être du quercitrin et la rhamnétine de la quercétine.

PINIPICRINE. $C^{44}H^{36}O^{22}$.

La pinipicrine est d'un brun jaunâtre ; elle est incristallisable, amère, insoluble dans l'éther, soluble dans l'eau, dans un mélange d'alcool et d'éther. Quand on soumet à l'action de la chaleur une dissolution aqueuse de pinipicrine additionnée d'acide chlorhydrique, il se produit une matière sucrée ayant la composition du glucose desséché à 100°, et une substance huileuse qui a été nommée *éricinol*.

Ce dédoublement peut être représenté par la formule :



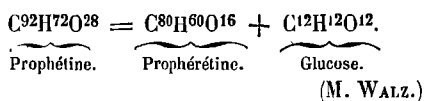
La pinipicrine existe dans les feuilles de *Pinus sylvestris*.

PROPHÉTINE. $C^{92}H^{72}O^{28}$.

La substance amère du *Cucumis prophetarum* a été découverte par Winckler et étudiée par Walz.

Elle est essentiellement composée d'un principe particulier, la *prophétine*, qui se dédouble, par l'ébullition avec l'acide chlorhydrique, en glucose et en une nouvelle substance qui a été désignée sous le nom de *prophérétine*.

Ce dédoublement peut être représenté par l'équation suivante :

SALICINE. $C^{26}H^{18}O^{14}$.

C ²⁶	1950,00		54,54
H ¹⁸	223,00		6,29
O ¹⁴	1400,00		39,17
	3575,00		100,00

La salicine a été découverte dans l'écorce de saule par M. Leroux. M. Buchner l'a signalée, en Allemagne, presque en même temps que M. Leroux, et M. Braconnot l'a trouvée dans plusieurs espèces de saules et de peupliers.

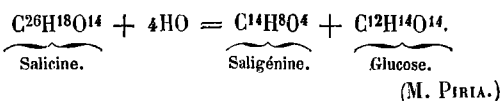
PROPRIÉTÉS. — La salicine cristallise en aiguilles blanches, d'une saveur amère; elle n'exerce aucune action sur les réactifs colorés; elle fond à 120° et se décompose à une température plus élevée.

100 parties d'eau froide dissolvent 5,6 parties de saliciné. Cette substance se dissout en toutes proportions dans l'eau et l'alcool bouillants; elle est insoluble dans l'éther.

Les dissolutions de salicine ont une saveur amère; elles dévient à gauche la lumière polarisée et ne sont troublées ni par le sous-acétate de plomb, ni par le tannin, ni par la gélatine.

L'acide sulfurique concentré colore la salicine en rouge de sang, et produit un acide double, l'*acide sulfurifique*, qui forme avec la chaux un sel brun, pulvérulent. Si le mélange est chauffé, il donne, en outre, un corps particulier d'un vert-olive, qui a été nommé *olivine*.

Sous l'influence des acides étendus et de la synaptase, la salicine se convertit en une nouvelle substance, la *saligénine* :



L'acide chromique transforme la salicine en hydrure de salicyle et en acide formique.

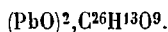
L'acide plombique, ou un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, change complètement la salicine en acide formique. L'acide azotique étendu convertit à froid la salicine en *hélicine*, $C^{26}H^{16}O^{14}$, qui ne diffère de la salicine que par 2 équivalents d'hydrogène. L'action prolongée de l'acide azotique bouillant sur la salicine donne de l'acide oxalique et de l'acide carbazotique. La salicine, traitée par le chlore, produit une série de corps chlorés dérivés par substitution :

Chlorosalicine.	$C^{26}H^{17}ClO^{14}, 4HO$
Bichlorosalicine	$C^{26}H^{16}Cl^2O^{14}, 2HO.$
Perchlorosalicine.	$C^{26}H^{15}Cl^3O^{14}, 2HO.$

La salicine, chauffée au rouge avec un excès de potasse, perd de l'hydrogène et donne de l'oxalate et du salicylate de potasse.

Lorsqu'on distille la salicine sur de la chaux vive, on obtient de l'acide phénique et de l'hydrure de salicyle.

La salicine, mise en présence de l'acétate de plomb ammoniacal, se combine avec l'oxyde de plomb en perdant 5 équivalents d'eau, et produit un composé qui a pour formule :



PRÉPARATION. — Pour obtenir la salicine, il faut épuiser l'écorce de saule par l'eau bouillante, ajouter dans cet extrait du sous-acétate de plomb qui forme un précipité abondant ; filtrer la liqueur, enlever l'excès de plomb qu'elle renferme au moyen de l'acide sulfurique, et évaporer convenablement. La salicine cristallise par le refroidissement.

On peut encore faire digérer l'extrait aqueux d'écorce de saule avec de l'oxyde de plomb, filtrer la liqueur et évaporer jusqu'à consistance sirupeuse. La salicine se dépose au bout de quelques jours ; elle est purifiée par des cristallisations successives. (M. DUFLOS.)

CHLOROSALICINE. $C^{26}H^{17}ClO^{14}, 4HO.$

La chlorosalicine cristallise en longues aiguilles soyeuses et très-légères. Elle se dissout dans l'alcool, mais elle est insoluble dans l'éther. La chaleur lui fait perdre son eau de cristallisation. Elle fond ensuite en un liquide transparent, incolore, et enfin se décompose.

Elle est inodore quand elle est pure ; sa saveur est amère.

La synaptase décompose la chlorosalicine en glucose et en *chlorosaligénine*.

BICHLOROSALICINE. $C^{26}H^{16}Cl^2O^{14}, 2HO.$

La bichlorosalicine pure cristallise en longues aiguilles soyeuses et blanches comme de la neige. Elle est inodore, à peine soluble dans l'eau

froide, peu soluble dans l'eau bouillante, assez soluble dans l'alcool, et presque insoluble dans l'éther; sa saveur est légèrement amère. A 100°, elle abandonne toute son eau de cristallisation; au-dessus de 100°, elle fond en un liquide transparent qui se prend par le refroidissement en une masse vitreuse non cristalline; à une température plus élevée, elle se décompose. Elle donne à la distillation une liqueur acide et une huile colorée.

La synaptase décompose la bichlorosalicine en glucose et en *bichlorosaligénine*.

PERCHLOROSALICINE. $C^{26}H^{15}Cl^2O^{14}, 2HO$.

La perchlorosalicine cristallise en petites aiguilles de couleur jaunâtre. Elle est presque entièrement insoluble dans l'eau et très-peu soluble dans l'eau bouillante. Sa saveur est amère. Elle n'a pas d'odeur quand elle est pure. Elle perd à 100° ses 2 équivalents d'eau de cristallisation.

Par l'action de la synaptase, elle paraît donner du glucose et de la *perchlorosaligénine*.

SALIGÉNINE. $C^{14}H^{8}O^4$.

C^{14}	1050,00	67,74
H^8	100,50	6,45
O^4	400,00	25,81
	<hr/>		<hr/>
	1550,00		100,00

La salicine se dédouble, comme nous l'avons dit, sous l'influence des acides étendus ou de la synaptase, en glucose et en *saligénine*.

PROPRIÉTÉS. — La saligénine est soluble dans l'alcool et l'éther; elle cristallise en tables nacrées qui sont douces au toucher; elle fond à 62°, et se volatilise en partie lorsqu'on l'expose à une température de 100°. Par l'action d'une chaleur prolongée, la saligénine perd 2 équivalents d'eau et se transforme en *salirétine*, $C^{14}H^6O^2$. Les alcalis en dissolution étendue la transforment également en salirétine.

La saligénine, chauffée avec les alcalis en fusion, dégage de l'hydrogène et donne des salicylates alcalins. Les corps oxydants transforment la saligénine en hydrure de salicyle. La solution aqueuse de saligénine produit une belle couleur indigo lorsqu'on la mêle avec les sels de fer au maximum.

On a pu obtenir les saligénines mono, bi et trichlorées en faisant agir la synaptase sur les salicines mono, bi et trichlorées.

PRÉPARATION. — La saligénine est préparée en général par la méthode suivante: On mélange intimement 50 grammes de salicine pulvérisée, 3 grammes de synaptase et 200 grammes d'eau distillée. Le tout est

introduit dans un flacon de verre qui est chauffé au bain-marie jusqu'à 40°. La décomposition de la salicine commence alors et s'achève ordinairement dans l'espace de douze heures. La saligénine qui se produit, ne trouvant pas une quantité d'eau suffisante pour se dissoudre, se dépose en grande partie sous forme de rhomboédres.

Pour extraire la saligénine restée dans les eaux mères, on les agite avec leur propre volume d'éther, qui enlève la saligénine et l'abandonne, par le refroidissement, en lamelles incolores, d'un éclat nacré.

(M. PIRIA.)

SALIRÉTINE. C¹⁴H⁶O².

C ¹⁴	1050,00	79,24
H ⁶	75,00	5,66
O ²	200,00	15,10
	<u>1325,00</u>		<u>100,00</u>

La salirétine peut être obtenue, en soumettant la saligénine à des agents qui déterminent la séparation de 2 équivalents d'eau, ou bien en faisant bouillir une dissolution aqueuse de salicine avec les acides chlorhydrique ou sulfurique étendus.

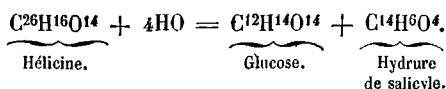
Elle se présente avec l'aspect d'une substance résineuse, jaunâtre; elle est insoluble dans l'eau, soluble au contraire dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique concentré. L'acide sulfurique concentré la colore en rouge.

HÉLICINE. C²⁶H¹⁶O¹⁴.

C ²⁶	1950,00	54,92
H ¹⁶ ..	200,00	5,63
O ¹⁴	1400,00	39,45
	<u>3550,00</u>		<u>100,00</u>

L'hélicine a été découverte par M. Piria.

PROPRIÉTÉS. — Cette substance cristallise en petites aiguilles blanches et très-fines; elle est très-soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool et insoluble dans l'éther; elle contient 3 équivalents d'eau de cristallisation; elle fond à 175°; sous l'influence des alcalis étendus, des acides ou de la synaptase, elle se dédouble en glucose et en hydrure de salicyle :



L'hélicine n'agit pas sur les dissolutions métalliques.

L'action du chlore sur l'hélicine humide donne la *chlorhélicine*,

$C^{26}H^{15}ClO^{14}$, qui, en présence de la synaptase, se dédouble en glucose et en chlorure de salicyle.

Le brôme convertit l'hélicine en *bromhélicine*, $C^{26}H^{15}BrO^{14}$.

PRÉPARATION. — Pour obtenir l'hélicine, on délaye 1 partie de salicine réduite en poudre dans 10 parties d'acide azotique à 20° Baumé, et l'on place ce mélange dans un vase ouvert. Au bout de vingt-quatre heures, la dissolution de la salicine est complète, surtout quand on a eu soin d'agiter de temps à autre le mélange, et des cristaux d'hélicine se déposent au fond du vase. On exprime ces cristaux dans du papier et l'on achève de les purifier en les lavant avec de l'éther.

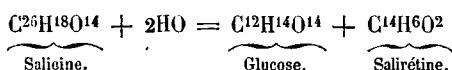
HÉLICOÏDINE.

Lorsqu'on fait agir sur la salicine de l'acide azotique marquant seulement 12° Baumé, il se produit un corps nouveau, l'*hélécôïdine*, $C^{52}H^{32}O^{24}$.

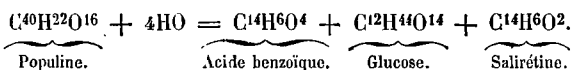
(M. PIRIA.)

L'hélécôïdine se dédouble, sous l'influence de la synaptase, en glucose, en saligénine et en hydrure de salicyle.

Nous plaçons à la suite de la salicine une substance, la *populine*, $C^{40}H^{22}O^{16}$, qui éprouve, sous l'influence des acides étendus ou d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, des transformations analogues à celles que subit la salicine par l'action des mêmes agents. Ainsi les acides étendus, qui convertissent la salicine en glucose et en salirétine :



changent la populine en acide benzoïque, en glucose et en salirétine :



La salicine, chauffée avec un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, donne de l'hydrure de salicyle. On produit également de l'hydrure de salicyle en soumettant à la distillation un mélange formé de populine, d'acide sulfurique et de bichromate de potasse.

POPULINE. $C^{40}H^{22}O^{16}$ (à 100°).

C ⁴⁰	3000,00	61,53
H ²²	275,00	5,64
O ¹⁶	1600,00	32,83
	<u>4875,00</u>		<u>100,00</u>

Cette substance a été découverte par M. Braconnot dans l'écorce et les feuilles du tremble (*Populus tremula*).

La populine cristallise en aiguilles brillantes et incolores, d'une saveur sucrée. Elle est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, dans l'alcool bouillant et dans les acides concentrés. Elle contient 4 équivalents d'eau de cristallisation qui se dégagent par une dessiccation à 100°.

Lorsqu'on fait bouillir la populine avec l'eau de baryte, il se produit bientôt une dissolution incolore dont on peut séparer l'excès de baryte au moyen de l'acide carbonique; la dissolution ne contient plus alors que du benzoate de baryte et de la salicine.

L'acide azotique, d'une densité de 1,30, dissout la populine et la transforme en *benzohélicine*, qui peut être considérée comme une combinaison d'acide benzoïque, d'hydrure de salicyle et de glucose.

La magnésie caustique décompose la benzohélicine avec l'aide de l'ébullition : il se produit du benzoate de magnésie et de l'hélicine.

La synaptase ne fait éprouver aucune altération à la populine.

Pour obtenir la populine, il faut épuiser l'écorce de tremble par l'eau bouillante, verser de l'acétate de plomb dans la liqueur, filtrer et évaporer jusqu'à consistance sirupeuse. La populine se dépose à l'état cristallin par le refroidissement. On décolore cette substance au moyen du noir animal, et on la soumet à une dernière cristallisation.

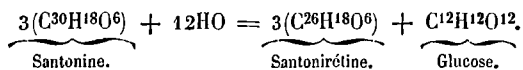
(M. PIRIA.)

SANTONINE. C³⁰H¹⁸O⁶.

La santonine, que nous avons déjà étudiée sous le nom d'*acide santonique*, paraît appartenir à la classe des glucosides.

Des expériences récentes tendent en effet à faire admettre qu'elle se dédouble sous l'influence des acides étendus en glucose et en santonirétine.

Ce dédoublement peut être représenté par l'équation suivante :



La santonirétine se présente sous la forme d'écaillés résineuses, jaunâtres, sans saveur, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

(M. KOSMANN.)

SAPONINE.

Cette substance, qui est un véritable glucoside, a été trouvée par M. Bussy, dans la saponaire d'Égypte.

PROPRIÉTÉS. — La saponine est blanche, incristallisable, d'une saveur douce, qui devient ensuite âcre et astringente : c'est un sternutatoire puissant. Elle se dissout en toutes proportions dans l'eau. Sa dissolution

mousse comme celle du savon ; elle laisse pour résidu, lorsqu'on l'évapore à sec, un vernis brillant et très-friable.

L'alcool étendu dissout de grandes quantités de saponine, tandis que l'alcool absolu n'en prend que $\frac{4}{50}$ de son poids.

La saponine, étant soluble à la fois dans l'eau et l'alcool, peut servir à préparer des émulsions laiteuses avec des résines, du camphre, des huiles, etc. La viscosité de ses dissolutions permet de leur faire tenir en suspension des corps très-denses. Ainsi le mercure, agité avec une dissolution alcoolique de saponine, se divise en petites gouttelettes qui restent suspendues pendant plusieurs mois dans la liqueur. (M. LEBŒUF.)

Lorsqu'on soumet la saponine à la distillation, elle noircit, se boursoufle et donne une huile empyreumatique acide.

L'acide azotique concentré et bouillant attaque la saponine : il se produit dans la réaction un corps résineux jaune, de l'acide mucique et de l'acide oxalique.

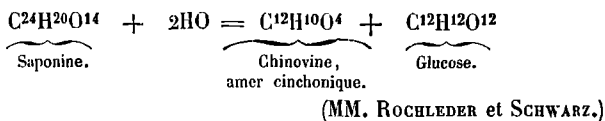
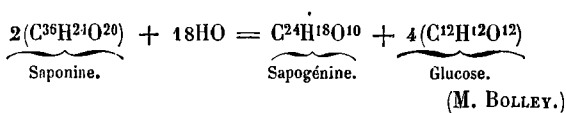
La saponine se convertit, sous l'influence des acides affaiblis ou des dissolutions alcalines étendues, en un acide particulier qui a été nommé *acide esculique*. (M. FREMY.)

L'eau de baryte, versée dans une dissolution de saponine, y forme un précipité blanc, soluble dans l'eau et dans les dissolutions de saponine.

L'acétate neutre de plomb ne trouble pas les dissolutions de saponine ; mais le sous-acétate de plomb les précipite en blanc.

Les chimistes ne sont pas d'accord sur la formule qui doit être attribuée à la saponine, ni sur l'équation qui exprime son dédoublement.

Nous donnerons ici les diverses formules qui ont été proposées :



M. Hlasiwetz, ayant reconnu dans ces derniers temps que la chinovine, étudiée précédemment par nous sous le nom d'*acide quinovatique*, devait être considérée comme un glucoside mannitanique et se dédoublait en un nouvel acide, l'*acide chinovique*, et en *mannitane*, la dernière formule devrait encore être changée.

Dans certains pays, on emploie la saponine, ou du moins les parties végétales qui la contiennent, pour dégraisser les laines qui pourraient être altérées par les dissolutions alcalines.

ÉTAT NATUREL. — EXTRACTION. — La saponine paraît être assez répandue dans le règne végétal. MM. Boutron et Henry l'ont trouvée en effet dans l'écorce du *Quillaia saponaria*; Braconnot en a reconnu la présence dans l'écorce des *Gymnocladus muscula* et *canadensis*; Bley et Bussy, dans la racine du *Gypsophila struthium*; Schraeder, dans la racine du *Saponaria officinalis*. Elle existe aussi en quantité considérable dans le marron d'Inde (FREMY). D'après Malapert, la saponine doit en outre se rencontrer dans les plantes suivantes: *Agrostemma githago*, *Silene nutans*; *Dianthus caryophyllus*, *D. cæsius*, *D. carthusianorum*, *D. prolifer*; *Lychnis dioica*, *L. chalcedonica*, *L. flos-cuculi*; *Silene inflata*, *Cucubalus behen*; *Gypsophila fastigiata*, *G. acutifolia*, *G. altissima* (famille des Caryophyllées); *Anagallis arvensis*, *A. cærulea* (famille des Primulacées).

M. Bussy a obtenu la saponine en traitant la saponaire d'Égypte pulvérisée, par l'alcool à 90° bouillant; la saponine se précipite par le refroidissement sous forme de flocons blancs.

ACIDE ESCULIQUE. C²⁶H²³O¹².

C ²⁶	1950,00	56,72
H ²³	287,50	8,36
O ¹²	1200,00	34,92
	<u>3437,50</u>		<u>100,00</u>

Cet acide a été découvert en soumettant la saponine contenue dans les marrons d'Inde à l'action des acides et des alcalis. (M. FREMY.)

L'acide esculique est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, et se dépose de cette dissolution en cristaux grenus. L'acide azotique l'attaque et le transforme en une substance résineuse jaune qui est azotée.

Les esculates alcalins sont solubles dans l'eau, avec laquelle ils forment des gelées. Ces sels cristallisent dans l'alcool.

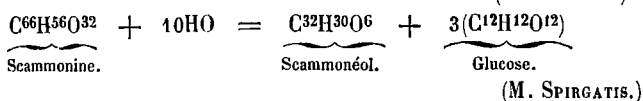
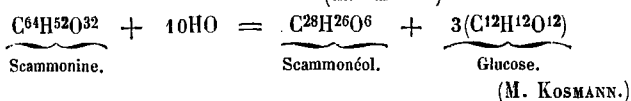
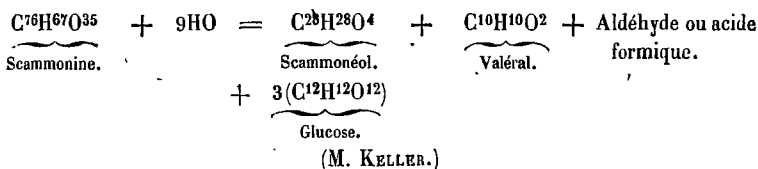
Les autres esculates sont insolubles. L'acide esculique est un acide très-faible, qui, sous plusieurs rapports, peut être comparé aux acides gras.

D'après quelques chimistes, et notamment M. Bolley, l'acide esculique serait identique avec l'acide quinovatique.

Pour produire facilement l'acide esculique au moyen des marrons d'Inde, on les dessèche, on les réduit en poudre et on les épuise par de l'alcool qui dissout la saponine. Cette dissolution est évaporée à consistance sirupeuse, puis traitée à chaud par la potasse étendue; il se forme une combinaison de matière colorante et de potasse, et un esculate alcalin. La combinaison des matières colorantes et de la potasse est insoluble dans l'alcool faible, tandis que l'esculate de potasse y est soluble. En traitant l'esculate de potasse par un acide, on précipite l'acide esculique, qui est purifié par des lavages à l'eau froide.

SCAMMONINE.

Le principe de la scammonée, qui a été désigné sous le nom de *scammonine*, a été étudié récemment par plusieurs chimistes qui s'accordent à le considérer comme un glucoside; ils expriment toutefois ce dédoublement par des équations différentes :



Cette substance est encore peu connue.

SOLANINE.

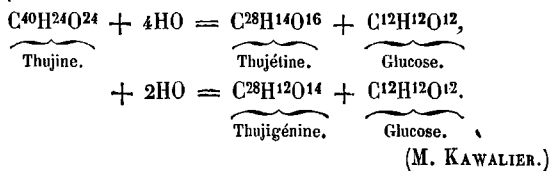
Nous avons déjà étudié, en traitant des propriétés des bases organiques, la solanine, qui est douée de propriétés basiques bien prononcées. Nous y reviendrons seulement pour faire remarquer que, d'après des expériences récentes, la solanine serait un glucoside qui se dédoublerait, sous certaines influences, en glucose et en *solanidine*.

(MM. ZWENGER et KIND.)

THUJINE.

Les parties vertes du *Thuja occidentalis* contiennent un glucoside, de couleur jaune, qui a reçu le nom de *thujine*, et qui paraît se rapprocher beaucoup du quercitrin par ses propriétés.

Son dédoublement peut être représenté par l'équation suivante :



On peut encore extraire des végétaux un grand nombre de corps neutres, dont l'étude, fort incomplète jusqu'à ce jour, ne nous permet pas de préciser ici leurs caractères chimiques. Nous nous bornerons donc à indiquer dans le tableau suivant les noms, les propriétés principales et l'origine de ceux de ces corps qui sont le mieux connus.

NOMS des CORPS NEUTRES.	COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE calculée EN CENTIÈMES.	PROPRIÉTÉS PRINCIPALES.	ORIGINE.
Anémomine	<p>Carbone. . . 61,94 62,16 62,01 54,8 Hydrogène. . 4,31 4,37 4,17 4,4 Oxygène. . . (M. FEHLING.) (MM. LÖWIG et WEIDMANN.)</p>	<p>L'anémomine est blanche, cristallisable, peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle se ramollit vers 150°, puis se décompose en dégageant de l'eau, des vapeurs épaisses et en laissant un résidu de charbon. Le chlorure attaque à chaud l'anémomine en produisant de l'acide chlorhydrique et un corps huileux particulier. L'acide chlorhydrique dissout l'anémomine sans l'altérer. L'acide azotique la convertit en acide oxalique. L'acide sulfurique concentré la charbonne. Les alcalis transforment l'anémomine en un acide peu connu, l'acide <i>anémomique</i> (MM. LÖWIG et WEIDMANN). Lorsqu'on fait réagir à l'ébullition une dissolution aqueuse d'anémomine sur l'oxyde de plomb (M. FEHLING) ou de l'anémomate d'argent, il se forme de l'anémomate de plomb (M. FEHLING) ou de l'anémomate d'argent. L'anémomine est vénéneuse.</p>	<p>L'anémomine provient des feuilles d'<i>Anemone pulsatilla</i>. (M. HEYER.)</p>
Antiarine	<p>Carbone. . . 62,54 62,20 Hydrogène. . 7,48 7,39 Oxygène. . . (M. MULDER.)</p>	<p>L'antiarine se présente en lamelles blanches, d'un éclat nacré, qui sont insolubles, solubles dans 251 parties d'eau froide, 24,7 parties d'eau bouillante, 70 parties d'alcool froid, 28 parties d'éther froid et dans les acides étendus. L'antiarine, soumise à l'action de la chaleur, perd 13,4 pour 100 d'eau de cristallisation à 112°, fond à 220°, puis commence à se décomposer en dégageant des vapeurs acides. L'acide azotique et l'acide chlorhydrique dissolvent l'antiarine sans l'altérer. L'acide sulfurique la colore en brun. L'action de l'antiarine sur l'économie animale est extrêmement énergique : une petite quantité d'antiarine appliquée sur une plaie détermine des vomissements, des convulsions, et enfin la mort.</p>	<p>On retire l'antiarine de l'<i>Urtica antiar</i>, gomme-résine qui découle de l'<i>Antiaris toxicaria</i>, et dont les indigènes de Java se servent pour empoisonner leurs flèches. (M. MULDER.)</p>
Asclépien	<p>Carbone. . . 74,85 74,51 Hydrogène. . 10,77 10,41 Oxygène. . . (M. LIST.)</p>	<p>Ce corps est cristallin, incolore, insipide, insoluble dans l'eau, dans l'alcool, assez soluble dans l'acide acétique, l'essence de térébenthine, l'huile de naphte, et très-soluble dans l'éther. Il fond à 104°, et se prend, par le refroidissement, en une masse amorphe. Une température plus élevée le décompose. La potasse en dissolution aqueuse et bouillante ne lui fait subir aucune altération.</p>	<p>L'asclépien s'extrait du suc lacteux que fournit l'<i>Asclepias syriaca</i>. (M. LIST.)</p>

Cascarilline	<p>Cette substance cristallise en aiguilles prismatiques ou en lames hexagonales incolores qui sont amères, fusibles, décomposables par l'action de la chaleur, peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique. La dissolution de la cascarilline dans l'acide sulfurique est d'un rouge foncé; elle se trouble lorsqu'on l'étend d'eau et prend une teinte verte. La coloration violette de la dissolution de la cascarilline dans l'acide chlorhydrique vire, par l'addition de l'eau, au bleu, puis au vert. Les alcalis, le tannin, l'acétate et le sous-acétate de plomb, ne forment aucun précipité dans les dissolutions aqueuses de cascarilline.</p>	<p>La cascarilline se retire de la cascarille (écorce du <i>Croton eleuteria</i>). (M. DUVAL.)</p>
Cathartine	<p>La cathartine est incristallisable, d'un brun jaunâtre, transparent, amère, soluble dans l'eau, dans l'alcool, et insoluble dans l'éther. Les alcalis la brunissent. Le tannin et le sous-acétate de plomb la précipitent en jaune. Elle est purgative.</p>	<p>On l'extrait du séné (feuilles et fruits de plusieurs arbrisseaux du genre <i>Cassia</i>). (MM. LASSAIGNE et FENEILLE.)</p>
Cédrine	<p>La cédrine cristallise en aiguilles soyeuses, solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau froide. La dissolution est sans action sur les réactifs colorés; sa saveur est amère.</p>	<p>Cette substance est extraite des graines de cédron.</p>
Chéridoxanthine	<p>La chéridoxanthine est cristallisable, mais on l'obtient ordinairement sous l'aspect d'une masse amorphe de couleur jaune, qui est peu soluble dans l'eau froide et plus soluble dans l'eau bouillante. Les dissolutions de chéridoxanthine sont jaunâtres et d'une saveur amère. Les acides et les alcalis ne leur font subir aucune altération.</p>	<p>La chéridoxanthine se rencontre dans les racines, les feuilles et les fleurs de la grande chéiloïne. (M. PROBST.)</p>
Cnicin	<p>Le cnicin forme des aiguilles incolores, d'un éclat soyeux, qui sont incolores, amères, très-peu solubles dans l'eau froide, dans l'éther, assez solubles dans l'eau chaude, l'alcool et l'esprit de bois. La dissolution alcoolique de cnicin dévie la lumière polarisée vers la droite (M. BOUCHARD). Le cnicin, soumis à la distillation, se charbonne en dégageant des vapeurs acides. L'acide sulfurique le dissout à froid en prenant une teinte rouge. Dans les mêmes conditions, l'acide chlorhydrique donne une couleur verte qui brunit lorsqu'on la chauffe, et dépose ensuite une matière résineuse peu connue.</p>	<p>On trouve le cnicin dans le <i>Centaurea benedicta</i>, dans le <i>Centaurea calcitrapa</i>, et dans toutes les plantes de la tribu des Cinnarocéphales. (M. NATIVELLE.)</p>
	<p>Carbone 62,9 62,9 Hydrogène 6,9 7,4 Oxygène 30,2 30,0 100,0 100,0 (M. SCHEER.)</p>	

NOMS des CORPS NEUTRES.	COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE calculée EN CENTIÈMES.	PROPRIÉTÉS PRINCIPALES.	ORIGINE.
Colombine.	<p>Carbone. . . 65,41 65,29 65,73 Hydrogène. . 5,95 6,01 6,17 Oxygène. (M. BODEKER.) (M. LIEBIG.)</p>	<p>La colombine se présente sous la forme de prismes brillants qui sont incolores, inodores, amers, fusibles à une douce chaleur, peu solubles à froid dans l'eau, l'alcool, l'éther, les essences, assez solubles dans l'alcool bouillant et dans la potasse. L'acide acétique dissout la colombine et la dépose à l'état cristallin par l'évaporation. L'acide sulfurique la dissout aussi en prenant une teinte d'un jaune orangé qui vire rapidement au rouge; l'eau, versée dans la dissolution, en sépare des flocons bruns. Les sels métalliques et le tannin ne précipitent pas la colombine de ses dissolutions.</p>	<p>Ce corps provient de la racine de colombo (<i>Cocculus palmatus</i>). (M. WITSTOCK.)</p>
Cubébin.	<p>Carbone. . . 67,05 66,73 66,93 Hydrogène. . 5,80 5,48 5,64 Oxygène. (MM. SOUBEIRAN et CAPITAINE.)</p>	<p>Le cubébin cristallise en aiguilles incolores, réunies par groupes. Ce corps est insipide, peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther froids, assez solubles dans l'alcool bouillant. Il se dissout aussi dans l'acide acétique, les essences et les huiles grasses. L'acide sulfurique le colore en rouge. Le cubébin, soumis à l'action de la chaleur, ne se volatilise pas sans subir de décomposition.</p>	<p>On le retire de la pulpe des cibibées. (MM. SOUBEIRAN et CAPITAINE.)</p>
Élatérine	<p>Carbone. . . 69,49 69,23 Hydrogène. . 8,23 8,21 Oxygène. (M. ZWENGER.)</p>	<p>Ce corps présente l'aspect de tables hexagonales incolores, qui sont fusibles, décomposables par l'action de la chaleur, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther et très-solubles dans l'alcool. Il se dissout dans l'acide sulfurique en formant une liqueur rouge qui dépose, lorsqu'on l'étend d'eau, une substance brune peu connue. L'acide azotique dissout l'élatérine sans l'alléger. L'élatérine est précipitée de sa dissolution alcoolique par l'acétate de plomb et l'azotate d'argent. L'élatérine, prise intérieurement, agit à la fois comme purgatif et vomitif.</p>	<p>L'élatérine est contenue dans les fruits du concombre sauvage (<i>Mormodica elaterium</i>). (M. ZWENGER.)</p>
Hespéridine.		<p>Cette substance forme des aiguilles blanches d'un éclat soyeux, qui se groupent en aiguilles ou en mamelons. L'hespéridine est inodore, insipide, insoluble dans l'eau froide, les essences, les huiles grasses, soluble dans 60 parties d'eau bouillante, très-soluble à chaud dans l'alcool et l'acide acétique concentré. Lorsqu'on chauffe l'hespéridine, elle fond à une douce chaleur, se décompose ensuite et brûle avec flamme en répandant une odeur aromatique. Un contact prolongé avec l'eau bouillante convertit l'hespéridine en une matière circuse plus légère que l'eau. L'acide azotique bouillant transforme</p>	<p>L'hespéridine se rencontre dans les orangettes et dans l'enveloppe blanche des oranges et des citrons. (M. LEBRETTON.)</p>

Iticine					L'iticine provient des feuilles de houx (<i>Ilex aquifolium</i>). (M. DESCHAMPS.)		
Kämpféride	65,3 (calculé d'après l'ancien équivalent du carbone).	4,3	30,4	100,0	Le kämpféride s'extrait de la racine de galanga (<i>Kempferria galanga</i>), (M. BRANDÈS.)		
Laetucine					On trouve la laetucine dans le <i>Lactuca</i> , suc résineux qui est extrait par incision des feuilles et des tiges de la laitue. (M. BUECHNER.)		
Lactucéone	81,48	80,56	81,25	10,91	44,33	41,09	(M. LENOR.)
Laurine	76,46	77,05	76,06	8,62	8,78	9,21	(M. DELFFS.)
Limomine	66,04	66,13	65,62	6,49	6,57	6,32	(M. SMITH.)

L'acide sulfurique en acide oxalique et en un produit amer peu connu. L'acide sulfurique le dissout en prenant une teinte jaune qui passe bientôt au rouge. L'acétate de plomb ne trouble pas la dissolution alcoolique d'hespéridine; le sulfate de protoxyde de fer y forme un précipité rouge brun.

L'iticine est cristallisable, transparente, d'un brun jaunâtre, insoluble dans l'éther, assez soluble dans l'alcool bouillant et très-soluble dans l'eau.

Le kämpféride cristallise en feuillets jaunâtres, d'un éclat mat, qui sont indores, insipides, très-solubles dans l'éther, moins solubles dans l'alcool et à peu près insolubles dans l'eau. Ce corps fond au-dessus de 100°. Il se dissout dans l'acide sulfurique en formant une liqueur d'un bleu verdâtre. L'acide acétique concentré le dissout aussi; l'ammoniaque, versée dans la dissolution, y produit un précipité soluble dans un excès de réactif. La potasse et le carbonato de potasse dissolvent le kämpféride en prenant une teinte jaune.

La laetucine est jaunâtre, fusible, amère, soluble dans 80 parties d'eau froide, assez soluble dans l'alcool, dans l'acide acétique, et moins soluble dans l'éther, qui la dépose à l'état cristallin par l'évaporation. L'acide azotique, d'une densité égale à 1,48, convertit la laetucine en un corps résineux complètement insipide. L'acide sulfurique concentré la brunit. La laetucine, chauffée avec la potasse, dégage des produits ammoniacaux? Aucun réactif ne forme de précipité dans les dissolutions aqueuses de laetucine.

Ce corps est cristallisable, inodore, insipide, fusible entre 450° et 200°, insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, l'éther, les essences et les huiles grasses. Il donne de l'acide acétique à la distillation. Le chlorure et la potasse ne lui font subir aucune altération. Sa dissolution alcoolique ne précipite pas les sels métalliques dissous dans l'alcool.

La laurine se présente en prismes incolores, insipides, décomposables par l'action de la chaleur, insolubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool et l'éther. Cette substance n'est précipitée de sa dissolution alcoolique ni par l'azotate de plomb, ni par l'azotate d'argent.

La limomine forme de petits cristaux amers, assez solubles dans l'alcool, l'acide acétique, la potasse, peu solubles dans l'eau, l'éther et l'ammoniaque. Elle fond à 124° et se prend, par le refroidissement, en une masse amorphe. L'acide azotique dissout la limomine sans l'altérer. L'acide sulfurique la dissout aussi en prenant une teinte rouge; l'eau, versée dans la dissolution, en précipite la limomine.

L'iticine provient des feuilles de houx (*Ilex aquifolium*). (M. DESCHAMPS.)

Le kämpféride s'extrait de la racine de galanga (*Kempferria galanga*), (M. BRANDÈS.)

On trouve la laetucine dans le *Lactuca*, suc résineux qui est extrait par incision des feuilles et des tiges de la laitue. (M. BUECHNER.)

La lactucéone existe dans le *Lactuca*, suc résineux qui est extrait par incision des feuilles et des tiges de la laitue. (M. BUECHNER.)

La laurine est contenue dans les baies de laurier (*Laurus nobilis*). (M. BONASTRE.)

La limomine est le principe amer qui est renfermé dans les pépins des oranges et des citrons. (M. BERNAYS.)

NOMS des CORPS NEUTRES.	COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE calculée EN CENTIÈMES.	PROPRIÉTÉS PRINCIPALES.	ORIGINE.
Liriodendrine	La liriodendrine cristallise en pétalettes ou en aiguilles incolores qui se groupent autour d'un centre commun. Cette substance est amère, fusible à 88°, volatile en partie, peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther. Elle se décompose lorsqu'on la traite par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique concentrés. Ce dernier acide la transforme en une résine brune. L'iode colore la liriodendrine en jaune.	La liriodendrine se retire de la souche du tulipier de Virginie (<i>Liriodendron tulipifera</i>). (M. EMMET.)
Peucedanine.	Carbone. . . 70,55 70,21 Hydrogène. . 5,88 5,98 6,48 Oxygène. (M. ERDMANN.) (M. BÖTNER.) (M. R. WAGNER.)	La peucedanine cristallise en prismes incolores qui se groupent en faisceaux. Cette substance fond à 75° et se prend par le refroidissement en une masse amorphe ayant l'aspect de la cire. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, surtout à chaud, très-soluble dans l'éther, les huiles grasses et les essences. Les acides étendus n'exercent aucune action sur la peucedanine. L'acide azotique concentré et bouillant la convertit en une substance nouvelle, la <i>nitropeucedanine</i> . Il se forme en outre, dans cette réaction, de l'acide oxypicrique et de l'acide oxalique (M. BÖTNER). La dissolution alcoolique de peucedanine est précipitée par les acétates de plomb et de cuivre. Sous l'influence de la potasse en dissolution, la peucedanine se dédouble en acide angélique et en orosénone (M. WAGNER).	Cette substance se rencontre dans la racine des peucédanées, surtout dans celle de l'impératoire (<i>Imperatoria ostruthium</i>). (M. SCHLATTER.)
Physaline	Carbone. . . 63,78 63,57 Hydrogène. . 6,83 6,30 Oxygène. (MM. DESSAIGNES et CHATAURD.)	La physaline est pulvérulente, jaune, amère, peu soluble dans l'eau, les acides étendus, l'éther, l'ammoniacque, très-soluble dans l'alcool et le chloroforme. Elle devient électrique par le frottement. Lorsqu'on soumet le physaline à l'action d'une chaleur graduellement croissante, elle se ramollit vers 180°, puis se décompose. L'acétate de plomb, additionné d'ammoniacque, trouble les dissolutions de physaline.	La physaline provient de l'alké-kenge (<i>Physalis alkekengi</i>). (MM. DESSAIGNES et CHATAURD.)
Plombagin.	Le plombagin est jaune, cristallisable, amer, fusible, volatil en partie, peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude, très-soluble dans l'alcool et l'éther. La dissolution aqueuse de plombagin se colore en rouge-	On retire le plombagin de la racine de dentelaire (<i>Plumbago europæa</i>). (DALONG.)

Quassine	<p>Carbone. $\left. \begin{array}{l} 65,6 \\ 65,7 \end{array} \right\}$</p> <p>Hydrogène. $\left. \begin{array}{l} 8,34 \\ 6,9 \end{array} \right\}$</p> <p>Oxygène. $\left. \begin{array}{l} 6,9 \\ 6,9 \end{array} \right\}$</p> <p>(M. WIGGERS.)</p>	<p>Cette substance forme de petits prismes blancs, inaltérables à l'air, inodores, d'une saveur amère, fusibles et décomposables par l'action de la chaleur. La quassine est peu soluble dans l'eau pure, plus soluble dans une eau chargée de sels ou d'acides organiques, très-soluble dans l'alcool et l'éther. Le tannin la précipite en blanc de sa dissolution aqueuse. L'acide azotique bouillant la convertit en acide oxalique.</p>	<p>On rencontre la quassine dans le bois de Surinam (<i>Quassia amara</i>). (M. WINGLER.)</p>
Sarcocolline	<p>Carbone. 57,15 (calculé d'après l'ancien équivalent)</p> <p>Hydrogène. 8,34 (calculé d'après l'ancien équivalent)</p> <p>Oxygène. 34,54 (calculé d'après l'ancien équivalent)</p> <p>100,00 (PELLETIER.)</p>	<p>La sarcocolline est amorphe, d'une odeur particulière, d'une saveur à la fois douce et amère, soluble dans 40 parties d'eau froide, dans 25 parties d'eau bouillante, et en toutes proportions dans l'alcool. L'acide azotique bouillant la transforme en acide oxalique.</p>	<p>La sarcocolline s'extrait de la sarcocolle. (PELLETIER.)</p>
Scillitine		<p>La scillitine est cristallisable, d'une saveur amère, puis douceâtre, assez soluble dans l'eau, dans l'alcool, et insoluble dans l'éther. Cette substance, introduite dans les voies digestives, agit comme purgatif, excite les vomissements et peut donner la mort. (M. TILLOY.)</p>	<p>La scillitine provient du suc épais de la scille (<i>Scilla maritima</i>). (M. VOGEL.)</p>
Scoparine	<p>Carbone. $\left. \begin{array}{l} 57,53 \\ 57,76 \\ 57,83 \end{array} \right\}$</p> <p>Hydrogène. $\left. \begin{array}{l} 5,43 \\ 5,24 \\ 5,41 \end{array} \right\}$</p> <p>Oxygène.</p> <p>(M. STENHOUSE.)</p>	<p>La scoparine formé de petits cristaux jaunes groupés en étoiles, qui sont inodores, insipides, décomposables par l'action de la chaleur, très-solubles dans l'eau et l'alcool bouillants, assez solubles dans les alcalis. L'acide azotique convertit la scoparine en acide carbozotique. Les dissolutions de scoparine sont troublées par l'acétate et le sous-acétate de plomb; l'azotate d'argent et le bichlorure de mercure n'y forment aucun précipité.</p>	<p>La scoparine est le principe diurétique du <i>Spartium scoparium</i>. (M. STENHOUSE.)</p>
Smilacine	<p>Carbone. 62,22 (calculé d'après l'ancien équivalent)</p> <p>Hydrogène. 8,96 (calculé d'après l'ancien équivalent)</p> <p>Oxygène. 9,76 (calculé d'après l'ancien équivalent)</p> <p>(M. POGGIALI.) (M. HENRY.) (M. PETERSEN.)</p>	<p>La smilacine cristallise en aiguilles incolores, solubles dans l'alcool, l'eau, l'éther, les essences et les huiles grasses. Les dissolutions de smilacine moussent par l'agitation. Lorsqu'on dessèche la smilacine à 100°, elle perd 8,56 pour 100 d'eau (M. POGGIALI). L'acide azotique la décompose. L'acide sulfurique la dissout en prenant une teinte rouge qui vire au jaune en passant par le violet.</p>	<p>On trouve la smilacine dans la racine de sausenaille (<i>Smilax sarsaparilla</i>). (M. PALLOTA.)</p>

NOMS des CORPS NEUTRES.	COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE calculée EN CENTIÈMES.	PROPRIÉTÉS PRINCIPALES.	ORIGINE.
Syringine	La syringine présente l'aspect d'aiguilles radiées, qui sont solubles dans 10 parties d'eau, dans la même proportion d'alcool, et insolubles dans l'éther. Cette substance possède une saveur à la fois douceâtre, amère, nauséabonde et astringente. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré en formant une liqueur d'un jaune verdâtre qui vire au bleu violacé; la dissolution, étendue d'eau, prend une couleur améthyste.	La syringine se retire de l'écorce, des bourgeons et des feuilles du lilas (<i>Syringa vulgaris</i>). (MM. PETROZ et ROBINET.)
Tanghuine	Cette substance est cristallisable, incolore, efflorescente, amère, vénéneuse, fusible, soluble dans l'alcool et dans l'eau.	La tanghuine se rencontre dans les graines du langhoun de Madagascar. (MM. O. HENRY et OLLIVIER.)
Taraxacine	La taraxacine forme des cristaux radiés, d'une saveur amère, peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Cette substance est fusible; elle se décompose lorsqu'on cherche à la volatiliser.	On extrait la taraxacine du suc laiteux du pissenlit (<i>Leontodon taraxacum</i>). (M. POLEX.)
Xanthopierite	La xanthopierite cristallise en aiguilles brillantes, d'un jaune verdâtre, qui sont inaltérables à l'air, inodores, amères, volatiles en partie, très-solubles dans l'alcool, moins solubles dans l'eau et insolubles dans l'éther. Les dissolutions saturées de xanthopierite laissent déposer de la xanthopierite lorsqu'on les mélange avec des dissolutions salines très-concentrées. Le chlorure d'or y produit un précipité brun qui contient de l'or. Les sécrétions salivaires augmentent sous l'influence de la xanthopierite.	La xanthopierite provient de l'écorce du clavier jaune (<i>Xanthoxygium clava Her-culis</i>). (MM. CHEVALLIER et PELLETAN.)
Xanthoxylène	La xanthoxylène se présente en lamelles brillantes, qui sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther. Cette substance possède une saveur aromatique qui rappelle celle de l'encens. Elle paraît azotée?	La xanthoxylène est contenue dans le noyer du Japon (fruit du <i>Xanthoxygium piperatum</i>). (M. STENHOUSE.)

FERMENTATIONS.

HISTORIQUE. — Le mot *fermentation* (dérivé de *fervere*, bouillir) a été d'abord employé pour désigner le mouvement intestinal qui se produit dans la pâte exposée à une température de 15° à 20°. On a nommé *levain*, ou *ferment*, la pâte levée, parce que, introduite dans la pâte récente, elle en accélère la fermentation.

Les connaissances des anciens sur la fermentation étaient purement empiriques, sans que l'on puisse y retrouver aucune trace d'idée théorique. L'observation de la préparation du vin au moyen de la fermentation du jus de raisin remonte au delà des données historiques positives : les Égyptiens attribuent à Osiris, les Grecs à Bacchus, et les Israélites à Noé, le mérite de leur avoir appris à préparer le vin.

Il est probable, du reste, que les anciens, qui connaissaient l'art de faire le vin et le pain, remarquèrent l'analogie que présentent la transformation des liqueurs sucrées en liquides alcooliques et celle de la farine en pâte levée.

« On prépare maintenant le levain (*fermentum*), dit Pline, avec la farine ordinaire ; on en fait une pâte non salée, que l'on fait cuire comme une bouillie, après quoi on l'abandonne jusqu'à ce qu'elle s'aigrisse. Ordinairement, on se dispense de la faire cuire, et l'on se sert de la matière qui a été gardée dès la veille. On voit par là que la fermentation repose sur un principe aigre (*naturam acore fermentari*). »

Dans les écrits des alchimistes, comme Raymond Lulle, Petrus Bonus, Basile Valentin, Libavius, on trouve bien employés les termes *fermentum* et *fermentatio*, mais il est très difficile de se rendre compte du sens qu'ils attachaient à ces expressions, et de s'assurer si elles exprimaient les mêmes idées qu'actuellement.

Au xvii^e siècle, Van Helmont explique la digestion, les sécrétions et la plupart des maladies par la fermentation. Van Helmont et ses nombreux disciples n'admettent pas seulement la fermentation dans la pâte et les liqueurs sucrées, mais encore dans l'action des acides sur les alcalis carbonatés, dans l'efflorescence des minerais, dans l'altération de l'eau commune, dans celle des liquides animaux et des suc végétaux extraits des corps vivants, soit qu'ils donnent de l'acide ou de l'alcali volatil, dans la germination, dans la maturation des fruits, etc.

Van Helmont voit donc des fermentations là où il observe un dégagement de chaleur qui ne va, que dans les cas extrêmes, jusqu'à produire du feu, comme cela arrive à certaines terres pyriteuses ou au foin humide ;

là où il existe un bouillonnement sans la présence du feu ; enfin là où des corps, en agissant l'un sur l'autre, éprouvent un grand changement dans leurs propriétés. L'ensemble de ces phénomènes n'est pas nécessaire pour constituer une fermentation ; un seul d'entre eux suffit ; il ne considère plus le bouillonnement comme un caractère essentiel de la fermentation, malgré l'étymologie de ce mot. Van Helmont attribue la fermentation à un *ferment*, qui agit sur la matière fermentescible en la dissolvant, qui lui imprime plusieurs de ses propriétés, et qui la fait passer par une suite d'états ou de formes, jusqu'à ce qu'elle soit enfin assez divisée pour être réduite en eau. D'après cette manière de voir, une matière sucrée devient successivement alcoolique, acide, et se résout en eau, que Van Helmont considère comme l'élément unique des plantes. On doit observer que l'idée de la dissolution était comprise dans celle de la fermentation. Enfin, Van Helmont prétend qu'un assez grand nombre d'animaux peuvent être engendrés par l'odeur des ferments aussi bien que par des êtres organisés de la même espèce.

C'est dans le même siècle, en 1680, qu'est faite la première observation microscopique de la levûre de bière, par le savant Leuwenhoeck : il la trouve formée d'une agglomération de très-petits globules sphériques ou ovoïdes, vésiculeux, qui en contiennent de plus petits, et dont il fixe le nombre à six. Il n'a aucun doute sur leur nature végétale, puisqu'il pense que ces globules de levûre tirent leur origine de ceux de la farine de blé, d'avoine ou de sarrasin, etc.

En 1659, Sylvius de le Boë compare le premier la fermentation et l'effervescence, et établit leur distinction.

En 1669, Mayow, dans son traité *De sal nitro et spiritu nitro-aereo*, examine l'action de l'air sur la fermentation, et appuie son raisonnement sur la putréfaction et la manière d'en préserver les substances qui peuvent en être atteintes.

Vers la même époque, Becher remarque une certaine analogie entre la fermentation et la combustion.

Au XVIII^e siècle, les idées de l'école de Van Helmont commencent à se modifier.

Ainsi, N. Lemery écrit que « la fermentation est une ébullition causée par des esprits qui, cherchant issue pour sortir de quelque corps, se rencontrent avec des parties terrestres et grossières qui, s'opposant à leur passage, font gonfler et raréfier la matière jusqu'à ce qu'ils en soient détachés. Or, dans ce détachement, les esprits divisent, subtilisent et séparent les principes, en sorte qu'ils rendent la matière d'une autre nature qu'elle n'était auparavant. Quoiqu'il y ait quelque différence entre l'effervescence et la fermentation, ajoute-t-il, néanmoins on confond ces sortes d'ébullitions et l'on ne fait point de scrupules de prendre l'une pour l'autre. »

Stahl ne regarde pas comme des fermentations les effervescences produites par l'action des acides sur les carbonates, les efflorescences des

pyrites et d'autres phénomènes que présentent les matières organiques. Il démontre que la fermentation diffère de la dissolution. Il établit plusieurs fermentations, dont il caractérise les espèces par les produits qu'elles donnent. Il distingue la *fermentation spiritueuse*, qui fournit l'alcool ; la *fermentation acide*, qui convertit l'alcool en acide acétique ; la *fermentation putride*, caractérisée par une production de sels volatils. Il considère ces fermentations comme trois périodes successives d'une même opération, tendant à simplifier la composition des corps susceptibles de l'éprouver, et non comme trois opérations absolument indépendantes l'une de l'autre. Cependant Stahl ne prétend pas que toutes les matières fermentescibles éprouvent successivement ces trois fermentations, car il reconnaît aux substances d'origine animale une disposition à éprouver plutôt la putréfaction que les fermentations spiritueuse et acide. Il admet que la présence de l'air et une certaine température sont nécessaires pour que la fermentation ait lieu, et que celle-ci peut s'établir seulement dans des corps formés de molécules huileuses, salines et terreuses. Cette composition, qu'il attribue aux végétaux, explique, selon lui, la disposition de ces corps à fermenter.

En résumé, pour Stahl, la fermentation est un mouvement intestin imprimé par un fluide aqueux à un composé d'un tissu lâche, qui divise les parcelles et les résout en leurs principes, dont il forme de nouvelles combinaisons. Le ferment n'est donc qu'une matière fermentée dont les parties *animées d'un certain mouvement*, le communiquent aux parties de la liqueur fermentescible qui leur sont analogues. L'action du ferment est donc, pour Stahl, comme M. Chevreul l'a fait parfaitement ressortir, purement *dynamique*, et rentre dès lors dans ce qu'on appelle aujourd'hui les *actions de présence*.

Boerhaave énonce les mêmes idées dans son *Traité de chimie*, sans y ajouter rien de remarquable, et, après avoir indiqué beaucoup de substances végétales susceptibles de fermenter, il dit : « On peut joindre aussi à ces simples le miel et le lait, relativement à la fermentation acéteuse ; les autres parties des animaux se pourrissent et ne peuvent fermenter, de même que tous les minéraux. »

De 1776 à 1779, Bucquet ne cesse de professer qu'il faut admettre de nouvelles fermentations, telles que la fermentation que subit la farine de froment ; la fermentation colorante qu'éprouvent les sucs de l'anil et du pastel. Il considère ces fermentations comme indépendantes les unes des autres.

Lavoisier est le premier qui définit nettement le phénomène de la fermentation, en détermine les conditions et en caractérise les produits. Il résume ainsi les conclusions de ses recherches : « Les effets de la fermentation se réduisent donc à séparer en deux portions le sucre, qui est un oxyde ; à oxygéner l'une aux dépens de l'autre pour former de l'acide carbonique ; à désoxygéner l'autre en faveur de la première pour en former une substance combustible qui est l'alcool ; en sorte que s'il était

possible de recombinaison ces deux substances, l'alcool et l'acide carbonique, on reformerait du sucre.

En 1799, un savant italien, Fabroni, compare la levûre au gluten : « La fermentation, dit-il, n'est qu'une décomposition d'une substance par une autre, comme celle d'un carbonate par un acide, ou du sucre par l'acide oxalique. La matière qui décompose le sucre est une substance végétale-animale ; elle siège dans des utricules particuliers, dans le raisin comme dans le blé. En écrasant le raisin, on mêle cette matière glutineuse en contact avec le sucre, comme si l'on versait un acide et un carbonate dans un vase ; dès que les deux matières sont en contact, l'effervescence ou la fermentation y commence, comme cela a lieu dans toute opération de chimie. »

Fourcroy, qui admet cinq fermentations : les fermentations saccharine, vineuse, acide, colorante et panair, repousse la proposition de Fabroni. « Je ferai remarquer, dit-il, que la substance glutineuse regardée par Fabroni comme l'espèce de ferment constant du sucre, ne paraît pas être la matière susceptible de cet effet, puisqu'il semble que la fécule, le mucilage, l'extractif, même en petite proportion, sont également capables de faire fermenter le corps sucré, comme on le voit dans les sirops et le miel pharmaceutiques. Il est vrai que Fabroni peut dire qu'il y a toujours plus ou moins de matière végétale-animale dans ces diverses substances, mais il manque à sa théorie d'avoir prouvé la présence de cette matière dans le moût de raisin et dans les sucres fermentescibles divers. »

En 1800, la Classe des sciences physiques et mathématiques propose pour sujet de prix : « Quels sont les caractères qui distinguent dans les matières végétales et animales celles qui servent de ferment de celles auxquelles elles font subir la fermentation ? »

En 1803, Thenard résout le problème, dans un mémoire remarquable, où il prouve : 1° que la levûre est une matière azotée, donnant beaucoup d'ammoniaque à la distillation ; 2° que la levûre perd son azote pendant l'acte de la fermentation, et finit par se transformer en produits solubles.

Un peu plus tard, Dœbereiner annonce que l'azote du ferment se retrouve dans la liqueur fermentée à l'état de sel ammoniacal.

Peu de temps après, la composition du sucre et de l'alcool est définitivement fixée par les analyses de Thenard, Gay-Lussac et de Saussure. Aussi Gay-Lussac peut-il représenter par une équation la fermentation alcoolique. « Si l'on suppose maintenant, écrit-il à M. Clément, que les produits fournis par le ferment puissent être négligés relativement à l'alcool et à l'acide carbonique, qui sont les seuls résultats sensibles de la fermentation, on trouvera qu'étant données 100 parties de sucre, il s'en convertit pendant la fermentation 51,34 en alcool et 48,66 en acide carbonique. » Ces quelques lignes de Gay-Lussac fixèrent l'opinion des chimistes. Néanmoins il s'y cache une erreur qui fut très-judicieusement

mise en lumière par MM. Dumas et Boullay en 1828. Ces habiles chimistes firent voir que les nombres de Gay-Lussac ne sont vrais que pour les sucres de la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$, tandis que Gay-Lussac les appliquait au sucre de canne. De là cette conséquence très-bien indiquée par MM. Dumas et Boullay, que le sucre de canne ne peut fermenter sans assimiler les éléments d'une molécule d'eau. Deux années après, M. Dubrunfaut alla plus loin, et reconnut expérimentalement que le sucre de canne, avant de fermenter, se transforme en sucre incristallisable.

Dans un mémoire publié en 1810, Gay-Lussac, cherchant à se rendre compte des procédés de M. Appert pour la conservation des substances végétales et animales, remarque que du moût de raisin qui avait été conservé sans altération pendant une année entière, entrainé en fermentation quelques jours après avoir été transvasé. Ce fait, dû à M. Appert, conduisit Gay-Lussac aux expériences que tout le monde connaît, et desquelles il résulte que l'oxygène est nécessaire pour commencer la fermentation, qu'il ne l'est point pour la continuer.

En 1825, M. Colin, partant des faits isolés, fait connaître que plusieurs matières animales, notamment la pâte de farine de gluten, la viande de bœuf, le blanc d'œuf, le fromage, l'urine, la colle de poisson, le sang, mais surtout l'eau de lavage des levûres de bière ou de raisin ou leur extrait, peuvent déterminer la fermentation alcoolique dans les liqueurs sucrées.

Vers la même époque, M. Desmazières, dont nous citerons seulement ses expériences au point de vue historique, attendu qu'elles ne s'appliquent pas à la levûre proprement dite, décrit avec un grand soin la pellicule qui recouvre la surface de la bière, et que Persoon avait désignée sous le nom de *Mycoderma cerevisiæ*. Il croit reconnaître que ces mycodermes sont animés de mouvements particuliers, et les range parmi les infusoires. Mais, en 1828, Brown démontre qu'il ne faut pas confondre le mouvement de ces globules avec un mouvement vital réel. « Les particules extrêmement délicates de la matière solide, dit Brown, soit qu'on les obtienne de substances organiques ou inorganiques, lorsqu'elles sont suspendues dans l'eau ou dans quelque autre fluide aqueux, présentent des mouvements qui, d'après leur irrégularité et leur indépendance apparente, ressemblent, à un degré remarquable, aux mouvements les moins rapides de quelques-uns des animalcules infusoires les plus simples. » Ce sont ces mouvements qui ont induit M. Desmazières en erreur.

En 1838, Cagniard-Latour reprend les travaux de Leuwenhoeck et démontre que la levûre constitue une espèce végétale qui ne périt point par un refroidissement considérable non plus que par le manque d'eau. Le végétal n'agit, d'après Cagniard-Latour, sur une dissolution de sucre qu'autant qu'il est en état de vie ; d'où il conclut que c'est par quelque effet de la végétation qu'il se dégage de l'acide carbonique, et que la levûre transforme cette solution en liqueur spiritueuse.

A la même époque, Turpin étudie également le ferment. Il le décrit

comme un végétal formé de tigellules cuticulées pouvant se reproduire, soit par des globules vésiculaires primitifs provenant de tissus organiques, soit par la désarticulation des tigellules.

Il croit que les petits végétaux levûriens ne peuvent se développer que dans une liqueur sucrée, et définit la fermentation : « Association d'eau et de corps vivants, se nourrissant et se développant, par absorption, de l'une des parties du sucre, et en isolant, soit l'alcool, soit l'acide acétique. » Pour Turpin, la fermentation est un phénomène physiologique.

M. Liebig ne peut pas admettre ces conclusions, et soutient que le ferment est une substance altérable qui se décompose et excite la fermentation par suite de l'altération qu'elle éprouve elle-même en ébranlant par communication et en désassemblant le groupe moléculaire de la matière fermentescible.

Berzelius attribue au ferment une force particulière, la *force catalytique*, qui le rend propre à déterminer par sa seule présence, sans l'intervention de ses éléments, le dédoublement de la substance fermentescible.

M. Mitscherlich étudie aussi le ferment, le décrit comme un être organisé, mais il admet également que ce corps n'agit sur les liqueurs fermentescibles que par sa présence.

En 1841, MM. Boutron et Fremy publient un travail sur la *fermentation lactique* qui conduit aux conséquences suivantes :

1° Un ferment étant de sa nature éminemment altérable, éprouve, pendant la fermentation, une série de modifications successives qui donnent naissance à autant de ferments différents : ces nouveaux agents peuvent faire subir aux corps fermentescibles des transformations qui correspondent aux états de modifications du ferment.

2° Lorsqu'on veut étudier les changements qu'un ferment fait éprouver à un corps, il faut tenir compte de l'état du ferment que l'on emploie et s'assurer que pendant l'opération, le ferment n'éprouve pas de modification sensible : dans ce cas, le dédoublement est simple et peut être seulement représenté par une formule.

3° Si, au contraire, on n'a pas su se rendre maître de l'altération des ferments, au lieu d'observer le résultat de l'action d'un seul ferment sur une matière organique, on se trouve en présence de plusieurs fermentations parallèles ; on obtient alors des produits complexes provenant de l'action d'une série de ferments agissant chacun différemment sur les matières fermentescibles.

4° MM. Boutron et Fremy ont appliqué les principes précédents à l'étude de la fermentation du lait : ils ont reconnu que sous l'influence d'un corps alcalin, comme le carbonate de chaux, le sucre de lait éprouve une simple transformation isomérique et se change uniquement en acide lactique ; tandis que sous d'autres influences, le sucre de lait donne naissance à la fermentation alcoolique ou bien à une série de fermentations qui sont dues à des transformations nombreuses que le sucre de lait subit par l'action des nouveaux ferments qui se sont produits,

En 1843, MM. Pelouze et Gélis, répétant les expériences de M. Fremy, qui prouvent que le sucre peut se changer en acide lactique sous l'influence de certaines membranes animales, et celles de MM. Boutron et Fremy sur la fermentation lactique, reconnaissent que si quelquefois la transformation du sucre de lait en acide lactique est simple et complète, souvent aussi elle devient effervescente comme la fermentation alcoolique : on retrouve alors constamment l'hydrogène libre parmi les produits gazeux de la réaction, et, à la place du sucre qui disparaît, on constate la production de l'acide butyrique.

MM. Pelouze et Gélis montrent que cette réaction est due à une véritable *fermentation butyrique*, et déterminent les conditions les plus favorables à la production de cet acide.

À la suite des fermentations alcoolique, lactique, butyrique, sont venues successivement se ranger d'autres fermentations, comme la fermentation visqueuse, amygdalique, sinapisique, etc., etc.

La fermentation qui n'exprimait autrefois que le dédoublement du sucre en alcool et en acide carbonique par l'action de la levûre de bière, s'est donc étendue aux modifications variées que des corps fermentescibles divers peuvent éprouver sous l'influence des différents ferments.

En 1837, M. le docteur Schwann avait montré que lorsqu'on soumet des substances organiques à l'action de l'air qui a passé au travers d'un tube chauffé au rouge, celles-ci ne fermentent pas, et il arrivait à cette conclusion que ce n'est pas l'oxygène, ou du moins l'oxygène seul, de l'air atmosphérique qui les occasionne, mais un principe renfermé dans l'air ordinaire, et que la chaleur peut détruire.

Les expériences de M. le docteur Schwann ont été répétées et confirmées par MM. Ure et Helmholtz.

M. Schultze, au lieu de calciner l'air avant de le mettre au contact des conserves d'Appert, le faisait passer à travers des réactifs chimiques : potasse et acide sulfurique concentrés. En 1854-1859, MM. Schroeder et Dusch imaginent de filtrer l'air avec du coton.

Les expériences de MM. Schwann, Schultze, Schroeder et Dusch démontrent donc l'existence dans l'air atmosphérique d'un principe inconnu qui, d'après ces observateurs, serait la condition de la vie dans les infusions.

Pour rechercher si la levûre est réellement organisée, M. Lüdersdorff fait un essai comparatif avec deux levûres : l'une, broyée sur un verre dépoli, de manière que le microscope n'y décèle plus de texture globulaire ; l'autre, non soumise à ce traitement. Il met ces levûres en contact avec une dissolution de glucose : la première ne détermine aucune fermentation apparente, tandis que le liquide renfermant la seconde fermente immédiatement avec dégagement abondant d'acide carbonique. Cette expérience semble ne laisser aucun doute sur la nature organisée de la levûre. Mais M. Schmidt répète l'expérience et tire une conclusion toute différente. Suivant ce chimiste, la levûre triturée con-

stitue un ferment altéré pendant la trituration qui multiplie les points de contact avec l'air ; au lieu de déterminer la fermentation alcoolique, il transforme le glucose en acide lactique presque sans dégagement de gaz. Le ferment n'a donc pas été détruit, il a changé de nature.

MM. Andral et Gavarret font des expériences qui les conduisent à admettre, dans la levûre, deux espèces de germes : l'une, susceptible de déterminer la fermentation et constituée par une masse grisâtre formée de vésicules agglomérées d'un assez gros volume, mais sans aucune trace de bourgeonnement ; l'autre est le premier rudiment d'un végétal qui se développe dans tous les liquides albumineux acides et ne joue aucun rôle dans le phénomène de la fermentation.

M. Bouchardat émet l'opinion que, dans beaucoup de cas, des fermentations peuvent s'effectuer sans production de globules de levûre, et il appuie cette opinion sur la transformation de l'amidon en glucose sous l'influence de la diastase.

M. Wagner constate que, dans une fermentation, le dégagement d'acide carbonique a lieu en même temps que l'apparition des globules de levûre.

M. Maumené attribue la fermentation du jus de raisin à deux principes différents : l'un azoté, la *zyméprotéine*, l'autre non azoté, l'*amylon*. Au contact de l'air, les deux principes qui étaient réunis, se séparent et forment des globules de levûre qui, en présence de la liqueur composée de deux sucres différents, oxydent l'un pour former de l'acide carbonique aux dépens de l'autre : ce dernier, ayant ainsi perdu de l'oxygène, gagne de l'hydrogène et se transforme en alcool.

M. Berthelot ayant reconnu que la glycérine, la mannite, la dulcite, la sorbine, le sucre de lait, le sucre de canne et le glucose, appartiennent à une même catégorie de composés organiques, caractérisée par une composition, par des qualités physiques et par des fonctions chimiques analogues, est conduit à chercher s'il ne serait pas possible de faire éprouver à la glycérine, à la mannite, etc., les mêmes phénomènes de fermentation que manifestent les sucres proprement dits, et, principalement, de provoquer dans tous ces corps la fermentation alcoolique. Il réussit en effet à faire fermenter directement la glycérine, la mannite, la dulcite et la sorbine. Cette fermentation est accompagnée, en général, d'un dégagement d'hydrogène, ce qui est une conséquence de la composition de ces corps fermentescibles. Il a également provoqué la fermentation lactique et la fermentation butyrique de plusieurs de ces mêmes substances.

En poursuivant ces expériences, M. Berthelot a été conduit à chercher si les conditions des phénomènes précédents, conditions très-distinctes de l'emploi de la levûre, pourraient déterminer la transformation alcoolique des sucres proprement dits, celle du sucre de lait, celle enfin de diverses substances métamorphosables en sucre sous l'influence des acides, telles que la gomme et l'amidon. Il reconnaît, en effet, que la fermentation alcoolique de ces derniers corps se produit dans les mêmes circonstances.

M. Pasteur publie, dans ces derniers temps, plusieurs mémoires sur les fermentations, qui l'ont conduit à cette conclusion générale, que toutes les fermentations proprement dites, visqueuse, lactique, butyrique, la fermentation de l'acide tartrique, de l'acide malique, de l'urée....., sont toujours corrélatives de la présence et de la multiplication d'êtres organisés.

« Loin que l'organisation de la levûre de bière, dit M. Pasteur, soit une chose gênante pour la théorie de la fermentation, c'est par là, au contraire, qu'elle rentre dans la loi commune, et qu'elle est le type de tous les ferments proprement dits. Selon moi, les matières albuminoïdes ne sont jamais des ferments, mais l'aliment des ferments. Les vrais ferments sont des êtres organisés.

» Cela posé, les ferments prennent naissance, on le sait, par le fait du contact des matières albuminoïdes et du gaz oxygène. Dès lors, de deux choses l'une : les ferments des fermentations proprement dites étant organisés, si l'oxygène seul, en tant qu'oxygène, leur donne naissance par son contact avec les matières azotées, ces ferments sont des générations spontanées ; si ces ferments ne sont pas des êtres spontanés, ce n'est pas en tant qu'oxygène seul que ce gaz intervient dans leur formation, mais comme excitant d'un germe apporté en même temps que lui, ou existant dans les matières azotées ou dans les matières fermentescibles. Au point où je me trouvais de mes études sur les fermentations, je devais donc me former une opinion sur la question des générations spontanées. J'y rencontrerais peut-être une arme puissante en faveur de mes idées sur les fermentations proprement dites. »

L'expérience a conduit M. Pasteur, ainsi que nous le verrons plus loin, à admettre la seconde des deux hypothèses relativement au rôle de l'oxygène dans la fermentation, et à se ranger parmi les adversaires de la génération spontanée.

Les recherches de M. Pasteur sur la fermentation alcoolique le conduisent à reconnaître :

Que la glycérine et l'acide succinique sont des produits constants de la fermentation alcoolique ; que les éléments de l'acide succinique et de la glycérine sont empruntés aux sucres, et que la levûre n'y prend aucune part ; que la glycérine, l'acide succinique, l'alcool et l'acide carbonique ne sont pas les seuls produits de la fermentation alcoolique.

Que l'acide lactique, pas plus que l'acide acétique, n'est un produit de la fermentation alcoolique ; que, lorsqu'on trouve de l'acide acétique, c'est que le liquide fermenté a eu le contact de l'air dans des conditions toutes particulières ; quant à l'acide lactique, c'est un produit accidentel.

En ce qui concerne la levûre, M. Pasteur démontre :

Que l'azote de la levûre ne se transforme jamais, ainsi que Thenard l'avait admis, en ammoniaque pendant la fermentation alcoolique ; loin qu'il se forme de l'ammoniaque, celle que l'on ajoute, peut même disparaître.

Qu'il peut y avoir reproduction de levûre dans un milieu formé de sucre, d'un sel ammoniacal et de phosphates.

Que, dans toute fermentation alcoolique, une partie du sucre se fixe sur la cellulose à l'état de levûre.

Que, dans toute fermentation alcoolique, une partie du sucre se fixe sur la levûre à l'état de matières grasses.

L'étude de la fermentation lactique a permis à M. Pasteur d'isoler un ferment particulier, une levûre lactique, toujours présente quand le sucre devient acide lactique, et lui a fait voir que, si toute matière plastique azotée peut transformer le sucre en acide lactique, c'est qu'elle est pour le développement de ce ferment un aliment convenable.

M. Pasteur, poursuivant ses études des diverses fermentations, a reconnu :

Que le ferment propre à la fermentation butyrique était organisé et de nature animale, qu'il était constitué par des infusoires.

Que la fermentation acétique est déterminée par des plantes cryptogamiques du genre *Mycoderma*, qui possèdent la faculté de porter l'action comburante de l'oxygène de l'air sur une foule de matières organiques, les sucres, les acides organiques, divers alcools, les matières albuminoïdes, et qui, déterminant ainsi la combustion de l'alcool, le transforment en acide acétique.

M. Pasteur a en outre isolé le ferment qui détermine la production de la fermentation visqueuse.

M. Pouchet considère bien la levûre comme un être organisé, mais il admet que sa génération est spontanée. Voici comment il s'exprime à ce sujet : « Depuis les travaux de MM. Cagniard-Latour, Schwann, Mitscherlich et Pasteur, on professe généralement que chaque grain de levûre représente un végétal complet, une espèce d'algue, le *Cryptococcus cerevisiæ*, qui se reproduit par gemmation ; chaque individu n'étant qu'une sorte de vésicule mère, de la surface de laquelle naissent des bourgeons qui s'en séparent après avoir acquis un certain développement. » D'après M. Pouchet, ces diverses assertions constituent autant d'erreurs, et les faits suivants doivent seuls être admis :

Les corps organisés diversiformes qui apparaissent dans les liqueurs en fermentation, telles que la bière et le cidrè, auxquels on donne les noms de *levûre*, ne représentent nullement une plante complète, et ne sont en réalité que des semences ou spores spontanées de divers végétaux inférieurs. On met ce fait hors de doute par la plus simple et la plus irrécusable observation. Lorsqu'ils se trouvent dans les circonstances convenables, on voit, en effet, les grains de levûre germer à l'instar des spores de cryptogames. A l'une de leurs extrémités apparaît une petite tige qui s'allonge peu à peu, se cloisonne, se ramifie et se couvre de fructifications.

Dans la fermentation du cidre, le champignon microscopique qui se produit ainsi, est une espèce d'*Aspergillus* dont les ramifications forment

parfois un immense réseau arachnoïde qui envahit momentanément tout le liquide. C'est ce réseau qui souvent contribue à le troubler, et c'est quand il se détruit que celui-ci reprend enfin sa transparence. Les spores de la levûre ne se reproduisent nullement par gemmation ; et, pour le prouver, il suffit de dire qu'elles apparaissent normalement dans certains liquides fermentescibles, dans lesquels on n'en a mis aucune, ce qui a lieu en particulier dans la fermentation du cidre et de la bière. On prend un litre de décoction d'orge germée, et l'on y ajoute de la levûre de bière ; on agite le mélange pendant quelques minutes, puis on passe la liqueur à travers quatre filtres. Elle sort parfaitement limpide, et ne contient pas un seul grain de levûre. Au bout d'un temps qui varie selon la température, une fermentation énergique se manifeste, et il se dépose dans le vase une grande quantité de levûre. Celle-ci, conséquemment, n'a pu provenir de la gemmation d'êtres qui n'existaient point dans le liquide où elle apparaît. On a pris pour une gemmation l'accolement accidentel de petits grains de la levûre aux gros. Cet accolement est dû à ce que les spores ont leur surface recouverte d'une sécrétion glutineuse qui y accole les jeunes quand celles-ci viennent à les toucher. On distingue très bien, à sa réfrangibilité spéciale, la zone qui forme cette sécrétion à la surface de la levûre. La sécrétion de ce fluide gélatineux paraît principalement se produire aux extrémités des spores, lorsque celles-ci sont ovoïdes ; aussi c'est fréquemment vers ces extrémités que les spores en voie de développement adhèrent à celles qui sont totalement développées.

Les corps auxquels on donne le nom de *levûre*, dans le cidre, ne sont donc, en dernière analyse, d'après M. Pouchet, que les semences d'un végétal élémentaire ; et il est évident que ces spores se forment spontanément dans les liqueurs en fermentation. Un fait qui suffirait seul pour établir la genèse spontanée de la levûre, c'est l'hybridité que l'on observe sur la levûre produite en mêlant ensemble certaines liqueurs en fermentation. On ne peut pas, sans doute, prétendre que les levûres hybrides avaient leurs spores en suspension dans l'atmosphère, attendant le moment où l'expérience devait se produire. Ainsi, en mêlant des parties égales de bière sans levûre et de cidre, on obtient une levûre absolument hybride, n'étant nullement celle de l'un ou de l'autre de ces deux liquides. En suivant pas à pas l'évolution de la levûre du cidre, depuis le moment où elle commence à poindre jusqu'à celui où elle termine son existence, on s'est convaincu qu'elle ne représentait ni une plante, ni un animal, mais que c'était simplement une semence de *mucorinée*, dont la vie se manifeste et s'achève dans les liqueurs fermentescibles. Enfin, on peut être certain que cette levûre n'est que la graine d'une espèce d'*Aspergillus*, car on peut suivre toutes les phases de son développement depuis son apparition jusqu'à sa parfaite fructification. L'embryon forme d'abord une petite éminence ou mamelon à l'une de ses extrémités ; peu de temps après, la jeune tige fait saillie : elle est d'abord simple,

tubuleuse, granuleuse à l'intérieur, et dépourvue de cloisons. La tige, en s'allongeant, se cloisonne et se ramifie. Quand elle a acquis environ 0^{mm},15, la spore, épuisée par la germination, se fane et tombe. Plus tard, enfin, cet *Aspergillus*, en se multipliant dans la liqueur, y forme une sorte de réseau sur lequel, de place en place, on rencontre une fructification de forme extrêmement variée, et qui a fait donner à cette mucorinée le nom d'*Aspergillus polymorphus*. Les spores spontanées d'où sort la plante ne ressemblent nullement à celles qui croissent sur les conceptacles. Les spores spontanées sont beaucoup plus volumineuses et tombent au fond de la liqueur, tandis que les spores des conceptacles, considérablement plus petites, plus légères, viennent flotter à sa surface. Enfin, on surprend en germination autant de spores spontanées qu'on le veut, tandis que jamais on n'a vu germer une spore provenant de la plante. Ainsi donc, c'est ici la spore spontanée qui produit le végétal, tandis que les spores engendrées par les conceptacles de celui-ci ne produisent rien.

On voit, par ce résumé historique, que la fermentation a donné lieu à des travaux nombreux qui vont nous permettre d'étudier actuellement les différentes fermentations.

DES DIFFÉRENTES FERMENTATIONS.

Les fermentations sont des métamorphoses que les principes immédiats contenus dans les tissus des êtres organisés sont susceptibles d'éprouver, mais qui sont indépendantes des actions réciproques que l'affinité proprement dite serait capable de développer entre ces principes. Toutes exigent le concours de deux matières : l'une dite *fermentescible* ; l'autre *azotée*, qui est toujours une substance albuminoïde.

Suivant les uns, ces matières albuminoïdes éprouvent, lorsqu'elles ont été exposées au contact de l'air, une altération profonde, une oxydation particulière, de nature inconnue, qui leur donne le caractère de *ferment*, et leur permet d'agir ensuite, par leur contact, sur les matières fermentescibles. Dans cette manière de voir, ce n'est pas parce qu'elle est organisée que la levûre de bière est active, c'est parce qu'elle a été au contact de l'air. C'est la portion morte de la levûre, celle qui a vécu et qui est en voie d'altération, qui agit sur le sucre.

Suivant d'autres, il existe une relation entre l'organisation du ferment et son action sur les corps fermentescibles. La présence et la multiplication d'êtres organisés est indispensable à la production de la fermentation. Les matières albuminoïdes ne sont jamais des ferments, mais sont les aliments des ferments ; les vrais ferments sont des êtres organisés.

Quoi qu'il en soit, les ferments sont des matières spéciales, organisées suivant les uns, non organisées suivant les autres, agissant sous un poids très-faible sur les corps fermentescibles.

Les fermentations peuvent avoir lieu dans les organes des êtres vivants ou dans des milieux purement artificiels, et donner naissance aux phénomènes les plus variés.

C'est ainsi que le jus du raisin, abandonné à lui-même, ne tarde point à changer de nature : de doux et sucré qu'il était d'abord, il acquiert une saveur et une odeur nouvelles, en devenant du vin ; puis le vin, à son tour, peut s'aigrir et se transformer en vinaigre.

Telles sont encore les métamorphoses des amandes amères. Inodores par elles-mêmes, ces amandes, broyées avec un peu d'eau, ne tardent pas à dégager l'odeur pénétrante de l'essence qui porte leur nom : elles acquièrent en même temps des propriétés vénéneuses que leurs principes immédiats, envisagés isolément, ne possédaient point dans leur état primitif.

Aux phénomènes de fermentation paraissent se rattacher la plupart des observations relatives à la décomposition spontanée des tissus végétaux et animaux, à l'éremacausie ou pourriture sèche des végétaux, à la gangrène des animaux, aux transformations successives en vertu desquelles les matières animales abandonnées à elles-mêmes se putréfient, et, par une suite de décomposition, se trouvent ramenées finalement à l'état d'acide carbonique, d'ammoniaque, d'eau et de matières minérales. La fermentation peut aussi faire comprendre les altérations spontanées des matières végétales, soit qu'elles se détruisent complètement, soit que, dans la suite graduée de leurs métamorphoses, elles s'arrêtent à des termes intermédiaires, tels que la tourbe, le lignite, le gaz des marais, etc.

La digestion des animaux a même été regardée comme le résultat d'une série de fermentations : les aliments amylacés deviennent solubles sous l'influence de la salive et des liquides intestinaux ; les corps gras neutres s'émulsionnent sous l'influence du suc pancréatique ; enfin, les aliments azotés se désagrègent par l'action de la pepsine, matière spéciale au suc gastrique. Tous ces effets paraissent dus à des fermentations spéciales. La maturation des fruits résulte aussi des transformations successives de principes immédiats modifiés en vertu de certaines fermentations. Enfin, il est probable que l'action des venins et des miasmes sur les êtres vivants, ainsi que le développement de la plupart des maladies contagieuses, rentre dans la même catégorie de phénomènes.

On voit que, parmi les phénomènes qui touchent aux transformations de la matière contenue dans les êtres vivants, soit pendant leur vie, soit après leur mort, il en est peu qui ne participent plus ou moins des fermentations.

Les métamorphoses que les substances fermentescibles subissent sous l'influence des ferments sont donc de différentes natures : il peut se produire ainsi des dédoublements, des hydratations, des déshydratations, des transformations isomériques, des phénomènes d'oxyda-

tion, etc., etc., ce qui donne naissance à différentes fermentations que M. Berthelot a classées de la manière suivante :

1° *Fermentations par dédoublement.*

Fermentation des corps gras.

Id. des glucosides.

Id. des éthers.

Id. des amides.

2° *Fermentations par hydratation.*

Fermentation maltosique.

Id. galactosique du sucre de lait.

3° *Fermentations par déshydratation.*

Fermentation visqueuse.

4° *Fermentations isomériques.*

Fermentation dextrinique de l'amidon.

5° *Fermentations alcooliques.*

Fermentation des glucoses }
Id. du sucre de canne } par la levûre.

Id. des glucoses et du sucre de canne par des matières azotées.

Id. du sucre de lait.

Id. de l'amidon et de la gomme.

Id. de la sorbine.

Id. de la glycérine.

Id. de la mannite.

Id. de la dulcité.

● *Fermentations secondaires.*

6° *Fermentations lactiques.*

Fermentation du glucose.

Id. de la sorbine.

Id. du sucre de canne.

Id. du sucre de lait.

Id. de la mannite.

Id. de la dulcité.

7° *Fermentations butyriques.*

Fermentation des sucres.

Id. de la mannite.

Id. de l'acide lactique.

Id. de l'acide tartrique.

Id. de l'acide citrique.

Id. de l'acide mucique.

8° *Fermentations acétique et analogues (éremacausies).*

9° *Fermentation mannitique des glycérines et des sucres.*

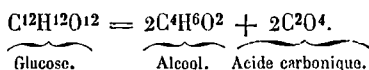
10° *Fermentation saccharine de la mannite et de la glycérine.*

FERMENTATION ALCOOLIQUE.

La fermentation alcoolique est une transformation qu'éprouvent les sucres sous l'influence de la levûre de bière ou d'une autre substance azotée pouvant jouer le même rôle. Elle est caractérisée par la formation de l'alcool et par un dégagement d'acide carbonique.

Les matières sucrées susceptibles d'éprouver la fermentation alcoolique par l'action de la levûre de bière peuvent se diviser en deux groupes :

1° Le premier groupe comprend les divers glucoses et le sucre de canne, qui, sous l'influence de la levûre de bière, fermentent rapidement en donnant de l'alcool et de l'acide carbonique comme produits principaux de décomposition :



2° Dans le second groupe se trouvent d'autres matières sucrées qui ne fermentent au contact de la levûre qu'après avoir subi l'action des acides qui les changent en glucoses. Le sucre de lait, le tréhalose, le mélézitose, etc., sont dans ce cas.

Des substances azotées, distinctes de la levûre de bière, peuvent également exciter la fermentation alcoolique dans les matières précédentes. Leur application est alors beaucoup plus générale que celle de la levûre.

Ces substances azotées peuvent agir :

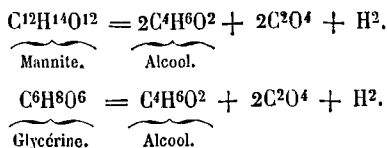
1° Sur des sucres directement fermentescibles au contact de la levûre ;

2° Sur des sucres qui ne jouissent point de cette propriété, mais qui l'acquièrent sous l'influence des acides ;

3° Sur des principes isomériques, tels que la sorbine ;

4° Sur des hydrates de carbone distincts des sucres, mais susceptibles d'être changés en glucose par l'action des acides ;

5° Enfin sur des principes sucrés qui renferment un excès d'hydrogène, tels que la mannite, la dulcité et la glycérine. Quand les trois dernières substances fermentent, l'acide carbonique et l'alcool sont accompagnés d'un dégagement d'hydrogène :



(M. BERTHELOT.)

Il existe donc plusieurs variétés de fermentations alcooliques dis-

tinctes par la nature des principes fermentescibles et par celle des ferments.

Nous commencerons par étudier le principal ferment alcoolique, qui est la levûre de bière.

DE LA NATURE ET DU RÔLE DE LA LEVÛRE DE BIÈRE
DANS LA FERMENTATION.

NATURE DE LA LEVÛRE.

La levûre de bière se présente sous la forme d'une bouillie écumeuse, grise, mêlée de grumeaux noirâtres; elle exhale une odeur caractéristique; sa saveur est amère et sa réaction acide. Cette substance a été étudiée par un grand nombre de micrographes.

Leuwenhoeck est le premier observateur qui s'en soit occupé; vers l'année 1680, il trouva que la levûre était formée d'une agglomération de très-petits globules sphériques ou ovoïdes, vésiculeux, qui en contenaient de plus petits, dont il fixait le nombre à six. Il n'eut aucun doute sur leur nature végétale, puisqu'il pensait que ces globules de levûre prenaient leur origine de la farine, du blé, de l'orge, etc.

En 1799, Fabroni annonce : « Que la matière qui décompose le sucre, est la substance végéto-animale; elle siège dans des utricules particuliers, dans le raisin comme dans le blé. »

En 1838, Cagniard-Latour, ainsi que nous l'avons déjà indiqué dans la partie historique, a fait sur la levûre de bière un grand nombre d'observations.

La levûre de bière, suivant ce savant, est un amas de petits corps globuleux susceptibles de se reproduire, conséquemment organisés, et non une substance simplement organique ou chimique, comme on le supposait. « Ces corps, dit Cagniard-Latour, paraissent appartenir au règne végétal, et se régénérer de deux manières différentes; en outre, ils semblent n'agir sur une dissolution de sucre qu'autant qu'ils sont en état de vie. »

Turpin confirme les observations de Cagniard-Latour, et pour démontrer la nature véritable de la levûre, il cherche à établir sa place dans les espèces végétales. Après avoir décrit ses caractères botaniques et admis qu'elle représente une des phases intermédiaires du développement de certains végétaux, il précise la nature des cryptogames qu'elle fournit en se développant, et celle des végétaux dont elle tire son origine. Les premiers appartiennent à plusieurs espèces distinctes, comme on peut le reconnaître en cultivant la levûre : ce sont le *Penicillium glaucum*, diverses espèces de *Mucor*, de *Sporotrichum*, etc. Réciproquement, on peut ensemençer une dissolution de sucre renfermant une matière azotée et y introduire les spores de divers végétaux microscopiques. Les uns, tels que le *Penicillium glaucum*, plusieurs espèces de *Mucor* et d'*Ascophora*,

Ustilago carbo, le *Stachyldium pulchrum*, l'*Uredo rosæ*, le *Phragmidium incrassatum*, le *Torula fructigena*, etc., développent dans cette dissolution des globules de levûre et une fermentation, tandis que d'autres, tels que les spores des agarics, des bolets, ne produisent pas de fermentation. Pour rendre les résultats plus décisifs, on peut chauffer à 100° la liqueur sucrée, en y plaçant un petit tube scellé qui contient les spores sèches. Après le refroidissement, on abandonne la liqueur à elle-même : aucune fermentation ne s'y développe ; si l'on brise le tube, les spores se répandent dans la liqueur et la fermentation se manifeste.

Turpin résume ainsi son travail sur la levûre de bière : « Toutes les levûres naissent ou tirent leur origine des tissus organiques d'où elles s'isolent, après la vie d'association de ces tissus, sous forme de globulins, souvent invisibles au microscope au moment de leur dissociation, comme ceux, par exemple, de l'albumine de l'œuf, du jus filtré de raisin, de prune, de pomme, de groseille, etc., qui n'apparaissent que quelque temps à la surface des liquides sucrés, sous la forme de légères pellicules composées de la réunion d'un nombre prodigieux de globulins qui n'ont guère alors que $\frac{1}{800}$ de millimètre, et qui, en raison de cette extrême ténuité, jouissent d'un mouvement de fourmillement prononcé.

« Ces globulins, doués chacun d'un centre vital particulier, sont autant de corps producteurs, autant de séminules de diverses espèces de mucédinées qui n'attendent que des milieux convenables à leur nature pour se développer : l'eau, le sucre, une certaine température et le contact plus ou moins grand de l'air et de l'oxygène leur offrent toujours des circonstances favorables à leur développement.

Tous les globules qui ont été observés, n'ont commencé à germer qu'après avoir atteint l'état d'un globule vésiculaire du diamètre de $\frac{1}{100}$ de millimètre, époque à laquelle poussent leurs tigelles articulées, simples ou rameuses.

Les levûres produites, soit par les globules vésiculaires primitifs, soit par la désarticulation de ceux dont se composent les tigellules, paraissent assez semblables en ce qu'elles sont toujours des masses, sèches ou molles, composées par simple agglomération de séminules reproductives, sphériques, ovoïdes ou légèrement pyriformes ; elles ne diffèrent que par leur qualité ou leur propriété de faire fermenter plus ou moins activement le liquide sucré dans lequel elles se trouvent plongées : ces masses de levûre, comme corps reproducteurs végétaux, sont comparables à un tas de blé, de millet ou toute autre graine.

Des études microscopiques faites sur le périsperme de l'orge ont amené à reconnaître que les très-petits globules de la fécule, et peut-être les nombreux globulins échappés des gros globules crevés, étaient la source ou l'origine de la levûre de bière et de toutes les végétations qui résultent successivement, et par voie de génération, des globules séminulifères de celle-ci, c'est-à-dire depuis la levûre primitive du moût jusqu'au *Mycoderma cerevisiæ* le plus achevé.

Les globulins provenant du périsperme de l'orge, ayant déjà végété et grossi pendant le travail de la décoction ou de la trempe, se trouvent, dans ce liquide, assez développés pour pouvoir être considérés comme de la levûre nouvelle et primitive : ils sont bien plus nombreux dans le moût. Ce sont alors de véritables séminules vésiculaires remplies de globulins très-vraisemblablement reproducteurs de l'espèce, séminules qui n'attendent plus que l'occasion de germer et de végéter sous la forme d'une mucédinée. Si l'on abandonne à lui-même du moût de bière composé d'eau, de matière mucilagineuse, de sucre, de séminules globuleuses de levûre, d'huile essentielle aromatique, du principe amer ou lupuline du houblon et des globules morts de cette dernière, ce moût fermente faiblement, le sucre se décompose avec lenteur, l'alcoolisation se fait incomplètement, et l'on obtient une mauvaise bière qui tourne très-prompement. Si, au nombre des séminules primitives de la levûre naturelle qui se trouve dans le moût, on en ajoute une certaine quantité d'autres obtenues par la récolte précédente, c'est-à-dire par une des dernières cuvées, ces nombreux auxiliaires activent le travail de la fermentation : sept ou huit heures suffisent pour qu'elle s'accomplisse ; le gaz acide carbonique se dégage des petits végétaux, et s'élève abondamment sous forme de bulles et d'écume ; le sucre est bientôt converti en alcool, et, dans ce cas, la bière est de bonne qualité. Cette addition de levûre, qui consiste en des milliards de séminules, est un véritable ensemencement dans un milieu qui est le moût. Les nouvelles séminules, versées dans la cuve à fermentation et réunies à celles qui s'y trouvaient déjà, germent et se développent en autant de petits végétaux moniliformes, composés de cinq ou six articles, avec tendance à la ramescence. La durée de l'existence de ces petits végétaux est reliée à celle de la fermentation, de telle manière que la première qui précède, est la cause de la seconde. Ce qui veut dire qu'au moment où la végétation cesse, le mouvement s'apaise et cesse comme un feu qui manque d'aliment.

L'existence des innombrables *Torula cerevisiæ* agglomérés en pâte explique très-simplement le rendement considérable de levûre à chaque fermentation, la cause du mouvement et de la chaleur, la décomposition du sucre, la production de l'alcool et de l'acide carbonique, l'augmentation incessante de la levûre dans chaque cuvée ou chaque récolte par la multiplication de nombreux individus ; celle de leurs articles globuleux dissous ou désarticulés, mode d'augmentation ou de multiplication comparable à celui de tous les autres végétaux.

D'après M. Mitscherlich, la levûre de bière est composée de globules ovales et ronds, assez grands pour être retenus sur du papier à filtre.

Suivant MM. Andral et Gavarret, la levûre de bière contient des vésicules qui se confondent par leurs formes extérieures, et qui cependant sont de nature très-différente. Les unes restent toujours à l'état de simples vésicules sans jamais pousser de bourgeons, et sont l'*agent*

véritabte de la fermentation alcoolique; les autres, au contraire, se développent plus tard, ainsi que l'a décrit Turpin, et sont les *germes du végétal infusoire*, dont on constate également la présence dans les liquides albumineux acidifiés. MM. Andral et Gavarret ont séparé ces deux productions végétales microscopiques. Dans un vase contenant de l'eau ordinaire, on place une certaine quantité de levûre de bière; au bout de quelques jours, la surface du liquide se trouve recouverte d'une membrane qui, enlevée avec soin et examinée au microscope, paraît identique avec celles qui ont été trouvées dans les liquides albumineux acidifiés. Le végétal, placé dans une dissolution de sucre, ne détermine aucun mouvement de fermentation. Au fond du vase, au contraire, il s'est formé un dépôt grisâtre, composé de vésicules agglomérées, d'un assez gros volume, mais sans aucune trace de bourgeonnement. Cette poudre, placée dans un liquide sucré, détermine une fermentation alcoolique. La levûre de bière contiendrait donc deux espèces de germes: les uns sont l'agent de la fermentation alcoolique, et restent toujours à l'état de simples vésicules plus ou moins grosses; les autres ne jouent aucun rôle dans ce phénomène important, et sont les premiers rudiments d'un végétal qui se développe dans tous les liquides albumineux acidifiés.

M. Pasteur considère la levûre de bière comme un amas de globules formés de petites vésicules, à parois élastiques, pleines d'un liquide qui est associé à une matière molle, plus ou moins granuleuse, vacuolaire, et logée de préférence immédiatement au-dessous de la paroi, qui gagne peu à peu le centre à mesure que le globule vieillit. La paroi de la cellule est élastique. En effet, quand une goutte d'eau, remplie de jeunes globules de levûre, se dessèche sur une lame de verre posée sur le porte-objet du microscope, le retrait de la goutte qui se divise par l'introduction de l'air, amène des pressions de globules les uns contre les autres, et on les voit alors se déformer et devenir plus ou moins polyédriques. Le contenu des globules, surtout le contenu central, est liquide: cela est prouvé par la présence, dans la plupart des globules adultes, d'une ou de plusieurs granulations intérieures agitées du fourmillement propre au mouvement brownien. Il serait assez difficile de dire si c'est un mouvement brownien réel. La cause de ce mouvement, probablement toute physique, est trop peu connue encore pour que l'on sache si elle peut agir ou non à travers l'enveloppe des globules sur les granulations les plus libres du centre des globules.

En tout cas, ce fait ne permet pas de douter de l'état plus ou moins liquide des globules.

Les auteurs allemands, notamment MM. Mitscherlich, Liebig, Baling, etc., etc., et en général tous ceux qui se sont occupés de la fabrication de la bière au point de vue pratique, distinguent deux espèces de levûres, la *levûre supérieure* ou *levûre superficielle*, et la *levûre inférieure* ou *levûre de dépôt* ou *lie*. Cette dernière sert à la fabrication

de la bière de Bavière, se produit et agit à une plus basse température que l'autre.

Suivant les auteurs que nous venons d'indiquer, il existerait deux sortes de fermentations correspondantes à ces deux sortes de levûres, et les deux sortes de fermentations seraient déterminées par de la levûre provenant d'une fermentation de même dénomination. La levûre, quelle que soit son espèce, exercerait du reste la même action chimique sur le sucre contenu dans le moût; mais les phénomènes antérieurs qui accompagneraient cette fermentation différeraient suivant l'espèce de levûre. Malgré cette différence, il se produirait bien de la levûre dans les deux cas; mais, dans l'un des deux, la levûre qui se produirait, serait susceptible de déterminer une fermentation rapide, tandis que, dans l'autre, elle posséderait la faculté de déterminer une fermentation lente.

La levûre supérieure serait plus active et se reproduirait par bourgeons, tandis que l'autre se développerait par les granulations épanchées des globules arrivés à leur maturité.

Toutefois la différence entre les deux levûres est plus apparente que réelle.

La levûre superficielle, dit M. Mulder, ne se distingue sous aucun rapport de la levûre par dépôt, c'est-à-dire que, par l'analyse, on n'a pu constater entre elles aucune différence. Le fait que la levûre superficielle monte surtout à la surface sous forme d'écume, tandis que la levûre par dépôt se rassemble surtout au fond de la cuve, vient seulement de ce que la levûre superficielle détermine une action beaucoup plus vive, tandis que la levûre par dépôt détermine une action plus lente. Dans le premier cas, les bulles d'acide carbonique, qui sont beaucoup plus fortes, soulèvent la levûre et maintiennent à la surface les globules de levûre auxquels elles adhèrent. Mais la forme des globules est la même; leur contenu dans les deux sortes de levûres est d'abord transparent, puis devient grenu. Dans la levûre superficielle, il se forme près d'un globule un autre globule, et sur un autre point un troisième, près desquels il vient s'en former d'autres; en sorte que, au bout de quelque temps, il s'est ainsi produit une suite de globules reliés entre eux, se ramifiant plus ou moins. Dans la fermentation par dépôt, les globules ne sont pas reliés entre eux, mais restent toujours libres, c'est-à-dire qu'ils se séparent de la cellule génératrice aussitôt après leur formation.

M. Pasteur émet également des doutes sur l'existence de ces deux espèces de levûres de bière. La levûre est quelquefois plus légère, quelquefois plus lourde. Elle est plus légère quand elle est jeune; la vieille est plus lourde et plus portée à se tasser. Elle ne contient presque pas de liquide à l'intérieur de ses globules tout remplis de granulations. La différence paraît toujours très-marquée entre la densité de la levûre jeune et de la levûre vieille plus ou moins épuisée, et nul doute que, par le mouvement gazeux des cuves, il n'y ait, à la surface, de la levûre

jeune, active, propre au bourgeonnement, et, au fond, de la levûre vieille, exerçant une action plus lente sur le sucre. Mais ce sont deux levûres identiques, à deux époques différentes de leur vie et de leur action. Leur composition ne diffère du reste pas sensiblement.

On pourrait croire que la levûre de raisin est une variété particulière de levûre alcoolique, ayant son action spéciale et un peu différente des variétés d'une autre origine. Afin de vérifier cette présomption, M. Pasteur a fait venir d'un vignoble du Jura de la levûre de vin de la récolte de 1858. Cette levûre n'était autre que le dépôt resté dans un tonneau de vin blanc après le soutirage dans les premiers jours de mars. Cette lie a été lavée sur un filtre. Elle avait, au microscope, l'aspect de la levûre de bière ordinaire; elle ne contenait aucune trace de levûre lactique, ni de corps étrangers.

La levûre de vin agit comme la levûre de bière; ces deux levûres paraissent donc identiques.

PROPRIÉTÉS DE LA LEVÛRE.

La levûre de bière, purifiée par des lavages, ne se colore pas en bleu par l'iode, et par conséquent ne contient pas d'amidon. Ce ferment, chauffé dans un tube de verre, répand une odeur de pain grillé, dégage des vapeurs ammoniacales, des huiles empyreumatiques, et laisse un charbon dur qui contient des substances salines. Si l'on abandonne à l'air, pendant quelques jours, le ferment délayé dans l'eau pure, il se putréfie, répand une odeur infecte, et dégage de l'ammoniaque, de l'hydrogène et de l'hydrogène sulfuré.

Il paraît que la putréfaction est précédée d'une véritable fermentation alcoolique: il se produit dans ce cas de l'alcool et de l'acide carbonique parfaitement pur, et l'on voit les globules s'altérer absolument comme il arrive pour une fermentation ordinaire. (M. PASTEUR.)

Si l'on ajoute du carbonate de chaux à la levûre humide, la destruction spontanée de cette substance ne présente plus les caractères d'une putréfaction véritable, et elle donne naissance à une certaine quantité d'alcool. (M. BERTHELOT.)

Lorsqu'on broie la levûre de bière avec du sucre de canne en poudre, celui-ci devient liquide et se convertit en sucre incristallisable. Le ferment peut se conserver pendant plusieurs années dans du sucre ou dans de la mélasse, sans avoir perdu ses propriétés caractéristiques. On conserve aussi pendant longtemps la levûre de bière en la comprimant fortement; elle devient alors presque sèche, et l'on peut l'expédier au loin sans lui faire perdre ses propriétés caractéristiques: en effet, il suffit de l'humecter pour qu'elle provoque de nouveau la fermentation alcoolique des sucres.

Cependant, pour que la fermentation se manifeste encore, il est nécessaire que la levûre ne soit pas restée pendant trop longtemps

à l'état humide en contact avec l'air. En effet, si l'on broie pendant quelques heures, dans un mortier, une petite quantité de levûre humide, elle s'altère sous l'influence de l'air et elle perd toute son activité.

M. Quevenne a trouvé qu'en desséchant le ferment à la température de l'eau bouillante, ce corps devient cassant et ne produit plus la fermentation qu'avec lenteur. Thenard avait du reste reconnu depuis longtemps qu'en exposant, pendant dix minutes seulement, la levûre à l'action de l'eau bouillante, on lui fait perdre ses propriétés de ferment, mais qu'elle peut les reprendre au bout de quelques jours.

D'après Thenard et M. Colin, 1 partie de levûre fraîche détermine la fermentation alcoolique complète de 5 parties de sucre; les proportions d'eau et de sucre qui paraissent les plus convenables pour la fermentation, sont : 1 partie de sucre pour 4 à 5 parties d'eau : 100 parties de sucre qui fermentent, ne détruisent que 2 parties de ferment supposé sec. Du reste, la proportion de ferment qui détermine une fermentation, ne peut jamais entrer dans une équation chimique.

La température influe beaucoup sur les propriétés du ferment. C'est entre 25° et 30° que l'action de la levûre s'exerce avec le plus de netteté. A mesure que la température s'abaisse vers 0°, la fermentation se ralentit; elle cesse à peu près complètement au-dessous de cette température; mais le ferment n'est pas détruit. Si la température s'élève de nouveau, la fermentation recommence. Au contraire, si la température est portée au-dessus de 50°, et surtout si elle s'élève jusqu'à l'ébullition du liquide, la levûre perd toutes ses propriétés fermentatives; la fermentation ne recommence plus après le refroidissement des liqueurs. Ces faits expliquent pourquoi le marc de raisin, et généralement le jus des fruits, quoique promptement fermentescibles au contact de l'air, perdent cette propriété lorsqu'ils sont portés à la température de 100° pendant quelque temps; mais la destruction des propriétés du ferment n'est point définitive, car il suffit de mettre ensuite les jus sucrés au contact de l'air pour voir reparaitre le ferment avec son activité première. (GAY-LUSSAC.)

Il est digne de remarque que les conditions de température qui paralysent l'action de la levûre sont semblables à celles qui déterminent la coagulation de l'albumine et des matières analogues. Un rapprochement semblable se trouve dans l'étude de l'influence qu'exercent les agents chimiques. En général, l'activité de la levûre est suspendue ou anéantie par les agents qui détruisent les substances analogues à l'albumine; elle l'est également par les corps qui arrêtent la décomposition spontanée des mêmes substances. (M. QUEVENNE, M. BERTHELOT.)

Les acides minéraux puissants paralysent les effets du ferment. Plusieurs acides organiques, tels que les acides citrique, oxalique, employés en quantité suffisante, arrêtent également la fermentation. L'alcool lui-même, lorsqu'il est dans un certain état de concentration, s'oppose à la fermentation; il est impossible d'obtenir des liqueurs fermentées contenant au delà de 18 à 25 centièmes de leur volume d'alcool absolu.

Lorsque la quantité d'eau n'est pas assez grande, relativement au sucre et au ferment, ces deux corps restent en présence sans agir l'un sur l'autre. De petites quantités d'acide acétique ou tartrique ajoutées dans une liqueur paraissent au contraire déterminer la fermentation. Quelques gouttes d'essence de térébenthine, de phénol ou de créosote, empêchent complètement la fermentation de se développer. Les alcalis s'opposent aussi à la fermentation ; mais, en saturant la liqueur par l'acide acétique, la fermentation se produit aussitôt. (M. QUEVENNE.)

La plupart des sels sont sans action sur la levûre de bière : tels sont les carbonates de baryte, de manganèse, de zinc, de fer, les sulfates de manganèse et de zinc en dissolutions étendues, et même l'acétate de peroxyde de fer, les oxydes de plomb, de zinc, de cuivre. Au contraire, l'acétate et le sulfate de cuivre, l'acétate de plomb, les sels d'argent et le bichlorure de mercure, l'oxyde de mercure, et, jusqu'à un certain point, le bi-oxyde de manganèse, enlèvent à la levûre ses propriétés fermentatives.

La strychnine, la quinine, l'oxyde de mercure, peuvent empêcher une fermentation de se manifester. La plus légère trace d'un sulfite arrête subitement la fermentation.

DÉVELOPPEMENT ET REPRODUCTION DE LA LEVÛRE.

Cagniard-Latour a reconnu le premier que les globules de levûre peuvent se reproduire par bourgeonnement ; que souvent ces globules crevent et épanchent leur contenu granuleux, qui se répand dans le liquide des séminules, lesquelles grossissent et deviennent alors des globules de levûre ordinaire.

Nous avons déjà vu que Turpin attribue à la grande quantité de *Torula cerevisiæ* contenue dans la liqueur la production considérable de levûre pendant une fermentation.

« Toute fermentation, dit-il, étant l'effet d'un acte vital dû au développement considérable d'individus organisés, le plus souvent végétaux, mais aussi quelquefois animaux, qui jouent dans le liquide le rôle de diviseurs, ne peut avoir lieu sans la présence d'une matière organique, c'est-à-dire sans la présence de globulins dissociés d'une masse de tissus ayant fait partie d'un végétal ou d'un animal, ou, ce qui revient au même, d'une portion de levûre, puisque celle-ci n'est composée que d'une agglomération de globules désagrégés de la tigellule articulée des *Torula*, après leur vie d'association, et des globules provenant du périsperme de l'orge précédemment employée. Les petits végétaux levûriens, soumis aux lois de l'organisation, ont besoin, pour se nourrir et se développer, de la pâture que leur offre l'une des parties du sucre, sans laquelle ils meurent de faim, et se décomposent chaque fois que, plongés dans l'eau pure, ils sont privés de stimulant et de nourriture.

D'après M. Quevenne, lorsqu'on examine au microscope une goutte de

liqueur en fermentation, on voit paraître une infinité de petits corps allongés et de petits points noirs isolés ayant au plus un diamètre de $\frac{1}{800}$ de millimètre. Au bout d'un temps variable, quelquefois plusieurs heures, d'autres fois un ou plusieurs jours, on voit apparaître des globules, d'abord très pâles, à cercle terminal peu prononcé, à centre incolore, unis, isolés ou réunis en petits amas ou chapelets : ce sont les globules du ferment; ils apparaissent de suite avec leurs différents diamètres ordinaires, et avant que le liquide ait donné lieu à des signes visibles de fermentation, c'est-à-dire à un dégagement de gaz.

Suivant M. Mitscherlich, les choses se passent un peu différemment quand on examine le développement des globules dans une infusion d'orge germée où l'on délaye un peu de levûre de bière.

On place une goutte de cette liqueur entre deux plaques de verre unies, et l'on amène sous le centre des fils croisés d'un micromètre un globule isolé dont on puisse suivre le développement. Pendant les deux premières heures d'observation, le globule ne présente rien de particulier, mais alors il se forme à sa surface un renflement, comme une hernie : c'est un nouveau globule qui augmente peu à peu, pendant six heures, jusqu'au point d'atteindre les dimensions du globule primitif. Bientôt deux nouveaux renflements se produisent, l'un sur le premier globule, l'autre sur le second ; puis, un peu plus tard, il s'en développe encore sur tous les globules formés lorsqu'ils sont arrivés à la même grosseur. Au bout de trois jours, il existe trenté globules autour du globule primitif. Il peut s'en former même encore un le quatrième jour ; mais il est rare qu'on en voie davantage. Il ne s'en produit plus quand toute la matière azotée a été employée. Tous ces globules ne paraissent pas avoir entre eux de communication. M. Mitscherlich admet également, comme Cagniard-Latour, que les globules peuvent crever et épancher des séminules qui grossissent et deviennent des globules de levûre ordinaire.

M. Pasteur a aussi étudié le développement de la levûre de bière. Il a constaté l'exactitude des faits avancés par M. Mitscherlich, mais il ne pense pas que le bourgeon est né par l'effet du contact, de la pression contre la paroi interne d'une des granulations d'un globule. D'une part, les globules translucides sans granulations apparentes sont, de tous les globules, les plus propres au bourgeonnement ; d'autre part, le développement des granulations paraît lié à l'âge plus ou moins avancé des globules, et il y en a d'autant plus que le globule est plus vieux, moins actif et moins capable de bourgeonner.

M. Pasteur n'a jamais pu constater l'épanchement des globules ; il a observé au contraire une circonstance qui, à son avis, est bien décisive contre cet épanchement : c'est le volume uniforme des globules en voie d'action sur le sucre. Ceux qui sont de taille inférieure à la moyenne, ne sont pas libres, mais fixés à des globules plus gros sous forme de bourgeons. Or, si la levûre se reproduisait par les granulations épanchées

des gros globules, on aurait toutes les tailles des globules parmi ceux qui sont libres.

DE LA REPRODUCTION DE LA LEVÛRE DANS UNE LIQUEUR CONTENANT DU SUCRE, UN SEL AMMONIACAL ET DES PHOSPHATES, OU BIEN DANS UN MILIEU ALBUMINEUX.

Des expériences faites à l'origine de ses recherches sur les produits gazeux de la fermentation dans des distilleries de grains et de betteraves, avaient prouvé à M. Pasteur que l'acide carbonique des cuves est à peu de chose près complètement absorbable par la potasse. Dans plusieurs essais où il avait recueilli chaque fois 60 à 70 litres de gaz en quelques heures à l'aide d'un appareil à potasse qui dissolvait le gaz au fur et à mesure de son dégagement, il a trouvé que ces grandes fermentations industrielles accomplies en présence des sels ammoniacaux naturellement contenus dans les liqueurs, renfermaient un dix-millième environ de leur volume d'azote. 60 à 70 litres de gaz laissent un résidu de 7 à 8 centimètres cubes non absorbables par la potasse. M. Pasteur crut pouvoir inférer des résultats de ces expériences, que l'azote de l'ammoniaque qui disparaît dans la fermentation alcoolique ne se dégage pas à l'état gazeux, et se demanda si, dans les conditions de la fermentation, l'ammoniaque ne formerait pas de matière albuminoïde par une sorte de copulation avec le sucre, de manière à entrer dans la composition de la levûre, ce qui expliquerait sa disparition, en tant qu'ammoniaque.

Cette hypothèse le conduisit à exécuter l'expérience suivante :

Dans une dissolution de sucre candi pur, on introduit du tartrate d'ammoniaque et la matière minérale qui entre dans la composition de la levûre, puis une quantité presque impondérable de globules de levûre frais. Les globules, semés dans ces conditions, se développent, se multiplient, et le sucre fermente, tandis que la matière minérale se dissout et l'ammoniaque disparaît. En d'autres termes, l'ammoniaque se transforme en matière albuminoïde complexe qui entre dans la constitution de la levûre, en même temps que les phosphates fournissent aux globules nouveaux leurs principes minéraux. Cependant la fermentation n'est jamais aussi active dans une liqueur saline que dans une liqueur albuminoïde appropriée, comme celle du raisin, du jus de betterave ou la partie soluble de la levûre de bière ordinaire. La levûre, semée dans un milieu renfermant une des matières albuminoïdes précédentes, existe et se reproduit comme dans l'expérience précédente, mais avec plus de promptitude ; les bulles d'acide carbonique qui se dégageaient au bout de trente-six à quarante-huit heures, se dégagent au bout de douze à vingt-quatre heures ; de plus, la quantité de levûre déposée dans le même temps est bien supérieure.

L'albumine fraîche est tout à fait impropre à nourrir les globules de

levûre de bière, ainsi que l'a observé M. Bouchardat. Si l'on dissout du sucre dans de l'albumine d'œufs frais délayée dans l'eau et filtrée, acidulée ou non, et si l'on ajoute une très-petite quantité de levûre de bière, les globules semés ne se développeront pas : la fermentation n'aura pas lieu. On sait cependant, par les expériences de M. Colin et de Thenard, qu'une décoction d'albumine sucrée, et abandonnée à elle-même, fermente, et qu'il s'y forme, d'après Turpin, de la levûre alcoolique ordinaire ; mais comme Thenard et M. Colin l'ont bien remarqué, cet effet ne se produit qu'au bout de trois semaines ou un mois à une température de 30° à 35°, et, à partir de ce moment, la fermentation est toujours fort lente. Or, en étudiant la liqueur pendant l'intervalle de temps qui précède la fermentation alcoolique, il est facile de reconnaître qu'il s'y forme des productions diverses, infusoires ou mucédinées, et M. Pasteur ne doute pas que l'albumine, modifiée quelque peu dans sa nature par ces matières, ne devienne peu à peu apte à nourrir de la levûre de bière.

Les choses se passent bien différemment avec le sérum du sang ou les liquides exprimés des muscles. Le sérum limpide, incolore, étant additionné de sucre et de quelques globules de levûre permet à ceux-ci de se développer avec une merveilleuse facilité, et le sucre fermente presque aussi facilement que le ferait un jus sucré naturel ou une eau de levûre limpide. Ce n'est pas que l'albumine du sérum ait une nature différente de celle du blanc d'œuf : cela tient à d'autres matières albuminoïdes qui accompagnent l'albumine dans le sang, et qui sont, par leur nature individuelle, propres à la nourriture des globules de levûre.

M. Pasteur est porté à adopter cette opinion par les considérations suivantes : il a fait coaguler du sérum incolore, puis il l'a porté à l'ébullition avec de l'eau, et, après avoir filtré, pour séparer l'albumine coagulée, il a introduit du sucre dans le liquide filtré et a ajouté quelques globules frais. Ceux-ci se sont multipliés, et il y a eu une fermentation alcoolique très-bien caractérisée. La même expérience, faite avec de l'eau bouillie sur du blanc d'œuf, n'a donné aucune fermentation.

Il est remarquable de voir, ainsi que nous l'avons indiqué précédemment, un sel ammoniacal capable de servir à la nourriture des globules de levûre, leur fournir leurs principes albumineux, et l'albumine d'œuf y être entièrement impropre.

Il existe également certaines matières protéiques qui sont bien plus favorables que d'autres au développement de la levûre lactique, telles que les parties solubles du gluten, la caséine, le résidu azoté des liqueurs qui ont subi la fermentation alcoolique. Lors même que l'on sème des globules de levûre de bière dans les dissolutions aqueuses de ces produits, où l'on a préalablement fait dissoudre du sucre, il n'est pas rare de voir la fermentation alcoolique être accompagnée de fermentation lactique, c'est-à-dire qu'il se développe spontanément

(par l'effet du contact de l'air à l'origine) de la levûre lactique qui agit pour son propre compte sur le sucre parallèlement à la levûre alcoolique.

L'influence du milieu, de l'appropriation de la matière azotée et des matières minérales à la vie de la levûre, se manifeste encore par la fermentation spontanée des liquides sucrés sans addition préalable d'une levûre déterminée.

Ainsi, le jus de raisin, abandonné à lui-même, éprouve après quelques heures la fermentation alcoolique, et il est excessivement rare qu'elle soit compliquée d'une autre fermentation, par exemple de la fermentation lactique. La même chose arrive au jus de betterave s'il a été rendu acide. Mais déjà on rencontre dans ce cas assez fréquemment des fermentations parallèles et simultanées avec leurs levûres spéciales. Si l'on se sert d'eau de levûre, c'est-à-dire de la partie soluble de la levûre de bière filtrée jusqu'à limpidité parfaite, puis additionnée de sucre et abandonnée à elle-même, et s'il y a eu contact de l'air à l'origine, il y aura presque toujours formation spontanée de levûre de bière. Très-rarement, il ne se produira que des levûres lactique et butyrique; mais ce qui est fréquent dans ces conditions, c'est la formation simultanée de la levûre alcoolique et de la levûre lactique, et l'on peut en quelque sorte faire prédominer telle ou telle de ces levûres, selon que l'on emploie de l'eau de levûre fraîche ou de l'eau de levûre altérée. L'eau de levûre altérée, quoique parfaitement limpide et obtenue après ébullition, sera bien plus propre à la formation de la levûre lactique. Ces résultats seraient bien plus saillants encore si l'on faisait intervenir des changements dans les conditions, soit primordiales, soit permanentes, de neutralité ou d'alcalinité des milieux.

On aurait pu croire que, dans ces phénomènes, la nature de la matière albuminoïde, indépendamment de son association ou de sa combinaison avec les substances minérales, jouait le principal rôle.

Mais les faits suivants montrent clairement que la présence et la qualité des éléments minéraux ne sont pas moins essentielles que celles des éléments organiques.

Vient-on, en effet, à supprimer la matière minérale dans la composition du milieu formé d'eau sucrée, d'un sel ammoniacal et de cendres de levûre, les globules semés ne se multiplient pas du tout, et il ne se manifeste aucun mouvement de fermentation. Bien plus, si l'on modifie la nature des principes minéraux, si l'on enlève, par exemple, les phosphates alcalins, la marche de la fermentation est très-sensiblement modifiée et ralentie.

Le phosphate de magnésie employé seul ne donne pas les mêmes résultats que les cendres de levûre brute. Des changements se manifestent lorsqu'on se sert de cendres fondues au rouge blanc ou simplement frittées par une chaleur modérée. C'est dans ces dernières conditions que la marche de la fermentation est la plus rapide et la

plus régulière. On peut s'assurer, par des essais du même genre, que le sel ammoniacal est indispensable. Les globules de levûre, semés dans l'eau sucrée mêlée de cendres de levûre, ne donnent lieu à aucune fermentation sensible. Elle n'est pas cependant tout à fait nulle; elle donne quelquefois une fraction de centimètre cube de gaz, ce qui doit tenir à l'ammoniaque de l'eau distillée ou à la proportion infiniment petite de matière albuminoïde qu'apporte la semence.

Ainsi, d'après M. Pasteur, tout concourt à l'accomplissement du phénomène de la fermentation : le sucre, la matière azotée, la matière minérale.

L'influence de la semence n'est pas moins certaine. C'est à tel point que si elle est supprimée, il y a fermentation également, mais jamais on ne voit apparaître un seul globule de levûre; des infusoires, les plus petits de tous, et de la levûre lactique, prennent seulement naissance.

Cette absence complète de levûre de bière provient de ce que le milieu ne convient pas suffisamment à la propagation de cette levûre. Il n'y a aucune impossibilité matérielle que la levûre de bière se forme, bien qu'on n'en sème pas. Elle apparaît spontanément par le contact de l'air dans le moût du raisin, dans le jus de betteraves, etc.; mais le milieu formé de sucre, de phosphates et d'un sel ammoniacal, lui convient assez peu pour que sa production spontanée soit impossible, bien que ce même milieu puisse entretenir la vie et le développement de la levûre adulte qu'on y sème.

Ce milieu particulier, au contraire, paraît plus approprié à la levûre lactique et aux infusoires, et presque tout minéral permet la formation de ces dernières productions, si la liqueur a eu le contact de l'air commun. Si l'on fait bouillir quelques minutes le mélange et si l'on y laisse rentrer de l'air calciné, la fermentation ne se produit plus.

Tous ces faits, qui éclairent d'un jour nouveau le phénomène des fermentations, serviront à faire comprendre une particularité fort ordinaire dans les fermentations qui s'effectuent au sein d'un mélange formé d'eau sucrée, d'un sel ammoniacal, de phosphates et de semences de levûre de bière : c'est la naissance fortuite de la levûre lactique et d'infusoires. Ces derniers disparaissent promptement, on ne les voit que dans les premiers jours; mais la levûre lactique persiste et se multiplie, et souvent même finit par agir à peu près seule, parce que l'acidité croissante qu'elle apporte dans la liqueur nuit beaucoup à la levûre de bière.

Le fait du mélange des deux levûres, bien qu'on n'ait semé que de la levûre de bière, tient à la nature du milieu plus propre au développement de la levûre lactique qu'à celui de la levûre alcoolique, puisque, dans le cas de fermentation spontanée, la levûre alcoolique n'y apparaît jamais.

COMPOSITION DE LA LEVÛRE.

Lavoisier avait déjà constaté la présence de l'azote dans la levûre de bière. Thenard évalua cet azote à près de 5 pour 100 du poids des globules.

M. Dumas a donné l'analyse suivante, déduction faite des cendres, qui correspond à la formule $C^{48}H^{41}Az^6O^{20}$:

Carbone.	50,6
Hydrogène.	7,3
Azote.	15,0
Oxygène.	} 27,1
Soufre.	
Phosphore.	
	100,0

Suivant M. Payen, l'analyse immédiate du ferment donne :

Matière azotée.	62,73
Matières cellulosiques.	29,37
Substances grasses.	2,10
Matières minérales.	5,80
	100,00

D'autres chimistes ont obtenu les résultats suivants :

Composition de la levûre.

	D'APRÈS M A R C E T.	D'APRÈS MITSCHERLICH.	D'APRÈS M U L D E R.	D'APRÈS SCHLOSSBERGER.	D'APRÈS W A G N E R.
Carbone.	30,5	47,0	51,11	50,05	44,37
Hydrogène.	4,5	6,6	7,15	6,52	6,04
Azote.	7,6	10,0	11,08	11,84	9,20
Oxygène.	»	35,8	30,66	32,59	»
Soufre.	»	0,6	»	»	»
Phosphore.	»	traces	»	»	»
	Cendres non déduites.	Cendres non déduites.	Cendres déduites.	Cendres déduites.	Cendres non déduites.

Les différences en azote sont assez grandes, parce que le globule de ferment se compose d'une enveloppe solide et d'une partie centrale liquide, contenue dans l'enveloppe. On peut séparer presque entièrement ces deux parties en lavant les globules avec de l'eau tiède ou avec de l'eau très-sucrée, qui produisent l'exosmose complète du liquide inté-

rier. On y parvient encore en laissant fermenter l'eau sucrée et en la renouvelant jusqu'à ce que les globules ne puissent plus en déterminer la fermentation. On arrive également au même résultat à l'aide d'une dissolution bouillante de potasse caustique à 20°, qui déchire les globules ou gonfle fortement leur enveloppe et la change en une gelée demi-transparente, mais toujours insoluble.

L'enveloppe des globules présente à l'analyse la composition suivante :

Carbone	44,44
Hydrogène	6,18
Oxygène	49,38
	<hr/>
	100,00
	(M. MULDER.)

Cette composition correspond à celle des matières cellulosiques, $C^{12}H^{10}O^{10}$. Berzelius lui avait donné le nom d'*amylon*.

Si l'on traite la levûre intacte par l'acide acétique, la matière azotée est aspirée, exosmosée par l'acide au travers de son enveloppe et dissoute ; en ajoutant du carbonate d'ammoniaque sans neutraliser complètement, on la précipite exempte de sels minéraux. Elle donne à l'analyse :

Carbone	54,44
Hydrogène	6,99
Azote	15,89
Oxygène	22,68
Soufre	} traces
Phosphore	
	(M. MULDER.)

Cette composition correspond à la formule $C^{36}H^{25}Az^4O^{15}$, qui se rapproche beaucoup de la formule de la protéine, $C^{36}H^{25}Az^4O^{10}$.

Les cendres de levûre ont fourni à l'analyse :

	LEVÛRE SUPÉRIEURE.	LEVÛRE INFÉRIEURE.
Acide phosphorique	41,8	39,5
Potasse	39,8	28,3
Soude	"	"
Phosphate de magnésie ($2MgO, PhO^5$)	16,8	22,6
Phosphate de chaux ($2CaO, PhO^5$)	2,3	9,7
	<hr/>	<hr/>
Proportion pour 100 de cendres	100,7 7,65	100,1 7,54

(M. MITSCHERLICH.)

DE L'ORIGINE DE LA CELLULOSE DE LA LEVÛRE PENDANT LA FERMENTATION.

Le fait de la production de la levûre alcoolique dans un milieu composé de sucre pur, de sels ammoniacaux et de phosphates, montre toute la part que le sucre prend à la formation de la levûre, au moins dans ces conditions particulières.

Il ne peut être douteux, dans ce cas : 1° que la cellulose de la levûre se forme aux dépens des éléments du sucre ; 2° que l'ammoniaque se combine avec une autre partie du sucre pour produire les matières albumineuses solubles et insolubles des globules.

Les choses se passent-elles d'une manière analogue dans le cas de la fermentation du sucre en présence des matières albuminoïdes ?

L'expérience ne laisse aucun doute à cet égard. Elle établit, en effet, qu'il existe plus de cellulose dans la levûre avant qu'après la fermentation ; de telle sorte que si l'on rapproche ce fait de la reproduction de la levûre dans un milieu composé de sucre pur, de sels ammoniacaux et de phosphates, il devient extrêmement probable que toute la cellulose des globules de levûre est constituée par les éléments du sucre.

Cependant l'augmentation de poids de la levûre due à la cellulose formée ne suffit pas pour rendre compte de l'augmentation totale de poids de la levûre pendant la fermentation ; c'est-à-dire que si l'on ajoute au poids de la levûre employée tout le poids de cellulose fixée pendant la fermentation, on n'atteint pas le poids total de la levûre et de sa partie soluble tel qu'on le trouve après que la fermentation est achevée.

Il n'est donc pas possible de douter qu'en dehors de la formation de la cellulose, une partie sensible du sucre se fixe sur la levûre. Mais s'y fixe-t-elle en modifiant la matière azotée, comme, dans le premier cas, elle se fixe sur l'ammoniaque pour la rendre apte à entrer dans le corps des globules ? Cela paraît probable, mais il n'en existe pas de preuves décisives. Ainsi la différence entre l'augmentation totale du poids de la levûre et le poids de cellulose fixée pourrait s'expliquer par la production d'un ou de plusieurs corps particuliers dont aucun n'interviendrait dans les modifications que subissent les matières azotées.

(M. PASTEUR.)

DE L'ORIGINÉ DES MATIÈRES GRASSES DE LA LEVÛRE PENDANT LA FERMENTATION.

Depuis longtemps, Braconnot a signalé la présence des matières grasses dans la lie, qui est en grande partie de la levûre de vin. On croit généralement que les substances grasses de la levûre sont empruntées aux substances grasses de l'orge ou des autres corps qui servent à préparer la levûre.

Il a été démontré, par une expérience très facile à reproduire, que pendant la fermentation, la levûre forme elle-même sa graisse à l'aide

des éléments du sucre. On mêle à de l'eau sucrée, préparée avec du sucre candi très-pur, de l'extrait d'eau de levûre limpide traité à plusieurs reprises par l'alcool et l'éther. A la solution mixte, on ajoute une quantité pour ainsi dire impondérable de globules frais de levûre. Ils se multiplient, le sucre fermente, et l'on arrive de cette façon à préparer quelques grammes de levûre au moyen de substances ne contenant pas la plus petite quantité de matières grasses. Or, on trouve que la levûre formée dans ces conditions renferme néanmoins de 1 à 2 pour 100 de corps gras facilement saponifiables et d'acides gras cristallisables. Cette graisse ne peut provenir que des éléments de la matière albuminoïde ; mais on a constaté, d'autre part, que la levûre préparée dans un milieu formé d'eau, de sucre, d'ammoniaque et de phosphates renferme également de la matière grasse. La matière grasse de la levûre est donc empruntée aux éléments du sucre. (M. PASTEUR.)

DU RÔLE DE L'AZOTE DE LA LEVÛRE DANS LA FERMENTATION.

Thenard, ainsi que nous l'avons déjà dit précédemment, a publié en 1803 un mémoire dans lequel il s'est occupé principalement de la nature du ferment, de son origine, de son altération pendant la fermentation. Ce mémoire peut être résumé ainsi :

Tous les jus sucrés naturels, mis en fermentation spontanée, donnent un dépôt qui a l'aspect de la levûre de bière, et possède, comme elle, le pouvoir de faire fermenter l'eau sucrée pure. Cette levûre est de nature animale, c'est-à-dire qu'elle est azotée et qu'elle donne beaucoup d'ammoniaque à la distillation. Pendant l'acte de la fermentation, la levûre perd progressivement son azote et disparaît pour une partie en se transformant en produits solubles.

En réduisant à 100 parties les nombres de la seule expérience que rapporte Thenard, 20 parties de levûre de bière fraîche et 100 parties de sucre ont laissé, après avoir fermenté complètement, 13,7 parties d'un résidu insoluble encore actif, et qui, épuisé par le contact d'une nouvelle quantité de sucre, s'est réduit à 10 parties. Ce dernier résidu était blanc, présentait toutes les propriétés du ligneux, et n'exerçait aucune action sur une nouvelle quantité d'eau sucrée.

Deux points principaux paraissent surtout ressortir du mémoire de Thenard, dit M. Pasteur : 1° Il reconnaît qu'une partie de la levûre disparaissait peu à peu pendant la fermentation, c'est-à-dire que Thenard a recueilli après la fermentation moins de levûre qu'il n'en avait employé. Ce fait est exact dans les conditions de son expérience, mais dans ces conditions seulement. 2° Thenard ne trouva pas d'azote dans la levûre après la fermentation ; ceci est une grave erreur, et l'on pourrait s'étonner à juste titre qu'elle eût échappé à un expérimentateur de l'habileté de Thenard. Mais il faut se rappeler l'état de la science à l'époque où Thenard a publié ses recherches. On constatait alors la présence ou l'absence de

l'azote dans les matières organiques par la distillation de la substance, et l'on répondait affirmativement sur l'existence de cet élément quand la distillation avait fourni de l'ammoniaque. La levûre épuisée n'en fournit pas. Le résidu du liquide fermenté évaporé n'en donne pas davantage, et Thenard, fort surpris de ces résultats, se demande où peut être l'azote de la levûre. Il le cherche dans l'acide carbonique dégagé ; mais, comme l'avait déjà vu Lavoisier, ce gaz est complètement absorbable par la potasse. Il le cherche dans l'alcool sans plus de succès. Qu'est-il donc devenu ? Ces préoccupations de Thenard le poursuivent jusque dans les dernières éditions de son *Traité de chimie*. Nous trouvons en effet dans la dernière édition un passage curieux sur l'azote du ferment : « De nouvelles recherches, dit Thenard, dignes de toute l'attention des chimistes, doivent être faites sur la décomposition qu'éprouve le ferment. Il faudra voir ce que peut devenir l'azote du ferment décomposé. Il ne se trouve point mêlé au gaz carbonique, il n'entre point dans la composition de la matière blanche insoluble, il ne fait point partie d'une très-petite quantité de matières très-solubles que l'on trouve dans la liqueur avec l'alcool. L'alcool n'en renferme pas, de sorte que la question de savoir ce que devient l'azote du ferment est encore à résoudre. »

Suivant M. Pasteur, l'explication est assez simple. Il résulte en effet de l'examen détaillé de la levûre et de ses parties solubles après la fermentation, que les éléments du sucre se fixent en proportion notable sur la levûre et les principes solubles du résidu du liquide fermenté. D'autre part, nous verrons que l'extrait du liquide fermenté renferme de la glycérine et de l'acide succinique. Il est très-probable que, dans les expériences de Thenard, les acides formés par la glycérine et les autres matières provenant du sucre, pendant la distillation même, ont saturé l'ammoniaque et masqué sa présence.

Thenard fut bien près de sortir d'embarras, car il ajoute une phrase qui trahissait ses doutes et indiquait la manière dont ils auraient pu être levés.

« J'ai fait cependant, ajoute-t-il, plusieurs autres expériences qui, jusqu'ici, tendent à prouver que l'azote peut exister dans une matière sans qu'on puisse le reconnaître en la distillant ; que, par conséquent, il peut se faire que ce soit un principe constituant des végétaux, quoiqu'ils ne donnent pas en général de l'ammoniaque par la distillation. Mais je n'ai point encore répété ces expériences, et l'on ne saurait mettre trop de réserve dans leur annonce. »

Dèbereiner écarta, mais par des expériences inexactes, les difficultés soulevées par le mémoire de Thenard. Il annonce que, sur un point, ce chimiste s'était trompé, et que le résidu soluble du liquide fermenté renfermait l'azote du ferment à l'état d'ammoniaque. A partir de cette indication, tous les ouvrages répétèrent à l'envi que l'azote de la levûre disparaissait peu à peu durant la fermentation ; que la levûre, comme l'avait dit Thenard, devenait semblable au ligneux, et que la portion altérée

et soluble renfermait tout l'azote à l'état de sel d'ammoniaque, d'où les alcalis pouvaient facilement la séparer.

Les résultats de Dœbereiner sont erronés.

Le résidu soluble du liquide fermenté ne renferme pas la plus petite quantité d'ammoniaque provenant de l'azote et de la levûre. L'azote qu'il renferme, est entièrement sous la forme de matière albuminoïde, très-altérable par les alcalis, et dégageant même à froid de l'ammoniaque par la potasse, la chaux, la baryte. C'est là ce qui a trompé Dœbereiner.

Les expériences de M. Pasteur n'ont acquies, suivant lui, toute la précision désirable que lorsqu'il a eu connaissance des excellents procédés de dosage de l'ammoniaque proposés par M. Boussingault. « L'indication la plus précieuse de M. Boussingault pour les recherches que j'avais entreprises, dit M. Pasteur, est la suivante : la magnésie calcinée décompose à l'ébullition les sels d'ammoniaque et ne dégage pas d'ammoniaque des matières organiques azotées les plus altérables par la chaux, la potasse ou la baryte. Dans les conditions de mes études, ce résultat est d'une exactitude irréprochable.

» Les analyses suivantes de liquides fermentés montrent clairement, dit M. Pasteur, qu'il ne se forme pas la plus petite quantité d'ammoniaque pendant l'action de la levûre.

» Le 18 janvier 1858, je mets à fermenter 100 grammes de sucre avec un litre d'eau tenant en dissolution les principes solubles de la levûre de bière et une quantité à peine sensible de globules de levûre fraîche. Un dosage fait à part sur une autre portion d'un litre de ce liquide apprend qu'il renferme 0^{sr},038 d'ammoniaque. Le 5 février, la fermentation est terminée. L'ammoniaque est dosée, en opérant sur tout le liquide : il ne reste plus que 0^{sr},020 d'ammoniaque, c'est-à-dire moins d'ammoniaque qu'à l'origine.

» Le 30 avril, je mets également à fermenter 100 grammes de sucre, mais cette fois avec de la levûre ordinaire employée en très-petite quantité, afin que la fermentation dure longtemps et de manière à me placer dans des conditions différentes de celles de l'expérience précédente. J'ajoute seulement 1^{sr},037 de levûre (poids de matière desséchée à 100°). Le 30 août, la fermentation est encore sensible. Un tube abducteur adapté au flacon de fermentation a toujours plongé dans l'eau. Le liquide fermenté n'est étudié que le 27 novembre. On trouve que tout le liquide ne renferme que 0^{sr},0008 d'ammoniaque, et il est très-probable qu'il n'y en avait pas du tout, et que cette quantité si minime d'ammoniaque provient d'une erreur de dosage ou d'une faible réaction de la magnésie sur les matières albuminoïdes du liquide fermenté.

» Dix grammes de sucre ont été mis à fermenter avec 200 centimètres cubes d'eau de levûre limpide renfermant 0^{sr},0075 d'ammoniaque et une trace de levûre fraîche.

» Six jours après, on trouve, en opérant sur toute la liqueur, qu'elle renferme 0^{sr},0005 d'ammoniaque.

» La constance des résultats de ces expériences et de beaucoup d'autres semblables ne laisse pas de doutes sur le fait principal. Il ne se forme pas la moindre quantité d'ammoniaque, dans la fermentation alcoolique, aux dépens de la levûre de bière. Mais ces résultats vont plus loin : ils accusent une disparition d'une portion de l'ammoniaque existant dans la levûre primitive. Cette dernière circonstance m'engagea à ajouter directement de l'ammoniaque, afin de mieux étudier le phénomène. Les expériences suivantes ont été faites dans cette direction :

100 grammes de sucre,
10 grammes de levûre lavée en pâte,
0^{gr},200 de tartrate d'ammoniaque (gauche), renfermant 0^{gr},0185 d'ammoniaque.

» La fermentation dure très-longtemps. Lorsqu'il n'y a plus du tout de sucre à l'essai par la liqueur cuivrée, le liquide est étuvé ; il ne renferme que 0^{gr},0015 d'ammoniaque.

» J'ai retrouvé d'ailleurs l'acide tartrique gauche libre dans la liqueur avec tous ses caractères. Ainsi presque toute l'ammoniaque ajoutée à l'état de tartrate d'ammoniaque a disparu, et en outre celle qui existait dans les 10 grammes de levûre.

» Dans l'expérience suivante, je me suis servi de tartrate droit d'ammoniaque :

19^{gr},575 de sucre sont mis à fermenter avec
200 grammes d'eau,
0^{gr},523 de levûre contenant 0^{gr},179 de matière sèche.

» J'ajoute, d'autre part, 0^{gr},475 de tartrate droit d'ammoniaque représentant 0^{gr},088 de tartrate d'ammoniaque.

» Un mois après, la fermentation est terminée. Il reste 0^{gr},071 d'ammoniaque ; 0^{gr},017 ont donc disparu, c'est-à-dire le cinquième de la quantité totale employée.

» En résumé, nous voyons que, bien loin qu'il se forme de l'ammoniaque dans la fermentation alcoolique, celle que l'on ajoute peut disparaître, dans les cas surtout où il y a insuffisance de principes albuminoïdes solubles par l'emploi d'une petite quantité de levûre de bière.

» Si nous nous reportons à la reproduction de la levûre dans un milieu formé de sucre, d'un sel d'ammoniaque et de phosphates, il nous est facile de comprendre que l'ammoniaque qui disparaît ainsi, entre dans la constitution de la levûre à l'état de matières albuminoïdes.

» Toutefois, pour mieux faire voir ce que devient l'azote de la levûre pendant la fermentation, suivons, à ce point de vue, la levûre depuis le moment où elle est mise en présence du sucre.

» La levûre, placée dans l'eau pure ou dans l'eau sucrée, cède une partie de ses principes liquides ou solubles qui se répandent dans la

liqueur. Il est bien facile de s'en convaincre. Si la levûre est délayée avec de l'eau froide ou chaude, que l'on filtre, il y aura des matières albuminoïdes et minérales dans la liqueur filtrée. Or, nous savons que, prises à part, ces matières, mêlées avec du sucre et avec une trace de levûre fraîche, font développer et multiplier celle-ci, et que le sucre fermente. Le même effet se produira évidemment avec plus d'intensité et d'énergie quand on laissera dans la liqueur toute la levûre.

» L'expérience de production de la levûre et de fermentation du sucre dans un milieu formé de sucre, de sel d'ammoniaque, de phosphates, nous a montré clairement que la levûre vivait et faisait fermenter le sucre dès qu'elle était en présence :

- 1° Du sucre ,
- 2° D'une matière azotée ,
- 3° De matières minérales phosphatées.

» Or, la levûre porte en elle-même ces principes azotés et minéraux immédiatement solubles, au moins partiellement, de telle sorte qu'au moment où elle est ajoutée à de l'eau sucrée, elle a exactement tout ce qu'il faut pour vivre.

» Tous les ouvrages de chimie présentent la fermentation comme pouvant s'accomplir dans deux circonstances très-distinctes, suivant que la levûre est ajoutée à de l'eau sucrée pure, ou à de l'eau sucrée mélangée de matières albuminoïdes : dans le premier cas, dit-on, le ferment agit, mais ne se reproduit pas ; dans le second, il agit, mais se reproduit : c'est le cas de la fabrication de la bière.

» Si la fermentation, dit M. Liebig, était une conséquence du développement et de la multiplication des globules, ils n'exciteraient pas la fermentation dans l'eau sucrée pure, qui manque des conditions essentielles à la manifestation de l'activité vitale. Cette eau ne renferme pas la matière azotée nécessaire à la production de la partie azotée des globules. Dans ce cas, ajoute-t-il, les globules déterminent la fermentation, non parce qu'ils continuent de se développer, mais par suite de métamorphoses de leur partie interne azotée qui se décompose en ammoniaque et en d'autres produits, c'est-à-dire par suite d'une décomposition chimique qui est tout l'opposé d'un acte organique. »

Les faits rapportés tout à l'heure sont en opposition évidente avec cette manière de voir, et il paraît certain que les phénomènes sont à peu de chose près les mêmes, lorsque la levûre est employée dans l'eau sucrée pure ou dans l'eau sucrée mêlée de matières albuminoïdes. Dans les deux cas, la levûre s'organise et se multiplie : seulement, dans le premier, lorsque la fermentation est terminée, tous les globules, jeunes et vieux, sont privés de matière azotée soluble. Ce qu'il y avait d'aliment azoté sous cette forme s'est fixé à l'état insoluble sur les globules de formation nouvelle. L'ensemble de ces globules ne peut donc pas avoir

d'action sur l'eau sucrée pure. Il n'y a plus d'aliment azoté pour les globules qui seraient assez jeunes pour agir et se multiplier encore. Au contraire, dans le cas de la fermentation en présence d'une matière albuminoïde, il y a bien des globules qui s'épuisent, mais la plupart des nouveaux, en sortant du liquide, sont remplis de matières azotées et minérales et tous propres à vivre à l'aide de ces aliments dans de nouvelle eau sucrée.

D'autres observations, dont on a exagéré l'importance sans en vérifier l'exactitude, ont contribué à jeter dans ces études une grande obscurité. On trouve dans le mémoire de Thenard que 20 parties de levûre de bière et 100 de sucre ont laissé, après avoir complètement fermenté, 13,7 parties d'un résidu insoluble qui, mis en contact avec une nouvelle quantité de sucre, s'est réduit à 10 parties. Nous verrons tout à l'heure combien cette observation est incomplète et erronée, prise dans ces termes exclusifs.

Quoi qu'il en soit, tout le monde pensait que, dans la fermentation avec levûre et eau sucrée, une partie de la levûre se détruit, et l'on ajoutait : Combien n'est-ce pas différent de ce qui se passe lorsque la levûre est placée dans l'eau sucrée mêlée de matières azotées? Par exemple, dans la fabrication de la bière, « le ferment, loin de se détruire, se développe par bourgeonnement et augmente considérablement en proportion. C'est que les matières albuminoïdes de la liqueur sont propres à la nutrition des globules, et le brasseur retrouve six à sept fois plus de levûre qu'il n'en a mis. »

Tout cela a été bien mal interprété. Pour ce qui est de la quantité de levûre que le brasseur retrouve à la fin de l'opération, on aurait pu dire tout aussi bien qu'il en recueille un nombre quelconque de fois plus qu'il n'en a employé; car si le brasseur n'ajoutait que quelques globules de levûre, il y aurait fermentation, dépôt de levûre aussi bien que dans le cas où il en met une assez forte proportion. Seulement la fermentation serait plus lente et pourrait devenir lactique, ce qui a conduit à la pratique de l'addition de $\frac{1}{6}$ ou $\frac{1}{7}$ de la levûre qui peut se former.

Mais examinons les choses de plus près, et nous arriverons à nous convaincre que, dans la fermentation des sucres en présence des matières albuminoïdes, il ne se fait pas plus et même moins de levûre que dans le cas où l'on effectue la fermentation avec de l'eau sucrée pure.

Des observations faites sur des fermentations avec levûre et eau sucrée pure, dans lesquelles on a pesé la levûre employée, la levûre recueillie et la partie soluble de la levûre restant après l'opération, il résulte que, dans le cas où l'on emploie une quantité de levûre en pâte s'élevant, par exemple, à 15 ou 20 pour 100 du poids du sucre, on recueille après la fermentation moins de levûre qu'on en avait mis. Or, c'est précisément dans ces conditions que Thenard s'était placé; il avait employé 20 parties de levûre en pâte pour 100 de sucre.

Mais lorsqu'on descend à un poids de levûre en pâte qui n'est que 10 pour 100, et au-dessous, du poids du sucre, on recueille alors plus de levûre qu'on n'en a employé.

Et dans tous les cas, si l'on a soin de déterminer le poids de matière extractive azotée provenant de la levûre, qui est en dissolution dans la liqueur fermentée, on trouve que ce poids, ajouté au poids de la levûre après la fermentation, dépasse très-sensiblement le poids total de levûre primitif. L'augmentation s'élève environ à 1,2 ou 1,5 pour 100 du poids du sucre.

« La disparition de la levûre dans l'expérience de Thenard, dit M. Pasteur, n'est donc qu'apparente. On a recueilli moins de levûre, parce qu'on en avait employé beaucoup pour la fermentation, et que ce qui s'en était dissous, avait été supérieur au poids des nouveaux globules formés. De là, en ne tenant aucun compte de la matière dissoute, il y a eu une diminution apparente dans le poids de la levûre.

» Les principes que la levûre cède à la liqueur dépendent, et de sa solubilité naturelle, et de la solubilité des matériaux qu'isole en elle le travail de la fermentation.

» Voyons maintenant ce qui se passe lorsqu'il y a présence et excès de matières albuminoïdes étrangères.

» Je fais dissoudre 9^{gr},899 de sucre candi pur, et j'ajoute à la liqueur 20 centimètres cubes d'un liquide limpide préparé en faisant bouillir de la levûre de bière fraîche avec de l'eau distillée et filtrant la liqueur. Ces 20 centimètres cubes de liquide renfermaient 0^{gr},334 de matière albuminoïde et minérale très-propre à la vie des globules de levûre. Puis je dépose, après avoir porté le volume à 100 centimètres cubes, une trace de levûre fraîche qui se multiplie et provoque la fermentation totale du sucre, laquelle a été complète onze jours après.

» Je recueille alors toute la levûre formée. Elle pèse, sèche, 0^{gr},152.

» Le liquide fermenté, évaporé, traité par le mélange d'alcool et d'éther pour enlever la glycérine et l'acide succinique, laisse un résidu insoluble, azoté, capable de servir à de nouvelles fermentations. Il pèse 0^{gr},260.

» Ainsi on a employé 0^{gr},334 de substances albuminoïdes et minérales, et l'on a recueilli 0^{gr},152 de levûre + 0^{gr},200 de matière azotée et minérale non utilisée par la fermentation ou cédée par elle, ce qui donne un total de 0^{gr},412 dont la différence à 0^{gr},334 est de 0^{gr},078.

» Pour une fermentation de 100 grammes, cela ferait environ 0^{gr},8 d'augmentation, auxquels il faudrait ajouter une petite quantité de matière extractive enlevée par le mélange alcoolique éthéré, et qui, ainsi que nous l'avons vu, se trouve pour une part insignifiante dans la glycérine, et pour le reste, fixée sur le succinate de chaux dans la méthode d'analyse que j'ai donnée des liquides fermentés.

» J'ai répété bien souvent l'expérience qui précède, et toujours sensiblement avec les mêmes résultats, c'est-à-dire que, dans la fermenta-

tion du sucre en présence des matières albuminoïdes, il se forme à peu près 1 pour 100 (du poids du sucre) de levûre et de produits solubles, un peu moins par conséquent que lorsqu'on opère avec de la levûre toute formée et de l'eau sucrée pure : ce fait est une nouvelle preuve que les choses se passent de la même manière dans les fermentations avec la levûre et l'eau sucrée pure, ou avec la levûre, l'eau sucrée et les matières albuminoïdes.

La petite différence observée dans ces deux circonstances tient sans doute à ce que les globules qui se forment au sein d'un milieu où l'aliment azoté est en excès ont plus d'activité, et décomposent, sous un même poids, plus de sucre que ceux qui prennent naissance dans un milieu appauvri en aliments minéraux ou azotés. Elle pourrait être due également à des variations dans les conditions de l'assimilation pour des globules parfaits et pour des globules-bourgeons.

L'importance de ces résultats, considérés dans leurs rapports avec la théorie générale des phénomènes de la fermentation, a engagé M. Pasteur à en chercher une nouvelle confirmation dans des expériences qui paraissent aussi décisives que celles qui précèdent.

On vient d'essayer de prouver que la levûre de bière vit aux dépens du sucre et de sa matière azotée et minérale, soluble, ou pouvant le devenir durant la fermentation par le fait des mutations qui s'effectuent entre les principes qu'elle renferme.

Pour vérifier ce fait autant que possible, on a déterminé les poids de sucre que peuvent décomposer : 1° un poids connu de levûre de bière ; 2° la partie soluble d'un poids égal de la même levûre.

« J'ai pris, dit M. Pasteur, deux poids de levûre égaux chacun à 6^{gr},254. L'une des portions a été mise à fermenter avec 100 grammes de sucre ; l'autre portion a été entretenue à l'ébullition avec de l'eau pure pendant une heure, puis filtrée, et la liqueur limpide, entièrement débarrassée des globules, a été mêlée à 100 grammes de sucre et à une trace impondérable de levûre fraîche pour semence.

» Un essai pareil fait sur une troisième portion de la même levûre a montré que les 6^{gr},254 de la levûre cédaient à l'eau bouillante 0^{gr},325 de matière azotée et minérale, avec un reste de 0^{gr},873 de produits insolubles.

» Les fermentations ont eu pour ainsi dire une durée illimitée. Cette durée indéfinie des fermentations, lorsqu'il y a un excès de sucre, est un fait remarquable et assez facile à expliquer, suivant M. Pasteur. Nous savons, en effet, que les matières azotées de la levûre ne se détruisent pas. Il n'y a que des déplacements ou des modifications de ces matières, mais elles restent dans l'état complexe que nous sommes habitués à rencontrer dans ces produits. Celles qui sont solubles, se fixent, il est vrai, en partie à l'état insoluble sur les globules ; mais lorsqu'on tient compte de la puissance d'organisation des globules, on comprend que les globules anciens puissent céder à l'état soluble leurs

matières azotées solides, pour servir d'aliment aux globules récents. »

La durée interminable en quelque sorte de ces fermentations avec excès de sucre rend extrêmement difficiles et délicates les expériences du genre de celles qui sont décrites ici.

Quoi qu'il en soit, en étudiant les liqueurs après plusieurs mois, on trouve que, dans celle où la levûre avait été employée en nature, la fermentation était à peu près terminée, et que, dans l'autre avec principes solubles de levûre, près de 70 grammes de sucre avaient disparu. Mais il restait encore de la matière azotée dans le liquide, et nul doute qu'on aurait pu aller au delà de 70 grammes, surtout en la recueillant à part pour la faire servir à une nouvelle fermentation du même ordre. On comprend, en effet, toute la gêne que doit apporter à la vie des globules un aliment dilué à ce point d'être contenu dans 750 centimètres cubes d'eau, sous le poids de quelques centigrammes.

Cependant un poids donné de la partie soluble de la levûre de bière ne paraît pas pouvoir faire fermenter exactement autant de sucre que le poids brut de levûre qui aurait servi à fournir cette matière soluble. Tout porte à croire, en effet, qu'une certaine quantité de la portion des globules insoluble dans l'eau bouillante est capable de céder à la liqueur un poids sensible de sa matière azotée pendant l'acte même de la fermentation. Néanmoins l'expérience que nous venons de rapporter, montre quelle énorme proportion de sucre fermente par le fait seul de l'organisation des matières azotées et minérales immédiatement solubles, organisation provoquée par les globules eux-mêmes. Personne ne pourra plus douter que la fermentation de l'eau sucrée pure ne soit réellement une fermentation qui s'effectue en présence de matières albuminoïdes et minérales.

Nous donnerons ici les dosages d'azote des différents matériaux azotés qui ont été trouvés par M. Pasteur dans une fermentation alcoolique où la levûre était aussi épuisée que possible.

Dans une fermentation où l'on avait employé, pour faire fermenter 100 grammes de sucre, 1^{er}, 198 de levûre lavée (poids de matière sèche, la proportion d'azote de cette levûre étant de 9,77 pour 100), on a recueilli 1,745 de levûre après la fermentation. Cette levûre renfermait 5,5 pour 100 d'azote. Le résidu extractif du liquide fermenté insoluble dans le mélange d'alcool et d'éther pesait 0,600 et contenait 3,8 pour 100 d'azote.

La matière extractive souillant le succinate de chaux pesait 0,500 et ne contenait que 1/2 pour 100 d'azote. Lorsqu'elle a été purifiée, elle n'en contient pas.

Ces dosages d'azote ont été effectués sur les produits de la fermentation où la levûre était le plus épuisée, et l'on voit que la levûre après la fermentation contenait encore une forte proportion d'azote. D'ailleurs sa diminution, comparée à celle de la levûre brute employée, s'explique immédiatement, en remarquant, d'une part, que 1,198 sont devenus 1,700 aux dépens du sucre, matière dépourvue d'azote, et de l'autre que ce

même poids de levûre, 1,198, a diminué en cédant au liquide une certaine quantité de la matière azotée soluble, puisqu'on retrouve 0,600 de produits solubles ; s'ils ne viennent pas entièrement de la levûre, ils sont fournis par elle en grande partie, puisqu'ils sont azotés. Telle est la double cause de la diminution de l'azote de la levûre pendant la fermentation : 1^o augmentation de poids par le fait du sucre ; 2^o diminution de poids par le fait de la solubilité de certains principes azotés de la levûre.

DE LA PRÉSENCE CONSTANTE DE LA GLYCÉRINE ET DE L'ACIDE SUCCINIQUE
PARMI LES PRODUITS DE LA FERMENTATION ALCOOLIQUE.

Nous avons dit précédemment que, suivant M. Pasteur, la glycérine et l'acide succinique sont des produits de la fermentation alcoolique.

« On peut, par des moyens divers, dit M. Pasteur, mettre en évidence la formation de l'acide succinique dans la fermentation. Un des plus simples consiste à évaporer le liquide fermenté après l'avoir filtré pour séparer la levûre. Le résidu est traité à diverses reprises par de l'éther que l'on abandonne ensuite dans un verre à une évaporation spontanée. Le lendemain, toutes les parois sont couvertes de cristaux d'acide succinique. Au fond du vase, se trouve un sirop rempli de pareils cristaux et formé à peu près exclusivement par de la glycérine saturée d'acide succinique. L'éther dissout toujours partiellement la glycérine dans ces conditions.

» Ce procédé, qui ne conviendrait pas pour extraire et doser l'acide succinique, peut très-bien servir à le mettre en évidence dans tous les liquides fermentés, quelles que soient leur nature et leur origine.

» Quant à la glycérine, on opère à peu près comme il vient d'être dit ; seulement, au lieu de reprendre le résidu de l'évaporation du liquide fermenté par l'éther, on se sert d'éther mêlé d'alcool. Ce mélange dissout l'acide succinique et la glycérine, et laisse les matières extractives azotées. On évapore, on sature par l'eau de chaux, on évapore de nouveau à siccité, et l'on reprend par le même mélange d'alcool et d'éther qui ne dissout que la glycérine sans toucher au succinate de chaux.

» Mais lorsqu'il s'agit de déterminer quantitativement l'acide succinique et la glycérine et de les isoler entièrement de tous les autres produits de la fermentation, il faut prendre des précautions particulières sur lesquelles il est indispensable d'insister.

» La difficulté principale de l'analyse du liquide fermenté tient aux produits solubles que la levûre de bière apporte dans ce liquide ou qui résultent de ses transformations, auxquelles le sucre ne reste pas étranger. La nature de ces produits est toujours sensiblement la même, mais leur proportion varie avec les quantités de levûre et de sucre que l'on emploie.

» Dès que la levûre de bière est délayée dans l'eau sucrée, elle cède à la liqueur une partie de ses principes solubles emprisonnés à l'intérieur de ses globules. Des matières salines, principalement des phosphates et des

matières azotées albuminoïdes, entrent en dissolution, et les globules, puisant une partie de leur nourriture dans ces deux sortes de substances, vivent, bourgeonnent, se multiplient. »

Les transformations des tissus et des aliments donnent lieu à des modifications des produits primitifs ou à des corps nouveaux, les uns solides et insolubles, les autres liquides et solubles, qui restent dans la liqueur, et que nous y retrouvons après l'achèvement de la fermentation, mélangés avec les produits de dédoublement du sucre.

Ces considérations générales étant posées, occupons-nous de la séparation et du dosage de quelques-uns des produits de la fermentation alcoolique.

Le poids de la levûre employée est déterminé avec soin. Une autre portion également déterminée de la même levûre est pesée après dessiccation dans une étuve à eau bouillante, afin de connaître le poids total de matière sèche que renferme cette levûre.

Lorsqu'en examinant avec attention pendant quelques minutes la liqueur qui fermente, on ne voit plus s'élever du fond du vase aucune bulle de gaz, la fermentation est achevée. Dans le cas contraire, et lors même qu'il ne se dégagerait qu'une bulle microscopique après un intervalle de plusieurs minutes, nul doute qu'il n'existe encore du sucre non décomposé. Un moyen plus certain de s'en assurer consiste à essayer une petite quantité du liquide avec la liqueur cuivrique de Fehling. Si la réduction est nulle, c'est qu'il n'y a plus du tout de sucre. Ce moyen ne doit du reste être employé que comme contrôle du précédent, quand on juge que la fermentation est arrivée à son terme, parce que l'on donne de cette manière accès à l'air atmosphérique, ce qui peut avoir des inconvénients pour la suite de l'analyse. Supposons donc le cas ordinaire, celui d'une bonne fermentation alcoolique entièrement terminée.

Le liquide fermenté est filtré sur un filtre dont la tare a été faite avec un autre filtre de même papier. Après la dessiccation à 100°, une pesée donne le poids à l'état sec du dépôt de levûre qui s'est rassemblé peu à peu au fond du vase où s'est opérée la fermentation.

Le liquide filtré est soumis à une évaporation très-lente, réglée de manière qu'il faille douze à vingt heures pour évaporer 1/2 litre d'eau. Lorsqu'il reste environ 10 à 20 centimètres cubes de liquide, on achève l'évaporation dans le vide sec.

On ajoute alors de l'eau de chaux pure bien limpide jusqu'à neutralité. On évapore de nouveau avec les mêmes précautions, et l'on reprend le résidu par le mélange alcoolique éthéré qui ne dissout que la glycérine. Le succinate de chaux reste à l'état cristallin souillé d'une petite quantité de matière extractive ou d'un sel de chaux à acide incristallisable. Il est facile de débarrasser le succinate de chaux de cette impureté en le faisant digérer, avec de l'alcool à 80°, dans la capsule même où il se trouve, durant vingt-quatre heures; l'alcool dissout les matières étran-

gères et laisse intact, cristallisé, presque incolore, le succinate de chaux, qui peut être regardé alors comme suffisamment pur. Recueilli ensuite sur un filtre taré, il est desséché et pesé.

La glycérine, obtenue par l'évaporation très-lente dans une capsule tarée du liquide alcoolique qui la tient en dissolution, est également pesée. Cette évaporation s'achève encore dans le vide sec, où la glycérine ne doit être maintenue que deux ou trois jours; car elle y diminue de poids, même à la température ordinaire, lorsqu'elle est privée d'eau.

On obtient ainsi toute la glycérine du liquide fermenté sans perte sensible, et elle peut être regardée comme pure si elle provient d'un liquide fermenté sous l'influence d'une quantité suffisante et non exagérée de levûre de bière. Lorsqu'on emploie beaucoup plus de levûre qu'il n'en faut pour la proportion de sucre mise en expérience, la pureté de la glycérine s'en ressent, parce que la levûre renferme une très-petite quantité de principes qui sont solubles dans le mélange d'alcool et d'éther. La saveur de la glycérine en avertit bien vite. Il faut extrêmement peu de ces produits étrangers pour lui donner une saveur amère et piquante. Elle doit également se dissoudre sans résidu dans l'alcool absolu ou dans un mélange d'alcool et d'éther.

Appliquons la méthode précédente d'analyse à un exemple particulier.

« Je mets à fermenter, dit M. Pasteur, dans un flacon muni d'un tube à gaz plongeant dans l'eau :

Sucre candi.....	100 ^{gr} ,000
Eau pure.....	700 ^{gr} ,000
Levûre humide.....	6 ^{gr} ,254

» La fermentation dure très-longtemps parce qu'il y a très-peu de levûre.

» Une autre portion de la même levûre pesant 8^{gr},254, desséchée à 100°, laisse un résidu de 1^{gr},582.

» Les 6^{gr},254 de levûre employée ne renfermaient donc que 1^{gr},198 de matière sèche.

» Lorsque la cessation de tout dégagement de gaz et l'essai à la liqueur cuivrique eurent indiqué que tout le sucre avait disparu, le liquide fut filtré et le dépôt de levûre recueilli sur un filtre taré, puis pesé après dessiccation à 100°.

» Le liquide, évaporé avec les ménagements que j'ai indiqués, devient sirupeux et se remplit de longs cristaux, feuilletés, d'acide succinique. La cristallisation de cet acide n'a lieu que dans des cas exceptionnels, lorsqu'on a employé très-peu de levûre. C'est qu'alors les matières albuminoïdes cédées par la levûre au liquide fermenté sont en quantité relativement faible. La cristallisation de l'acide succinique n'a pas lieu si la levûre a fourni beaucoup de matières solubles.

» Le résidu de l'évaporation dans le vide sec est traité par le mélange d'alcool et d'éther à diverses reprises. Il laisse une masse brune, plastique, qui, reprise par l'eau et desséchée, constitue une matière très-complexe, dont la teneur en azote était dans le cas actuel de 3,8 pour 100.

» Cette masse, dissoute dans de l'eau sucrée, peut y produire un commencement de fermentation alcoolique si l'on y sème quelques globules de levûre frais. Elle a les propriétés générales de l'extrait d'eau de levûre et une composition analogue.

» Le liquide alcoolique étheré, après son évaporation, a été neutralisé par l'eau de chaux : il a exigé pour la saturation 0,350 de cette base. S'il n'y avait que de l'acide succinique, cette proportion de chaux en accuserait 0^{sr},737.

» Le liquide saturé, évaporé avec les précautions déjà décrites, est traité de nouveau par le mélange d'alcool et d'éther, qui, cette fois, ne dissout que la glycérine et ne touche pas au succinate de chaux. Ce sel est tout à fait insoluble dans le mélange alcoolique étheré. Le nouveau liquide, tenant en solution la glycérine est évaporé avec les mêmes soins. Après plusieurs jours de dessiccation dans le vide, la glycérine pèse 3^{sr},640.

» Quant au résidu laissé insoluble dans le dernier traitement par l'alcool et l'éther, il est grenu, cristallin et souillé par places d'une matière cornée, hygrométrique, qu'il est facile d'enlever en laissant digérer le sel sec avec de l'alcool à 80° pendant une nuit à la température ordinaire. Il est inutile d'agiter. On recouvre seulement la capsule d'une lame de verre.

» Il reste alors du succinate de chaux cristallisé, à peine coloré, et offrant exactement, après dessiccation dans l'étuve à huile, la composition du succinate de chaux, $C^9H^4O^6, 2CaO$. Son poids était égal à 0,890, ce qui correspond à 0,673 d'acide succinique. La différence tient à ce qu'une petite quantité de la chaux est employée à saturer, outre l'acide succinique, cette matière incristallisable (jouant le rôle d'acide à équivalent élevé) qui souille le succinate de chaux et que l'on enlève par l'alcool à 80°. Cette substance prend naissance pendant la fermentation par suite des mutations qui s'accomplissent dans les principes de la levûre. Son poids n'atteint que 1 à 2 décigrammes à l'ordinaire pour une fermentation de 100 grammes de sucre ; mais sa proportion varie avec le poids de levûre employé, et il y en a d'autant plus que l'on a employé moins de levûre. Ainsi, dans le cas actuel, son poids s'est élevé jusqu'à 0^{sr},500. Cette circonstance tend à faire croire que la matière qui souille le succinate de chaux, est le produit de l'altération des globules de levûre. Moins on emploie de levûre, plus il y a de désorganisation dans les globules, et plus augmente le poids des matières qui sont le produit de cette désorganisation.

» En résumé, nous avons employé :

» 100 grammes de sucre et 1,198 de levûre, et nous avons obtenu après la fermentation :

Acide succinique, $C^8H^6O^8$	0,673
Glycérine.....	3,640
Total... ..	<u>4,313</u>

» Nous verrons bientôt que la proportion de sucre qui échappe à l'équation de Lavoisier et de Gay-Lussac, est sensiblement plus élevée que ce résultat ne l'indique. Un poids de sucre assez notable se transforme encore en d'autres produits différents de l'acide succinique et de la glycérine.

» Mais, auparavant, recherchons si la levûre prend part à la formation des nouvelles substances que nous venons de reconnaître parmi les matériaux ordinaires de la fermentation alcoolique.

» La comparaison des poids de glycérine et de levûre dans l'expérience précédente prouve suffisamment que les éléments de la glycérine sont fournis par ceux du sucre, et que la levûre n'y a point de part. On n'avait employé que 1,198 de levûre et l'on a recueilli 3,6 de glycérine.

» Mais, pour l'acide succinique, cela est moins évident. L'expérience suivante a été disposée de manière à fournir un poids d'acide succinique supérieur au poids total des principes du ferment. Elle est tout à fait décisive.

» A une solution de 100 grammes de sucre candi pur, j'ai ajouté un poids total de matières albuminoïdes et minérales, égal à 0^{sr},385, propres à la multiplication des globules de levûre. Il suffit, pour se procurer de telles matières et en connaître le poids, de faire bouillir de la levûre fraîche avec de l'eau distillée, de filtrer la liqueur que l'on partage en deux portions, dont l'une est évaporée à siccité et desséchée à 100°, afin de connaître la quantité totale de matière que renferme la liqueur sous un volume déterminé.

» Cette matière soluble est tout à fait propre à la multiplication des globules de levûre, si elle est mêlée préalablement à de l'eau sucrée et qu'on y sème ensuite quelques globules de levûre frais.

» A la liqueur formée de 100 grammes de sucre et de 0^{sr},385 de matières albuminoïdes et minérales, j'ai ajouté, suivant ces prescriptions, une quantité très-minime et pour ainsi dire impondérable de levûre fraîche. Les globules se sont multipliés en assimilant du sucre et des matières minérales et albuminoïdes, et corrélativement le sucre a fermenté.

» Le sucre étant en grand excès, la fermentation a duré plusieurs mois sans être achevée. J'y ai mis fin lorsqu'elle était assez avancée pour le but que je me proposais d'attendre.

» Un dosage effectué à l'aide de la liqueur cuivrée a montré qu'il restait encore dans la liqueur 30^{sr},941 de sucre. J'ai reconnu ensuite qu'il s'était formé 0,47 d'acide succinique, c'est-à-dire que le poids

d'acide succinique surpassait le poids total de matière soluble de levûre employée.

» D'autre part, le dépôt de levûre pesait 0^{gr},400 après dessiccation à 100°.

» L'acide succinique vient donc du sucre aussi bien que la glycérine.

» Les éléments de la levûre ne prennent aucune part à la formation de ces produits. »

M. Pasteur a fait varier la température, la pression, les poids de levûre, les poids de sucre, la nature des sucres, l'origine et la nature des levûres, l'état de neutralité et d'acidité du milieu ; il s'est servi de levûres tout organisées ; d'autres fois il les a fait naître spontanément par le contact de l'air à l'origine ou par la semence de globules frais de levûre adulte. Dans toutes ces circonstances si multipliées, il n'a jamais pu éviter la formation, soit de la glycérine, soit de l'acide succinique. Ce sont des produits constants de la fermentation alcoolique au même titre que l'acide carbonique et l'alcool. Il faut y joindre une portion sensible de cellulose provenant du sucre et de la matière grasse, qui se fixent sur les globules dont l'organisation et le développement sont corrélatifs de toute fermentation alcoolique.

On pourrait croire que la glycérine et l'acide succinique sont des produits accessoires de la fermentation alcoolique, peut-être corrélatifs d'une autre fermentation parallèle, accomplie sous une influence particulière et inconnue ; et qu'il faudrait faire deux parts dans le sucre, l'une se dédoublant en alcool et acide carbonique, l'autre qui donnerait de la glycérine, de l'acide succinique et de l'acide carbonique. Le dédoublement du sucre en alcool et acide carbonique resterait donc non-seulement possible chimiquement, mais serait encore réalisé dans l'acte de la fermentation alcoolique, où nous trouverions l'exemple de deux réactions chimiques simultanées s'accomplissant en vertu de forces distinctes.

« Sans nul doute, je m'arrêterais à cette manière de voir, dit M. Pasteur, si j'avais pu, dans quelques cas particuliers, faire fermenter un sucre sans qu'il y eût production d'acide succinique et de glycérine. Mais, dans plus de cent analyses de fermentations effectuées dans les conditions les plus différentes, je n'ai jamais obtenu ce résultat. J'ai vu quelquefois diminuer ou augmenter les proportions de ces deux produits, sans que leur rapport fût modifié sensiblement dans la limite d'exactitude de mes procédés analytiques ; mais, dans aucun cas, ils n'ont disparu. »

D'après ce que nous venons de voir, la glycérine, l'acide succinique, l'alcool et l'acide carbonique sont des produits constants de la fermentation alcoolique, mais ils ne sont pas les seuls produits de cette fermentation.

Pour bien nous en rendre compte, revenons aux dosages des différentes matières de la fermentation, et occupons-nous principalement

des matériaux de la levûre et de la part que le sucre peut avoir dans les mutations de ses tissus.

Le poids total de la levûre employée était 1^{er},198.

Or, en déterminant, 1^o le poids de levûre déposée après l'avoir recueillie sur un filtre taré et l'avoir desséchée à 100°, 2^o le poids de matière extractive insoluble dans le premier traitement par l'alcool et l'éther, 3^o le poids de matière qui souillait le succinate de chaux et que nous avons enlevée par l'alcool à 80°, on trouve, suivant M. Pasteur (toutes les pesées ayant été faites à 100° dans les mêmes conditions jusqu'à ce que les poids soient devenus invariables) :

Levûre, dépôt après la fermentation.....	1,700
Extrait insoluble dans l'alcool et l'éther.....	0,631
Matière souillant le succinate de chaux.....	0,500
	2,831

Si l'on défalque le poids primitif de la levûre, 1^{er},198, on trouve 1^{er},653 qui est l'excès du poids de la levûre et de ses matières solubles après la fermentation, sur ce qu'ils étaient auparavant. 100 grammes ont donc cédé plus de 1 gramme et demi à la levûre.

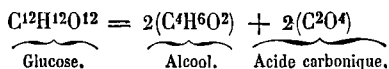
Dans ce poids, la cellulose des nouveaux globules qui se sont formés pendant la fermentation elle-même, entre pour une bonne part.

Quoi qu'il en soit, nous voyons que la levûre prend quelque chose au sucre, et si nous ajoutons ce que le sucre cède de ce côté, aux poids de glycérine et d'acide succinique, nous trouvons :

Glycérine.....	3,640
Acide succinique.....	0,673
Cellulose et matières indéterminées...	1,633
	5,946

DE L'ÉQUATION DE LA FERMENTATION ALCOOLIQUE.

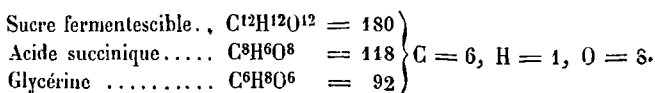
Nous avons déjà fait observer que l'équation



est purement théorique.

« Un examen attentif des résultats qui précédent, dit M. Pasteur, ne peut permettre aucun doute à cet égard, et nous conduit en outre bien vite à une réflexion importante.

» Comparons les formules du sucre, de l'acide succinique et de la glycérine :



» On voit immédiatement que l'acide succinique est moins hydrogéné que le sucre, et que la glycérine l'est davantage, et qu'en faisant la somme des équivalents de l'acide succinique et de la glycérine, le carbone, l'hydrogène et l'oxygène se trouvent dans les rapports où ils existent dans le sucre.

» En d'autres termes, si l'analyse des produits de la fermentation alcoolique nous avait donné des poids de glycérine et d'acide succinique qui fussent dans le rapport de 92 glycérine et 118 acide succinique, il serait facile de comprendre que le sucre peut être la source de ces deux produits. Mais, tout au contraire, le rapport des poids de la glycérine et de l'acide succinique, au lieu d'être $\frac{92}{118} < 1$, est à peu près $\frac{3,5}{0,7} = 5$.

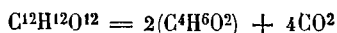
» Il est donc matériellement impossible que le sucre donne de l'acide succinique et de la glycérine dans les proportions précédentes, sans fournir en même temps un autre produit, soit beaucoup moins hydrogéné, soit beaucoup plus oxygéné que le sucre lui-même. Il est facile de voir, par la comparaison des formules du sucre, de la glycérine, de l'acide succinique, que le poids du corps dont l'existence est commandée par les proportions relatives de ces deux derniers produits, doit s'élever à plus de 1 gramme, à moins que ce ne soit de l'acide carbonique, auquel cas son poids pourrait être moindre.

» Ces réflexions, jointes aux résultats de mes analyses des produits solides de la fermentation, me portèrent à croire que l'équilibre entre l'acide succinique et la glycérine devait être rétabli par les substances volatiles de la fermentation, et celles-ci étant formées d'eau, d'alcool et d'acide carbonique, la compensation cherchée ne pourrait être due qu'à l'acide carbonique. Le dosage exact de ce gaz offrait donc un intérêt particulier : il a été effectué en faisant fermenter le sucre dans un vase jaugé, primitivement plein de mercure, où l'on introduit successivement les matériaux de la fermentation. Mais cette méthode exige que l'on opère sur un poids de sucre assez minime, par la difficulté de manier sur le mercure des vases d'une grande capacité. Ceux dont je me suis servi, avaient un volume de 350 à 450 centimètres cubes, le col compris. Nous donnerons ici le détail d'une expérience.

» Un ballon à long col gradué est renversé sur le mercure. J'y fais passer en premier lieu 1^{er},440 de sucre candi; puis, à l'état de pâte un peu ferme et sous forme de boulette, 0^{er},3 de levûre lavée fraîche. Enfin j'introduis dans le ballon 8^{er},980 d'eau à 15°, puis je porte à l'étuve de 25° à 33°.

» Quinze jours après, la fermentation est terminée, et je me suis assuré en effet ultérieurement par la liqueur cuivrique qu'il n'y avait plus traces de sucre.

Si l'équation



était celle de la fermentation alcoolique, 1,440 de sucre candi devraient

donner 374^{cc},8 d'acide carbonique à 0° et 760 de pression. Or, après toutes les corrections de température et de pression, j'ai trouvé, pour le volume du gaz, à 0° et à 760, un volume égal à 358,0.

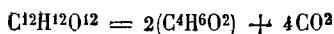
» La différence avec le volume théorique est de 16^{cc},8. 16^{cc},8 d'acide carbonique pèsent 0^{gr},0332 et correspondent à 0^{gr},0645 de sucre candi, de telle sorte qu'en partant du dosage de l'acide carbonique, on trouve que, sur les 1^{gr},440 de sucre candi employé, il y en a 0^{gr},0645 qui ont disparu sans obéir à l'équation théorique. Cela correspond à une perte de 4,4 pour 100 du poids du sucre mis en expérience.

» L'analyse du liquide fermenté montre d'abord qu'il n'y reste pas trace de sucre. Après la filtration et l'évaporation ménagée, j'ai saturé le liquide par l'eau de chaux. Il a fallu 4^{cc},3 d'une eau de chaux dont 28 centimètres cubes neutralisent 0^{gr},06125 d'acide sulfurique, SO³,HO. On déduit de ces données, en ramenant à 100 de sucre, qu'il s'est formé 0,784 d'acide succinique, nombre qui doit être un peu élevé, parce qu'une petite quantité de la chaux est saturée par un autre acide que l'acide succinique. La levûre elle-même apporte un peu d'acide. Il a fallu 0^{cc},3 d'eau de chaux pour saturer les acides d'un poids de levûre égal à celui de la levûre employée. Tout cela réduit la proportion d'acide succinique à 0,7 pour 100 du poids du sucre.

» La glycérine a été déterminée avec soin; elle pesait 0^{gr},0505, ce qui correspond à 3,5 pour 100 du poids du sucre.

» Les proportions des différents produits de la fermentation sont ici à peu de chose près ce qu'ils étaient dans la fermentation de 100 grammes de sucre.

» Ce n'est donc pas une perte de 4,4 pour 100 du poids du sucre que nous devrions trouver par le dosage de l'acide carbonique, mais une perte de 6 pour 100 environ, parce qu'il faut ajouter à la glycérine et à l'acide succinique, d'une part l'augmentation du poids de la levûre, de l'autre les matières destinées à rétablir l'équation entre le sucre, l'acide succinique et la glycérine. La différence entre le résultat théorique et le résultat expérimental aurait dû être de 22^{cc},2 au lieu de 16^{cc},8. Différence = 5^{cc},4. L'erreur sur le volume de l'acide carbonique ne pouvant être à beaucoup près de cet ordre, il faut admettre nécessairement qu'il y a plus d'acide carbonique formé que n'en exige l'équation



appliquée au poids total de sucre 1^{gr},440 diminué des $\frac{6}{100}$ de ce poids. En d'autres termes, la réaction qui donne l'acide succinique et la glycérine, fournirait, prise à part, une certaine proportion d'acide carbonique. Nul doute que l'équilibre entre l'acide succinique et la glycérine d'une part, et le sucre de l'autre, ne soit rétabli par cet excès de gaz carbonique. Non-seulement nous pouvions pressentir ce résultat par la différence des proportions de glycérine et d'acide succinique et l'absence de

toute matière solide fort oxygénée parmi les autres produits de la fermentation, mais le dosage de l'acide carbonique seul établit matériellement qu'il se forme un volume de ce gaz supérieur à celui qu'exige l'équation de Lavoisier et de Gay-Lussac appliquée à tout le sucre qui la peut subir.

» Il reste donc à chercher entre les éléments du sucre et ceux de l'acide succinique, de la glycérine et de l'acide carbonique, une équation qui puisse être regardée, sinon comme l'expression rigoureuse des faits, au moins comme leur expression très-approchée.

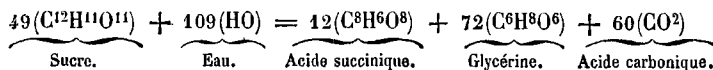
» L'équation suivante concorde avec les résultats des analyses. Je n'oserais cependant pas la donner comme exacte; mais il est probable qu'elle est peu éloignée de la vérité, et qu'elle se simplifierait si l'on pouvait y faire entrer plus complètement les détails du phénomène.

» Ce qui importe surtout ici est l'équation du fait matériel entre le sucre et la somme des principaux produits. Quant à l'équation chimique formulée en équivalents, est-il bien possible de l'établir pour un acte aussi compliqué? Au moment où il se fait de l'alcool, il se forme simultanément de l'acide carbonique, de l'acide succinique, de la glycérine, de la cellulose, de la matière grasse, et sans doute beaucoup d'autres substances peut-être aussi essentielles que ces deux dernières à la vie des globules et par suite au phénomène de transformation chimique du sucre, bien que leur poids total doive être extrêmement minime.

» La science est trop peu avancée pour espérer mettre en équation rigoureuse un acte chimique corrélatif d'un phénomène vital.

» Cependant des doutes pourraient s'élever sur l'exactitude de mes résultats, s'il n'était pas possible d'établir une équation entre le sucre et les principales matières qui accompagnent l'acide carbonique et l'alcool, puisque, de leur côté, ces deux derniers produits paraissent former équation avec une portion du sucre.

» Or, on trouve que 4,5 de sucre candi, en se détruisant selon l'équation



fournissent :

Acide succinique.....	0,760
Glycérine.....	3,607
Acide carbonique.....	0,708
Total....	<u>5,075</u>

» Ces nombres, en ce qui concerne la glycérine et l'acide succinique, diffèrent peu de ceux de l'expérience, pour une fermentation de 100 grammes de sucre. La proportion de l'acide carbonique est bien également celle qui est exigée. En effet, si l'on prend les 0,708 cen-

tièmes de 1^{er},440 qui est le poids de sucre de la fermentation que nous avons examinée, on trouve 0^{er},010. Or, 0^{er},010 d'acide carbonique représentent 5 centimètres cubes de gaz carbonique. C'est précisément l'excès de volume de ce gaz dans cette fermentation, calculé d'après les poids des matières autres que l'alcool et l'acide carbonique qui lui correspond.

» Tout s'accorde donc pour nous faire admettre qu'indépendamment de l'acide succinique, de la glycérine et des autres produits au nombre desquels se trouve la cellulose, il se forme de l'acide carbonique intimement lié à l'existence de l'acide succinique et de la glycérine et rétablissant l'équation entre ces produits et le sucre.

» Un fait inattendu m'a inspiré quelques doutes sur les mesures et les conséquences précédentes, c'est que la levûre, mise en présence d'une très-petite quantité de sucre, après l'avoir transformé à la manière ordinaire, exerce son activité sur ses propres tissus avec une grande énergie et fournit ainsi des quantités relativement considérables d'acide carbonique et d'alcool. On pouvait naturellement se demander si l'excès de gaz carbonique trouvé dans les expériences analogues aux précédentes, ne pourrait pas être attribué à ce phénomène de fermentation des matières hydrocarbonées, postérieurement à la disparition du sucre.

» Un moyen très-simple de s'en rendre compte était de produire la fermentation du sucre à l'aide d'une matière albuminoïde et d'une quantité en quelque sorte impondérable de levûre employée seulement comme semence. Il ne pourrait se former de cette manière que la quantité de levûre nécessaire au dédoublement du sucre ; et dans tous les cas, comme la cellulose de la levûre qui prendrait naissance, serait constituée par une portion du sucre, si elle venait à se décomposer elle-même partiellement, les produits de cette décomposition seraient en définitive originaires du sucre mis en fermentation.

» Je refis donc une expérience semblable à celle décrite précédemment, sans employer de levûre ordinaire, mais en employant seulement les substances propres à la faire développer sous l'influence de quelques globules frais et adultes.

» Dans un ballon de 400 centimètres cubes gradué sur son col, j'introduisis en premier lieu 1^{er},498 de sucre, puis 0^{er},165 de matière albuminoïde et minérale dissoute dans 10^{cc},2 d'eau pure, mêlée d'une quantité extrêmement petite de levûre fraîche. La fermentation fut achevée au bout de huit jours. Toutes corrections faites, le volume total du gaz carbonique, à 0° et 760 de pression, s'est trouvé égal à 372^{cc},8.

» D'après l'équation théorique, 1,498 de sucre candi devraient fournir 389^{cc},9 ; différence 17^{cc},1 de gaz carbonique. Cette différence correspond à 4,38 pour 100 de perte sur le poids du sucre. C'est le même résultat que précédemment. La perte du sucre, calculée d'après le dosage de l'acide carbonique, est trop faible de 1,5 pour 100.

» La cause d'erreur n'existe donc pas, et nous pouvons admettre en

toute sécurité que si l'on se sert d'une quantité de levûre qui n'est pas trop grande, elle a, après avoir fait fermenter le sucre, assez perdu de son activité pour ne plus pouvoir se détruire partiellement elle-même, et tout l'acide carbonique dégagé dans ces conditions provient exclusivement du sucre mis en fermentation. »

DU RÔLE DE L'OXYGÈNE DANS LA FERMENTATION.

En examinant les procédés de M. Appert pour la conservation des substances végétales et animales, Gay-Lussac remarqua que du moût de raisin qui avait été conservé sans altération pendant une année entière, entrainé en fermentation quelques jours après avoir été transvasé. Ce fait, dû à M. Appert, fit soupçonner à Gay-Lussac que l'air avait une certaine influence sur la fermentation, et le conduisit aux expériences que nous allons citer :

« J'ai pris, dit Gay-Lussac, une bouteille de moût de raisin conservé depuis un an et parfaitement limpide : j'ai transvasé le moût dans une autre bouteille que j'ai bouchée exactement, et je l'ai exposé à une température de 15° à 30°. Huit jours après, le moût a perdu sa transparence; la fermentation s'y est établie, et bientôt il s'est trouvé changé en une liqueur vineuse, moussant comme le meilleur vin de Champagne. Une seconde bouteille de moût conservé depuis un an, comme le précédent, mais qui n'avait pas eu le contact de l'air, n'a présenté aucun indice de fermentation, quoique placé dans les circonstances les plus favorables pour la développer.

» J'ai pris alors cette bouteille de moût de raisin, et, après avoir fait un trait profond au col avec une lime, je l'ai renversée sur un bain de mercure, et j'en ai détaché facilement le col sans que le moût eût le contact de l'air. J'en ai fait passer une portion sur le mercure dans une cloche contenant une petite quantité de gaz oxygène, et une seconde portion dans une autre parfaitement purgée d'air. La première a fermenté en peu de jours; mais la seconde n'a présenté aucun indice de fermentation, même au bout de quarante jours. En absorbant, par la potasse, le gaz acide carbonique qui s'était dégagé pendant la fermentation de la première portion, il n'est resté qu'un résidu extrêmement faible : par conséquent, le gaz oxygène que j'avais ajouté, avait été absorbé en très-grande partie.

» Ces résultats prouvent manifestement que le moût conservé pendant longtemps ne peut point fermenter sans le contact du gaz oxygène. Pour acquérir encore une plus grande certitude à cet égard, j'ai analysé par l'eudiomètre de Volta l'air qui se trouvait dans plusieurs bouteilles de moût conservé depuis un an, et je n'y ai point trouvé d'oxygène.

» J'ai opéré de la même manière sur du suc de groseilles et du moût de raisin, récemment préparés, mais qui avaient été exposés dans des

bouteilles bien bouchées à la température de l'eau bouillante, et j'ai été conduit absolument aux mêmes résultats.

» Il est très-remarquable que, lorsqu'on a transvasé un suc fermentescible, conservé depuis longtemps, qui fermenterait parce qu'il a eu le contact de l'air, on peut lui enlever facilement cette propriété en l'exposant de nouveau dans des bouteilles bien bouchées à la température de l'eau bouillante. On observe que, par cette dernière opération, il perd sa transparence, et qu'il forme ensuite un léger dépôt. Pendant la fermentation d'un suc bien limpide, il se forme aussi un dépôt ; mais il y a cette différence, que ce dernier est propre à exciter la fermentation, tandis que celui qui se forme dans un suc exposé à la température de l'eau bouillante, ne jouit plus de cette propriété.

» D'après ces divers résultats, j'ai regardé comme très-probable que le moût de raisin récemment obtenu ne fermenterait point si l'on écrasait le raisin sans le contact de l'air. En conséquence, j'ai pris une cloche dans laquelle j'ai introduit de petites grappes de raisin parfaitement intactes, et, après l'avoir renversée sous le mercure, je l'ai remplie cinq fois de suite de gaz hydrogène, pour chasser les plus petites portions d'air atmosphérique : après cela, j'ai écrasé le raisin dans la cloche au moyen d'une tige de fer, et je l'ai exposé à une température de 15° à 20°. Vingt-cinq jours après, la fermentation ne s'était pas manifestée, tandis qu'elle s'était déclarée le jour même dans du moût auquel j'avais ajouté un peu d'oxygène. Pour m'assurer que c'était à cause de l'absence de ce gaz que la fermentation ne s'était pas manifestée dans la première cloche, j'y ai introduit un peu d'oxygène, et, peu de temps après, elle a été très-vive. J'ai remarqué, dans ces deux dernières expériences, que l'oxygène était absorbé presque complètement ; mais je ne puis affirmer s'il s'est combiné avec le carbone ou avec l'hydrogène. J'ai obtenu un volume de gaz acide carbonique cent vingt fois plus considérable que celui du gaz oxygène que j'avais ajouté au moût de raisin : d'où il est évident que, *si l'oxygène est nécessaire pour commencer la fermentation, il ne l'est point pour la continuer.*

» Si le raisin se conserve longtemps sans fermenter, c'est parce que l'enveloppe extérieure ne donne point accès à l'oxygène, et non, comme le supposait Fabroni, parce que le ferment et la matière sucrée sont dans des cellules séparées.

» Cette action de l'oxygène sur les sucres fermentescibles, ajoute Gay-Lussac, s'observe encore dans les substances animales. J'ai vu préparer chez M. Appert des bouteilles contenant du bœuf, du mouton, du poisson même et des champignons, et un mois après, ces diverses substances ont été trouvées parfaitement conservées. Exposées à l'air, elles entreraient promptement en putréfaction à la manière des substances animales fraîches ; si, au contraire, on a la précaution de les remettre en bouteilles lorsqu'elles ont eu le contact de l'air pendant quelques heures seulement et de les exposer ensuite à la chaleur de l'eau bouillante, elles peuvent

se conserver ainsi très-longtemps. Mais si les bouteilles sont mal bouchées ; si, surtout, la chaleur n'a pas été suffisamment prolongée, et que tout le gaz oxygène contenu dans les bouteilles n'ait pas été absorbé, la putréfaction ne tarde pas à s'y développer. On peut se convaincre, en effet, en analysant l'air des bouteilles dans lesquelles les substances ont été bien conservées, qu'il ne contient plus d'oxygène ; et que l'absence de ce gaz est par conséquent une condition nécessaire pour la conservation des substances animales et végétales. »

L'opinion émise alors par M. Gay-Lussac relativement à l'action de l'oxygène de l'air dans la fermentation, a été admise pendant longtemps par la plupart des chimistes.

« La cause prochaine des transformations qu'éprouvent les êtres organisés après la mort, dit Liebig, est l'action exercée par l'oxygène de l'air sur leurs parties constituantes. Cette action ne s'effectue que dans certaines conditions de température et en présence de l'eau ; elle est entravée par le grand froid et par la chaleur de l'eau bouillante : elle s'observe très-bien dans les fruits, et en général dans les parties végétales molles, lorsqu'une lésion, pratiquée à la surface, vient mettre le suc qu'elles contiennent en contact avec l'air.

» Lorsqu'on écrase une pomme, la réaction chimique commence à la partie lésée : il se produit une tache brune dont le cercle s'étend concentriquement et d'une manière régulière, jusqu'à ce que toute la pomme soit pourrie et convertie en une masse brune, molle et pâteuse. Le jus de raisin, tant qu'il est préservé du contact de l'air par la peau du grain, n'éprouve aucune altération sensible ; le grain ne fait que se dessécher ; mais une légère lésion suffit pour altérer promptement le jus. Quand on coupe une pomme de terre ou une betterave, on voit en peu de minutes brunir la face mise à nu par le couteau.

» Les sécrétions animales se comportent entièrement comme les suc végétaux. A l'état de santé, le lait dans le pis de la vache, l'urine dans la vessie, n'éprouvent aucune altération ; mais, au contact de l'air, le lait se caille et dépose du fromage sous la forme d'une masse gélatineuse, sans dégager du gaz ; l'urine, d'abord acide, devient alcaline, et, si l'on y ajoute ensuite un acide, elle produit une effervescence d'acide carbonique.

» Une semblable décomposition s'opère, après la mort, dans le corps de l'homme et dans celui des animaux ; elle commence dans les parties intérieures, par celles qui se trouvent, comme le poumon, en contact immédiat avec l'air ; elle s'établit de préférence, chez les blessés, dans la blessure, chez les malades, en général, dans la partie affectée. La mort n'est donc, dans beaucoup de cas, que la conséquence d'une semblable réaction chimique dans les parties internes. Cette réaction commence avec la maladie dont elle est la cause prochaine, et se poursuit après la mort.

» Ce qu'il y a de plus remarquable, dans la plupart de ces phéno-

mènes, c'est la continuation de la décomposition chimique dans les substances mises complètement à l'abri de l'oxygène, après un premier contact de l'air. En effet, le moût de raisin continue de fermenter dans les tonneaux les mieux clos. Le vin de Champagne fait souvent éclater les bouteilles les plus résistantes ; le lait se caille et s'aigrit dans les vases les mieux scellés. »

Le contact de l'oxygène donne évidemment lieu à une réaction chimique qui modifie complètement les propriétés des matières organiques. Ce changement de propriétés est une conséquence d'un changement de composition. Avant le contact de l'oxygène, les parties constituantes de ces matières se trouvent dans une disposition moléculaire qui les empêche de réagir ; l'accès de l'oxygène sur une seule molécule suffit pour rompre l'équilibre de tout le système, pour déterminer des groupements nouveaux ; car, comme le prouve la continuation de la réaction, même en l'absence de l'oxygène, l'état de décomposition de cette seule molécule se communique peu à peu à toutes les autres.

Liebig admet donc, comme Gay-Lussac, que l'oxygène est nécessaire pour commencer la fermentation, mais qu'il ne l'est pas pour la continuer.

Une expérience du docteur Schwann est venue apporter dans la question un progrès très-notable. Dans le mois de février 1837, M. Schwann publia les faits suivants : Une infusion de chair musculaire est mise dans un ballon de verre ; on ferme ensuite le ballon à la lampe, puis on l'expose tout entier à la température de l'eau bouillante, et, après son refroidissement, on l'abandonne à lui-même. Le liquide ne se putréfie pas. Jusque-là il ne se montre rien de nouveau. Mais il était bien désirable, ajoute M. Schwann, de modifier l'essai de telle manière qu'un renouvellement de l'air devint possible, avec cette condition, toutefois, que le nouvel air fût préalablement chauffé comme l'est celui du ballon à l'origine. M. Schwann répète alors l'expérience précédente en adaptant au col du ballon un bouchon percé de deux trous traversés par des tubes de verre coudés et recourbés, de manière que leurs courbures soient plongées dans des bains d'alliage fusible entretenus à une température voisine de celle de l'ébullition de mercure. A l'aide d'un aspirateur, on renouvelle l'air, qui arrive froid dans le ballon, après avoir été échauffé en passant dans la portion des tubes entourés d'alliage fusible. On commence l'expérience en faisant bouillir le liquide. Le résultat est le même que dans l'expérience d'Appert. Il n'y a pas d'altération du liquide organique.

L'air chauffé, puis refroidi, laisse donc intact du jus de viande qui a été porté à l'ébullition. Cela rendait inadmissible l'assertion de Gay-Lussac sur le rôle de l'oxygène dans les procédés de conserve d'Appert et dans la fermentation alcoolique.

Cependant, sur ce dernier point, il y avait des doutes à garder ; en effet, dans ce même travail du docteur Schwann, outre l'expérience sur le bouillon de viande, laquelle touchait à la cause de la putréfaction, il

y en a une autre relative à la fermentation alcoolique, qu'il faut rappeler. L'auteur remplit quatre flacons d'une solution de sucre de canne mêlée avec de la levûre de bière; puis, après les avoir bien bouchés, il les place dans l'eau bouillante et les renverse ensuite sur la cuve à mercure. Après leur refroidissement, il y fait arriver de l'air, ordinaire dans deux d'entre eux, calciné dans les deux autres. Au bout d'un mois, il y eut fermentation dans les flacons qui avaient reçu l'air ordinaire; elle ne s'était pas encore manifestée dans les deux autres après deux mois d'attente. Mais en répétant ces expériences, il trouva qu'elles ne réussissent pas toujours aussi bien, et que quelquefois la fermentation ne se déclare dans aucun des flacons, par exemple lorsqu'on les a maintenus trop longtemps dans l'eau bouillante, et quelquefois, d'autre part, le liquide fermente dans les flacons qui ont reçu l'air calciné.

Le docteur Schwann déduisit de ces expériences la conclusion suivante: « Pour la fermentation alcoolique, comme pour la putréfaction, ce n'est pas l'oxygène, du moins l'oxygène seul de l'air atmosphérique, qui les occasionne, mais un principe, renfermé dans l'air ordinaire, que la chaleur peut détruire. »

Les expériences du docteur Schwann ont été répétées par plusieurs observateurs. MM. Ure et Helmholtz ont confirmé ses résultats par des expériences analogues aux siennes. M. Schultze, au lieu de calciner l'air avant de le mettre au contact des conserves d'Appert, le fit passer à travers des réactifs chimiques: potasse et acide sulfurique concentrés. MM. Schroeder et Dusch imaginèrent de filtrer l'air à travers du coton, au lieu de le modifier par une température élevée à la manière du docteur Schwann, ou par les réactifs chimiques énergiques, selon le procédé de M. Schultze.

Les expériences de MM. Schwann, Schultze et Schroeder ne réussissaient que pour certains liquides. Bien plus, elles échouaient presque constamment et pour tous les liquides, lorsqu'on les pratiquait sur la cuve à mercure.

Il était donc indispensable de rechercher si les faits annoncés par le docteur Schwann sur l'inactivité de l'air qui a été rougi, et contestés par MM. Pouchet, Mantegazza, Joly et Musset, sont exacts.

M. Pasteur est arrivé à s'assurer de leur exactitude par l'expérience suivante:

Dans un ballon de 250 à 300 centimètres cubes, j'introduis 100 à 150 centimètres cubes d'une eau sucrée albumineuse, formée dans les proportions suivantes:

Eau.....	100
Sucre.....	10
Matières albuminoïdes et minérales provenant de la levûre de bière..	0,2 à 0,7

Le col effilé du ballon communique avec un tube de platine chauffé au

rouge. On fait bouillir le liquide pendant deux à trois minutes, puis on le laisse refroidir complètement. Il se remplit d'air ordinaire à la pression de l'atmosphère, mais dont toutes les parties ont été portées au rouge, puis on ferme à la lampe le col du ballon.

Le ballon ainsi préparé est placé dans une étuve à une température constante voisine de 30° ; il peut s'y conserver indéfiniment, sans que le liquide qu'il renferme éprouve la moindre altération. Sa limpidité, son odeur, son caractère d'acidité très-faible, à peine appréciable au papier tournesol bleu, persistent sans changement appréciable. Sa couleur se fonce légèrement avec le temps, sans doute sous l'influence d'une oxydation directe de la matière albuminoïde ou du sucre.

Il ne m'est jamais arrivé, dit M. Pasteur, d'avoir une seule expérience, disposée comme je viens de le dire, qui m'ait donné un résultat douteux. L'eau de levûre sucrée, portée à l'ébullition pendant deux ou trois minutes, puis mise en présence de l'air qui a été rougi, ne s'altère donc pas du tout, même après dix-huit mois de séjour à une température de 25° à 30° ; tandis que si on l'abandonne à l'air ordinaire, après un ou deux jours, elle est en voie d'altération manifeste, et se trouve remplie de bactériums, de vibrions ou couverte de mucors.

L'expérience du docteur Schwann, appliquée à l'eau de levûre sucrée, est par conséquent d'une exactitude irréprochable.

Comment se fait-il néanmoins que plusieurs observateurs, MM. Pouchet, Mantegazza et Schwann lui-même, soient arrivés à des résultats contradictoires ? C'est le mercure qui avait introduit les germes dans les liqueurs. Cela se conçoit du reste très-bien. En effet, le mercure d'une cuve de laboratoire est constamment exposé à recevoir les poussières de l'air : ce liquide doit par conséquent recéler une multitude de corpuscules organisés qui s'y trouvent et que l'on peut y reconnaître au moyen du microscope. Leur légèreté spécifique ne serait suffisante pour les amener à la surface que s'ils avaient un volume sensible. D'ailleurs n'y aurait-il de ces corpuscules qu'à la surface du mercure, il ne serait pas possible de les éviter dans les manipulations.

L'eau de levûre sucrée, liqueur excessivement altérable au contact de l'air ordinaire, peut donc être conservée intacte pendant des années entières lorsqu'elle est exposée à l'action de l'air calciné, après avoir été soumise à l'ébullition pendant deux ou trois minutes. Mais l'expérience a besoin d'être faite convenablement. Effectuée sur la cuve à mercure avec tous les soins imaginables, elle ne réussit qu'exceptionnellement, si tant est qu'elle réussisse quelquefois. La liqueur s'altère presque aussi facilement qu'à l'air ordinaire, parce qu'il est impossible que la manipulation, de quelque manière qu'elle soit dirigée, n'introduise pas des germes provenant de l'intérieur ou de la surface du mercure ou des parois de la cuve.

M. Pasteur pense donc que si l'air chauffé mis en présence d'une conserve d'Appert formée par de l'eau sucrée albumineuse, telle que du

moût de raisin, ne s'altère pas, c'est que la chaleur a détruit les germes que cet air charriait.

Le secret de leur conservation est donc dans la destruction de ces germes, et non dans l'absence de l'oxygène.

Comme on le voit, l'examen de l'action de l'oxygène sur la fermentation est essentiellement liée à l'étude des générations spontanées.

Revenons au travail célèbre de Gay-Lussac relatif à l'air des conserves d'Appert, et à l'interprétation que l'illustre physicien avait déduite de ses expériences. Nous donnerons ici ses propres expressions.

« On peut, dit-il, se convaincre, en analysant l'air des bouteilles dans lesquelles les substances ont été bien conservées, qu'il ne contient plus d'oxygène, et que l'absence de ce gaz est par conséquent une condition nécessaire pour la conservation des substances animales et végétales. »

Que l'air des conserves étudiées par Gay-Lussac fût privé d'oxygène, il n'y a pas à en douter. Personne n'oserait suspecter l'exactitude d'une analyse d'air faite par Gay-Lussac. Cependant il n'est pas douteux aujourd'hui, bien que personne à ma connaissance n'ait repris avec suite ces expériences de Gay-Lussac, que les conserves d'Appert peuvent renfermer de l'oxygène, surtout lorsqu'elles sont de nouvelle préparation. L'expérience nous apprend que l'oxygène de l'air, rendu inactif par la chaleur, selon la méthode de Schwann, se combine directement avec les matières organiques, et en dégage de l'acide carbonique, mais c'est une action très-lente. Néanmoins le fait d'oxydation directe existe ; il n'y a pas à le nier. Cette oxydation peut être plus sensible dans les conserves d'Appert au moment où on les prépare, à cause de l'élévation de la température. Dans tous les cas, si la préparation y laisse de l'oxygène, ce gaz disparaîtra peu à peu par l'effet de cette oxydation directe dont il vient d'être question. Il y a une circonstance qui doit contribuer beaucoup à rendre très-faible ou nulle la quantité d'oxygène restant dans les conserves d'Appert : c'est le rapport des volumes d'air et de matière organique. Elles contiennent toujours peu d'air et beaucoup de matière, circonstance très-favorable pour que le phénomène d'oxydation s'achève. Mais rien ne serait plus facile que de préparer des conserves en y laissant de l'oxygène, et il y a lieu de croire qu'elles en renferment souvent. L'expérience de Schwann ne laisse aucun doute à cet égard.

C'est pourquoi l'interprétation donnée par Gay-Lussac aux résultats de ses analyses, à savoir, que *l'absence de l'oxygène est une condition de la conservation*, est tout à fait erronée. Tout le monde n'a pas su faire ce départ entre la vérité des faits observés par Gay-Lussac et l'erreur de son interprétation. Le docteur Schwann doit être regardé à juste titre comme l'auteur de la véritable théorie des procédés d'Appert. Les conserves d'Appert continuent de se conserver en présence de l'air chauffé : voilà sa découverte. Le secret de leur conservation est donc dans la destruction par la chaleur d'un principe que l'air ordinaire renferme, et non dans l'absence de l'oxygène.

Mais il y a une extension des expériences de Gay-Lussac, à laquelle la découverte de Schwann n'avait porté aucune atteinte, qu'elle aurait servi plutôt à confirmer, extension que les adversaires de la doctrine des générations spontanées n'ont pas contestée, et sur laquelle les partisans de cette doctrine appuient à juste titre une de leurs principales objections. C'est à savoir que la plus petite quantité d'air commun, mise en contact avec une infusion, y détermine en peu de temps la naissance des mucédiées et des infusoires habituellement propres à cette infusion.

Cette manière de voir a toujours eu pour appui, au moins indirect, l'habitude prise et jugée indispensable par les observateurs, d'éloigner avec des précautions infinies, dans leurs expériences, l'accès de l'air ordinaire. Nous avons vu que tantôt ils recommandent de calciner l'air commun, tantôt ils le soumettent aux agents chimiques énergiques ; souvent ils placent préalablement toutes ses parties au contact de la vapeur d'eau à 100° ; enfin ils opèrent d'autres fois avec de l'air artificiel : et s'il arrive, dans une de ces conditions diverses, que l'expérience donne lieu à des productions organisées, ils n'hésitent pas à affirmer que l'opérateur n'a pas su éviter complètement l'influence cachée d'une petite portion d'air ordinaire, si petite qu'elle soit.

Dès lors les partisans des générations spontanées s'empressent de faire remarquer avec raison que, si la plus minime portion d'air ordinaire développe des organismes dans une infusion quelconque, il faut de toute nécessité, au cas où ces organismes ne sont pas spontanés, que, dans cette portion si petite d'air commun, il y ait les germes d'une multitude de productions diverses ; et qu'enfin, si les choses sont telles, l'air ordinaire, selon les expressions de M. Pouchet, doit être encombré de matière organique : elle y formerait un brouillard.

Ce raisonnement est assurément fort sensé. Il le serait davantage encore s'il était bien établi que les espèces inférieures qui se montrent fort distinctes, le sont réellement, et proviennent par conséquent de germes différents. Cela est vraisemblable, mais cela n'est pas prouvé.

Il y a donc là une difficulté sérieuse, en apparence très fondée. Mais n'est-elle pas le fruit d'exagérations et de faits plus ou moins erronés ? Est-il vrai, comme on l'admet, qu'il y ait continuité de la cause des générations dites *spontanées* dans l'atmosphère terrestre ? Est-il bien sûr que la plus petite quantité d'air ordinaire suffise à développer dans une infusion quelconque des productions organisées ?

Les expériences suivantes répondent à ces questions.

Dans une série de ballons de 250 centimètres cubes, j'introduis, dit M. Pasteur, la même liqueur putrescible (eau albumineuse provenant de la levûre de bière ; la même, sucrée ; urine, etc.), de manière qu'elle occupe le tiers environ du volume total. J'effile les cols à la lampe, puis je fais bouillir la liqueur, et je ferme l'extrémité effilée pendant l'ébullition. Le vide se trouve fait dans les ballons ; alors je brise leurs pointes dans un lieu déterminé. L'air ordinaire s'y précipite avec violence, entraînant avec lui

toutes les poussières qu'il tient en suspension, et tous les principes connus ou inconnus qui lui sont associés. Je referme alors immédiatement les ballons par un trait de flamme, et je les transporte dans une étuve à 25° ou 30°, c'est-à-dire dans les meilleures conditions de température pour le développement des animalcules et des mucors.

Les résultats des expériences ainsi disposées sont en désaccord avec les principes généralement admis, et parfaitement conformes, au contraire, avec l'idée d'une dissémination des germes.

Le plus souvent, en très peu de jours, la liqueur s'altère, et l'on voit naître dans les ballons, bien qu'ils soient placés dans des conditions identiques, les êtres les plus variés, beaucoup plus variés même que si les liqueurs avaient été exposées librement à l'air ordinaire. Mais, d'autre part, il arrive fréquemment, plusieurs fois dans chaque série d'essais, que la liqueur reste absolument intacte, quelle que soit la durée de son exposition à l'étuve, comme si elle avait reçu de l'air calciné.

Ce mode d'expérimentation me paraît aussi simple qu'irréprochable pour démontrer que l'air ambiant n'offre pas à beaucoup près, avec continuité, la cause des générations dites *spontanées*, et qu'il est toujours possible de prélever dans un lieu et à un instant donnés un volume considérable d'air ordinaire, n'ayant subi aucune espèce d'altération physique ou chimique, et néanmoins tout à fait impropre à donner naissance à des infusoires ou à des mucédinées, dans une liqueur qui s'altère très-vite et constamment au libre contact de l'air. Le succès partiel de ces expériences nous dit assez d'ailleurs que, par l'effet des mouvements de l'atmosphère, il passera toujours à la surface d'une liqueur qui aura été placée bouillante dans un vase découvert, une quantité d'air suffisante pour qu'elle en reçoive des germes propres à s'y développer dans l'espace de deux ou trois jours.

J'ai dit que les productions sont plus variées dans les ballons que si le contact de l'air était libre. Rien de plus naturel, car, en limitant la prise d'air et en la répétant nombre de fois, on saisit en quelque sorte les germes de l'air avec toute la variété sous laquelle ils s'y trouvent. Les germes en petit nombre, d'un volume limité d'air, ne sont pas gênés dans leur développement par des germes plus nombreux ou d'une fécondité plus précoce, capables d'envahir le terrain, en ne laissant place que pour eux. C'est ainsi que le *Penicillium glaucum*, dont les spores sont vivaces et fort répandues, se montre seul au bout de très-peu de jours dans des liqueurs non renfermées, qui offrent au contraire des productions très-diverses lorsqu'on les soumet à des quantités d'air limitées.

Enfin on observe des différences dans le nombre des résultats négatifs de ces expériences, suivant les conditions atmosphériques.

THÉORIES DE LA FERMENTATION.

Nous avons vu, dans la partie historique de ces articles, que, pour Stahl, la fermentation est un mouvement intestin imprimé par un fluide aqueux à un composé d'un tissu lâche qui divise les parcelles et les résout en leurs principes, dont il forme de nouvelles combinaisons. Le ferment n'est donc qu'une matière fermentée dont les parties, animées d'un certain mouvement, le communiquent aux parties de la liqueur fermentescible qui leur sont analogues. L'action du ferment est donc, pour Stahl, comme M. Chevreul l'a parfaitement fait ressortir, purement *dynamique*, et rentre dès lors dans ce qu'on appelle aujourd'hui les actions de *présence*.

En 1838, M. Cagniard-Latour tire de ses observations microscopiques la conclusion suivante : « C'est par quelque effet de leur végétation que les globules de levûre dégagent de l'acide carbonique d'une dissolution de sucre et la convertissent en une liqueur spiritueuse. »

« Par fermentation, dit Turpin, on doit entendre : « association composée d'eau, de corps vivants se nourrissant et se développant par absorption de l'une des parties du sucre, et isolant de ce sucre, soit de l'alcool, soit de l'acide acétique, action toute physiologique qui commence et finit avec l'existence des infusoires végétaux qui la déterminent, et dont la vie ne cesse que par l'épuisement total de la matière saccharine et nutritive. C'est alors que, mourant d'inanition et ne pouvant plus se retenir à la surface du liquide, on les voit se précipiter les uns sur les autres et s'entasser au fond du vase en forme de lie mucilagineuse, de sédiment ou de levûre. Toute fermentation étant l'effet d'un acte vital dû au développement considérable d'individus organisés, le plus souvent végétaux, mais aussi quelquefois animaux, qui jouent dans le liquide le rôle de divisateurs, ne peut avoir lieu sans la présence d'une matière organique, c'est-à-dire de globulins dissociés d'une masse de tissus ayant fait partie d'un végétal ou d'un animal, ou, ce qui revient au même, d'une portion de levûre, puisque celle-ci n'est composée que d'une agglomération de globules désagrégés de la tigellule articulée des *Torula*, après leur vie d'association, et de globules provenant de l'orge précédemment employée. »

D'après M. J. Liebig, le ferment est une substance excessivement altérable qui se décompose et qui excite la fermentation par suite de l'altération qu'elle éprouve elle-même en ébranlant par communication et désassemblant le groupe moléculaire de la matière fermentescible. « Les faits qui se rattachent aux phénomènes de la fermentation, dit M. J. Liebig, démontrent l'existence d'une cause nouvelle qui engendre des décompositions et des combinaisons. Cette cause n'est autre chose que le mouvement qu'un corps en décomposition communique à d'autres

matières, dans lesquelles les éléments sont maintenus par une très-faible affinité. »

La levûre de bière, et en général toutes les matières animales et végétales en putréfaction, reportent sur d'autres corps l'état de décomposition dans lequel elles se trouvent elles-mêmes ; le mouvement qui, par la perturbation de l'équilibre, s'imprime à leurs propres éléments, se communique également aux éléments des corps qui se trouvent en contact avec elles. Ce ne sont pas des matières particulières qui amènent la fermentation, mais simplement les mobiles d'une action qui s'étend au delà de la sphère des corps en décomposition. Si la fermentation était une conséquence du développement et de la multiplication des globules, ceux-ci n'exciteraient pas la fermentation dans l'eau sucrée pure, qui manque des conditions essentielles à l'activité vitale. Cette eau ne renferme pas la matière azotée nécessaire à la matière azotée des globules. Dans ce cas, les globules déterminent la fermentation, non parce qu'ils continuent de se développer, mais par suite de métamorphoses de leur partie interne azotée, qui se décompose en ammoniacque et en d'autres produits, c'est-à-dire par suite d'une décomposition chimique qui est tout l'opposé d'un acte organique.

Les sucs végétaux et les sécrétions animales, comme le jus de raisin, le lait, la bile, l'urine, contiennent, dit M. Liebig, deux espèces de substances différentes, sous le double rapport de leurs propriétés et de leur composition : les unes sont putrescibles, les autres sont incapables d'éprouver seules une semblable métamorphose. Dans la décomposition des liquides organiques abandonnés à eux-mêmes, on constate ce fait remarquable que les deux espèces de substances disparaissent en même temps : on voit donc se métamorphoser à la fois la partie putrescible et les parties imputrescibles qui, sans la présence de la première, se fussent conservées sans altération.

Lorsqu'on laisse se putréfier du fromage, de la fibrine, du sang ou du mucus, et qu'on y ajoute de l'eau sucrée, du sucre de lait, de l'urée, ces dernières matières fermentent aussi, c'est-à-dire se décomposent.

Ces faits démontrent que les substances putrescibles ont pour effet de déterminer la métamorphose d'un grand nombre de corps azotés ou non azotés, non putrescibles par eux-mêmes, lorsque ceux-ci sont mis en contact avec elles, au moment où elles se putréfient. Il est aisé, d'après cela, de saisir la différence qui existe entre la *fermentation* et la *putréfaction*.

Toutes les matières imputrescibles sont dites *fermentescibles*, lorsqu'elles possèdent la propriété de se décomposer par le contact d'un corps en putréfaction : la décomposition qu'elles éprouvent, s'appelle *fermentation* ; le corps en putréfaction qui la détermine, est le *ferment*.

Tous les corps susceptibles de se putréfier deviennent, en se putréfiant,

des ferments, c'est-à-dire qu'ils acquièrent, dans cet état, la faculté d'exciter la fermentation dans un corps fermentescible, et ces ferments conservent leur efficacité jusqu'à ce que la putréfaction soit arrivée chez eux à son terme.

Les transformations qu'éprouvent les matières en fermentation consistent en ce qu'une molécule très-complexe se dédouble en deux ou en plusieurs molécules plus simples. Les 36 atomes simples du sucre se scindent en 4 molécules d'acide carbonique qui renferment 12, et en 2 molécules d'alcool qui contiennent 24 atomes simples. Quand le lait s'aigrit, la molécule de sucre se dédouble en 2 molécules d'acide lactique contenant ensemble le même nombre d'éléments. Or, puisque le sucre de lait, pour se convertir en acide lactique, n'absorbe aucun élément étranger, et n'élimine aucun de ses propres éléments, le changement de propriétés que sa molécule éprouve par cette métamorphose, provient évidemment d'un changement dans l'arrangement des atomes. Les atomes sont donc autrement groupés dans l'acide lactique que dans le sucre de lait. Pour se disposer ainsi dans un ordre nouveau, les atomes du sucre de lait ont dû évidemment se mettre en mouvement.

Comme les substances putrescibles exercent une action sur les molécules organiques complexes, qui, seules, ne sont pas susceptibles de se putréfier; comme cette action est la conséquence d'une perturbation moléculaire se communiquant des premières aux secondes, on en conclut que les atomes des substances fermentescibles se comportent, au contact d'une substance putrescible, comme si leurs éléments faisaient partie de la constitution de cette dernière. Le mouvement établi dans les atomes du ferment se communique donc aux atomes du corps fermentescible; le changement de position qui s'opère dans les atomes du ferment entraîne donc un changement semblable dans les atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène du corps non putrescible.

On s'explique ainsi pourquoi ces réactions ont un commencement, une certaine durée, une fin, ce qui les distingue tant des réactions chimiques ordinaires. Lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique à un sel de baryte, la décomposition s'effectue immédiatement dans tous les points où la baryte rencontre l'acide sulfurique; aussitôt commencée, la réaction est accomplie, et les éléments du sulfate de baryte ainsi produit n'exercent plus aucune action. Il n'en est pas ainsi d'un corps en putréfaction. Celui-ci subit une série de métamorphoses, et présente une certaine activité à chaque phase de sa décomposition.

Dès que les éléments du sucre contenu dans le jus de raisin ou dans le moût de bière ont éprouvé un dédoublement ou un changement moléculaire, ils cessent de se décomposer davantage, tandis que la métamorphose continue dans les substances à la fois sulfurées et azotées déposées sous forme de levûre. Qu'on retire la levûre du liquide fermenté et qu'on la mette en contact avec de nouvelle eau sucrée, celle-ci éprouvera la même métamorphose que les molécules saccharines du jus de

raisin ou du moût de bière; la levûre, en effet, conserve son activité jusqu'à ce que sa propre métamorphose soit accomplie et que ses éléments se soient de nouveau mis en équilibre d'attraction. Si, à ce moment, la liqueur renferme encore des parties saccharines, celles-ci resteront indécomposées.

Le temps exigé pour la métamorphose du corps fermentescible dépend de la quantité de ferment mise en contact avec lui : une quantité de ferment double ou triple abrège ce temps ou décompose une plus grande quantité du corps fermentescible.

Dans un vase rempli d'eau sucrée, où l'on a placé une cloison de papier buvard perméable seulement aux particules saccharines, mais non aux globules de la levûre, la fermentation alcoolique ne s'effectue que dans le compartiment où la levûre et le sucre se touchent.

L'action que les ferments exercent sur les corps fermentescibles est semblable à celle que les matières organiques subissent sous l'influence de la chaleur. La composition ignée est toujours le résultat d'un changement moléculaire. La chaleur détermine une dilatation, une augmentation de volume; elle commence par affecter l'agrégation des atomes dans les groupes moléculaires. Lorsqu'on chauffe un cristal de sucre, les molécules saccharines s'éloignent d'abord les unes des autres, puis, à une température plus élevée, les éléments de ces molécules tendent eux-mêmes à se séparer. La chaleur trouble donc d'abord l'équilibre d'attraction qui existe entre les molécules; l'état gazeux et l'état liquide sont de nouveaux états d'équilibre entre le calorique et la cohésion. Une chaleur élevée décompose les matières organiques; les produits de la décomposition sont stables à la température de leur formation, mais une température plus élevée encore les décompose à leur tour. A chaque degré de température correspond un état d'équilibre particulier entre le calorique et la force chimique qui maintient en combinaison les atomes organiques.

Quelque fin que nous le broyions, nous ne pouvons pas liquéfier un morceau de sucre; nous pouvons encore moins en décomposer une molécule pour en détacher un atome de carbone ou d'hydrogène. Nous pouvons, en agitant de l'eau sucrée, faire rouler les unes sur les autres les molécules de sucre et les molécules d'eau; mais les éléments de ces molécules ne se disposeront pas pour cela dans un autre ordre.

Dans la putréfaction et dans la fermentation, ce ne sont pas les groupes de molécules, mais les atomes contenus dans ces molécules qui s'arrangent différemment. C'est ce mouvement intrinsèque dans les corps en putréfaction qui provoque le nouvel arrangement moléculaire dans les corps fermentescibles, lorsque la force qui maintient leurs éléments en combinaison est plus faible que l'action qui tend à les séparer.

Berzelius expliquait la fermentation en attribuant au ferment une vertu particulière, *une force catalytique*, qui le rendait propre à agir par sa seule présence, par son seul contact, et sans l'intervention de ses éléments

dans la composition des produits de métamorphose de la substance fermentescible. Berzelius ne croyait même pas à l'existence d'un organisme vivant dans la levûre; selon lui : « celle-ci n'était qu'un produit chimique qui se précipitait dans la fermentation de la bière, et qui prenait la forme ordinaire des précipités non cristallisés, même inorganiques, de petites boules qui se groupent les unes à côté des autres en forme de chaîne de perles. » « Il est clair, dit-il ailleurs, que lorsque des produits de corps non organisés se décomposent dans l'eau, et que des matières dissoutes se précipitent, ces dernières doivent affecter une forme, et que comme plusieurs d'entre elles n'affectent pas des formes géométriques régulières, il doit en résulter d'autres formes dépendant de la nature de ces corps qui influent aussi dans la nature vivante sur la détermination de ces formes, d'où il est naturel qu'elles imitent les formes les plus simples de la levûre végétale. Cependant la forme seule ne constitue pas la vie. »

M. Mitscherlich n'hésite pas à admettre que la levûre soit organisée; néanmoins il partage les idées de Berzelius sur le rôle de la levûre dans la fermentation. « Tous les chimistes, dit-il, sont d'accord sur la transformation que le glucose et d'autres sucres subissent pendant la fermentation; il est généralement admis qu'il se forme de l'acide carbonique avec le tiers du carbone du sucre, tandis que les deux autres tiers s'unissent à de l'hydrogène et à de l'oxygène pour former de l'alcool. Le ferment est composé de globules ovales et ronds; ces globules sont assez grands pour être retenus sur du papier à filtre. Si l'on met une petite quantité de ferment dans un tube fermé par l'un de ses bouts avec du papier à filtre, et qu'on introduise, après l'avoir ainsi disposée, dans une dissolution de sucre, celle-ci passe au travers des pores du papier et subit la fermentation alcoolique, mais seulement dans le tube qui contient du ferment. La fermentation ne s'établit dans la dissolution du sucre, dans laquelle on a placé le tube, qu'après un temps plus ou moins long, et toujours sous l'influence des globules du ferment qui finissent par passer au travers des pores du papier qui se ramollit par son contact prolongé avec le liquide. Cette expérience prouve bien que la fermentation ne s'opère qu'à la surface des globules du ferment. On n'a jamais pu constater de fermentation sans globules de ferment, et le phénomène se passe toujours à la surface de ceux-ci. On n'a besoin que de 1 pour 100 de globules pour opérer la transformation complète du sucre en alcool et en acide carbonique, et quand on prend des globules parfaitement organisés, ils ne subissent presque pas de changement pendant la fermentation; ils ne la déterminent plus quand on les désorganise. En les mettant en contact avec des corps qui ont la propriété d'arrêter la fermentation, on les voit se contracter à l'instant même où ceux-ci les touchent quand on les examine au microscope. Les globules de ferment se comportent donc, vis-à-vis du sucre et de l'eau, qui contiennent les

éléments de l'acide carbonique et de l'alcool, comme l'éponge de platine à l'égard de l'eau oxygénée. »

Suivant M. Maumené : « Le jus de raisin, au moment de l'expression, présente à l'état liquide un mélange, ou peut-être un composé de deux matières bien distinctes : l'une, amidonneuse, dépourvue d'azote, l'*amylon* ; l'autre albumineuse azotée, la *zyméprotéine*. Aussitôt mises dans l'air, ces deux matières donnent naissance aux globules de ferment par l'influence de l'oxygène ; ce gaz oxyde à un certain degré la *zyméprotéine*, l'oblige à quitter l'amylon, qui, devenu libre, s'organise, prend l'état solide et forme l'enveloppe des globules ; l'*oxyzyméprotéine* reste enfermée dans cette enveloppe. Le globule, introduit dans les liqueurs sucrées, devient le siège de l'endosmose des sucres et de l'exosmose de l'*oxyzyméprotéine*. Les deux sucres dont le sucre de raisin est toujours formé par portions égales, et dont la structure physique n'est pas la même, quoique leur composition chimique soit identique, éprouvent une modification différente : l'un, le sucre solide, est oxydé, il éprouve une combustion, et tout son carbone produit de l'acide carbonique ; l'autre, le sucre liquide, en donnant de son oxygène au premier pour former l'acide carbonique, reçoit en échange un nombre d'équivalents d'hydrogène, et constitue l'alcool. »

L'oxyzyméprotéine exerce, dans cette décomposition, une influence facile à comprendre ; elle détermine une osmose, assez puissante pour entraîner la décomposition du sucre.

M. Pasteur considère la fermentation comme un acte corrélatif de la vie, de l'organisation des globules. M. Pasteur s'exprime ainsi sur ce sujet : « La levûre de bière, formée à peu près exclusivement de globules arrivés à leur développement normal, adultes, si l'on peut s'exprimer ainsi, est mise en présence du sucre. Sa vie recommence. Elle donne des bourgeons. S'il existe assez de sucre dans la liqueur, les bourgeons se développent, assimilant le sucre et la matière albuminoïde des globules mères. Ils arrivent ainsi peu à peu au volume que nous leur connaissons. Telle est l'image fidèle des fermentations lentes ordinaires. Supposons au contraire un poids de sucre tout à fait insuffisant pour amener les premiers développements à l'état de globules complets, ou même de globules formés et visibles, on aura affaire en quelque sorte à des globules mères ayant tous de très-jeunes petits. La nourriture extérieure venant à manquer, les très-jeunes bourgeons vivent alors aux dépens des globules mères. Comme une graine toujours prête à germer, la levûre, si elle a la température et l'eau nécessaires, vit aux dépens de sa propre substance, et sa vie se manifeste par l'acte physiologique qui la caractérise : la formation de l'acide carbonique, de l'alcool, de l'acide succinique et de la glycérine. Cette levûre, placée en présence du sucre, ne fait que continuer cette vie, qui n'est jamais suspendue, mais alors elle en accomplit toutes les phases avec une bien plus grande énergie

apparente, parce que, dans le même temps, la somme de vie et d'organisation s'est incomparablement accrue. »

M. Berthelot combat l'hypothèse d'après laquelle la fermentation est un phénomène corrélatif de la vie et du développement d'un être organisé : rapporter une métamorphose chimique à un acte vital, ce n'est pas l'expliquer. Au contraire, tous les efforts de la chimie physiologique ont pour but d'analyser les changements matériels qui se font dans les êtres vivants, et de les ramener à une succession régulière d'actes chimiques déterminés. Si donc la transformation du sucre en alcool, en acide carbonique, en glycérine, en acide succinique, etc., résulte réellement de la nutrition des végétaux microscopiques qui constituent la levûre, il devient indispensable d'étudier cette nutrition même, et d'établir par une analyse minutieuse et précise la série des phénomènes chimiques qui se passent depuis son origine jusqu'à son accomplissement. Au surplus, pour décider aujourd'hui avec certitude entre les diverses opinions qui ont été exposées sur ce sujet, l'état de nos connaissances est encore trop imparfait ; il faudrait analyser les conditions de la fermentation alcoolique avec plus de détails qu'on ne l'a fait encore, et pouvoir éliminer l'influence séparée de chacune des causes auxquelles on l'a tour à tour attribuée. Mais ce que l'on ne saurait comprendre par l'étude des conditions complexes d'un phénomène isolé, si attentive et si pénétrante que soit cette étude, on peut l'éclaircir en examinant des phénomènes analogues, qui en diffèrent par quelques-unes des circonstances fondamentales. Aussi est-ce surtout en observant d'autres fermentations alcooliques provoquées par des agents distincts de la levûre, que l'on arrive à pousser plus avant la discussion de ces problèmes : l'étude de la levûre seule les laisserait indéterminés. Ils ne seront même résolus d'une manière certaine que le jour où l'on aura réussi, soit à décomposer le sucre en alcool et en acide carbonique par des agents purement chimiques et indépendants de toute espèce d'organisation, surtout si l'on y réussit à l'aide de corps agissant au contact, soit à démontrer que cette décomposition est impossible.

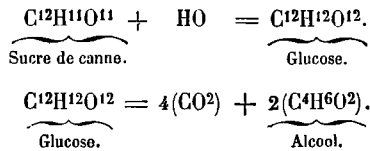
« Sans aller jusque-là, on peut remarquer dès aujourd'hui que la formation de l'alcool au moyen des sucres peut être effectuée par les procédés chimiques ordinaires. En effet, les sucres, distillés avec de la chaux sodée, fournissent une petite quantité de gaz oléfiant ; et il est facile de transformer ensuite ce gaz en alcool. A la vérité, cette solution du problème n'éclaire point les causes de la fermentation, parce qu'elle ne repose pas sur un dédoublement pur et simple des sucres avec développement d'alcool, mais sur la formation d'un produit peu abondant, prenant naissance au milieu d'une destruction compliquée. Toutefois il est utile de la rappeler, parce qu'elle démontre la possibilité de préparer chimiquement l'alcool avec le sucre. »

Maintenant que nous avons décrit le ferment et fait connaître les différentes hypothèses qui ont été émises sur la fermentation, nous

étudierons les fermentations alcooliques des sucres divers produites sous l'influence de la levûre de bière ou sous celle des matières protéiques.

FERMENTATION ALCOOLIQUE DU SUCRE DE CANNE PRODUITE
SOUS L'INFLUENCE DE LA LEVURE DE BIÈRE.

Le sucre de canne, $C^{12}H^{11}O^{11}$, soumis à l'action de la levûre de bière, de l'eau, de l'air et d'une température de 10° à 30° , s'hydrate d'abord, et se transforme ensuite en alcool et en acide carbonique :



Pour constater, par une expérience très-simple, l'action du ferment sur le sucre, il suffit d'introduire dans un flacon 5 à 6 parties de sucre, 20 à 25 parties d'eau, d'y ajouter une petite quantité de levûre préalablement délayée dans l'eau, et de maintenir la liqueur à une température de 25° à 30° : il se manifeste bientôt dans le liquide un abondant dégagement d'acide carbonique qui peut être recueilli dans des éprouvettes. En soumettant ensuite la liqueur à la distillation, on obtient un liquide inflammable qui est l'alcool.

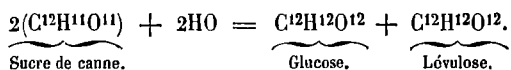
Lavoisier avait déjà reconnu le dédoublement du sucre en alcool et en acide carbonique. « Les effets de la fermentation vineuse, dit-il, se réduisent donc à séparer en deux portions le sucre, qui est un oxyde : à oxygéner l'une aux dépens de l'autre pour en former de l'acide carbonique ; à désoxygéner l'autre en faveur de la première pour en former une substance combustible qui est l'alcool, en sorte que s'il était possible de recombinaison ces deux substances, l'alcool et l'acide carbonique, on reformerait du sucre. »

Dès que la composition du sucre et de l'alcool fut définitivement fixée par les analyses de Th. de Saussure, de Thenard et de Gay-Lussac, ce dernier, dans une lettre adressée à M. Clément, en 1815, arrive à cette déduction théorique : « Si l'on suppose maintenant que les produits qui fournissent le ferment, puissent être négligés relativement à l'alcool et à l'acide carbonique qui sont les résultats sensibles de la fermentation, on trouvera qu'étant données 100 parties de sucre, il s'en convertit pendant la fermentation 51,34 en alcool et 48,66 en acide carbonique. » MM. Dumas et Boullay, dans leur mémoire sur les éthers, démontrèrent que les nombres de Gay-Lussac ne sont vrais que pour les sucres de la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$, tandis que Gay-Lussac les appliquait au sucre de canne. De là cette conséquence très-bien indiquée par MM. Dumas et

Boullay que le sucre de canne ne peut fermenter sans s'assimiler les éléments d'une molécule d'eau. « La théorie de la fermentation établie par Gay-Lussac, disent MM. Dumas et Boullay, laisse donc quelque chose à souhaiter; mais il n'en est plus ainsi dès qu'on substitue l'éther à l'alcool dans la composition théorique du sucre. L'accord le plus parfait se rétablit entre la théorie et l'expérience. Les sucres de raisin paraissent différer surtout du sucre de canne en ce qu'ils sont composés de telle manière qu'on peut réellement les représenter par de l'acide carbonique et de l'alcool.

» L'expérience a démontré que, sous l'influence du ferment, le sucre de canne se transforme en sucre de fruit ou glucose. (M. DUBRUNFAUT). Si l'on ajoute, en effet, dans une fermentation qui a commencé déjà depuis quelque temps, une quantité d'alcool suffisante pour arrêter son action, on ne trouve plus de sucre de canne dans la liqueur, mais un sucre qui a pour formule $C^{12}H^{12}O^{12}$ (SOUBEIRAN), et dont le pouvoir rotatoire a été interverti (M. PERSOZ).

Cette déshydratation a été considérée par M. Berthelot comme une fermentation spéciale produite par un ferment soluble que contient la levûre de bière, et qui donnerait un sucre composé de deux isomères :



Le caractère précis de cette fermentation est demeuré pendant longtemps douteux, en raison de la production des acides, et en particulier de celle de l'acide succinique qui accompagne la formation de l'alcool. On attribuait à cet acide l'inversion du sucre de canne et sa métamorphose en glucoses. Mais il est facile, suivant M. Berthelot, de prouver que l'inversion du sucre est indépendante de l'acidité des liqueurs et n'est pas due à la présence de l'acide succinique. Plusieurs preuves peuvent être données à cet égard.

1° Si l'on ajoute tout d'abord à une dissolution de sucre dans l'eau la proportion d'acide succinique qui se serait produite à la fin d'une fermentation alcoolique ordinaire opérée sur la même proportion de sucre, l'inversion du sucre s'opère infiniment plus lentement que sous l'influence de la levûre de bière. En moins de vingt-quatre heures, celle-ci intervertit complètement le sucre de canne, tandis que, dans ce laps de temps, l'acide succinique exerce une action presque insensible.

2° On peut rendre alcaline la dissolution de sucre en y mêlant un peu de bicarbonate de soude avant d'y ajouter la levûre de bière. Dans cette condition, la fermentation alcoolique se développe, bien que la liqueur demeure alcaline, et l'inversion du sucre se réalise également. Elle exige environ quarante heures si l'on opère à une température voisine de 20°.

D'après ces résultats, M. Berthelot pense que la levûre de bière rem-

plit un double rôle vis-à-vis du sucre de canne ; elle représente en réalité deux ferments distincts et successifs. On est donc conduit à chercher si l'action inversive de la levûre réside dans son ensemble ou bien dans quelques-uns des principes contenus dans les tissus de ce végétal.

Cette dernière opinion est la véritable, comme on peut l'établir en isolant le ferment qui produit la *fermentation glucosique du sucre de canne*. En effet, ce ferment est soluble, comparable à la diastase et à la pancréatine. Pour l'obtenir, il suffit de délayer la levûre dans deux fois son poids d'eau, de faire digérer à froid et de filtrer : la dissolution possède à un haut degré la propriété d'invertir le sucre de canne, même dans une liqueur alcaline. Son action s'exerce d'ailleurs sans donner lieu au développement immédiat d'êtres organisés, ni à celui de la fermentation alcoolique. On peut aller plus loin, et prouver que la propriété inversive appartient à un principe particulier contenu dans l'extrait aqueux de levûre, car il suffit de traiter cet extrait par l'alcool pour précipiter le ferment glucosique du sucre de canne sous la forme de flocons blanchâtres. On réussit à l'obtenir à l'état solide en laissant dessécher ces flocons à la température ordinaire. Ce ferment se présente sous la forme d'une masse jaunâtre et cornée constituée par un principe azoté particulier, comparable à la diastase et à la pancréatine, coagulable par la chaleur et par l'acide azotique. Une fois isolé, il peut être redissous dans l'eau, reprécipité par l'alcool, etc. Mais ces traitements réitérés affaiblissent un peu son activité spécifique. Dans son état primitif, 1 partie suffit pour intervertir de 50 à 100 parties de sucre de canne.

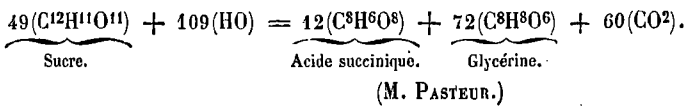
Suivant M. Berthelot, ce ferment semble se reproduire aux dépens de la levûre, dont il est une sécrétion. En effet, quels que soient les lavages que l'on fasse subir à la levûre par filtration ou par décantation, quelles que soient les masses d'eau avec lesquelles on la mette en contact, il suffit, tant qu'elle n'a pas été altérée, de la laisser digérer quelque temps avec une petite proportion d'eau, pour voir apparaître dans cette eau le ferment glucosique. Ainsi s'expliquerait l'action inversive que la levûre de bière, même lavée, exerce sur le sucre de canne.

L'inversion du sucre de canne, une fois accomplie, la fermentation alcoolique se développe sous l'influence ultérieure de cette même levûre ; mais elle ne détruit pas avec la même rapidité les deux éléments du sucre interverti. En effet, le pouvoir rotatoire du liquide en fermentation diminue plus rapidement que ne l'exigerait la proportion absolue des sucres disparus, s'ils se décomposaient tous deux dans un même rapport. Au bout d'un certain temps, le sucre interverti disparaît complètement, ou à peu près, bien que ses dernières traces éprouvent la fermentation avec plus de difficulté que les premières.

Quoique la fermentation alcoolique soit caractérisée par la production de l'acide carbonique et de l'alcool, ces corps ne sont pas les seuls pro-

duits de cette réaction ; en effet on a constaté, dans ces derniers temps, qu'il se forme de l'acide succinique et de la glycérine, et l'expérience a démontré que ces substances ne proviennent pas de la décomposition de la levûre, mais qu'elles sont engendrées aux dépens du sucre dont les éléments fournissent aussi la matière cellulosique constituant l'enveloppe des nouveaux globules de levûre qui prennent naissance dans la liqueur fermentescible.

La présence constante de l'acide succinique et de la glycérine, au sein des fermentations effectuées dans des conditions très-variées, a conduit à les considérer comme des produits corrélatifs de la fermentation alcoolique et à représenter ce dédoublement des sucres par l'équation suivante :



Ces observations sont importantes ; mais de nouvelles expériences sont nécessaires pour rechercher si l'acide succinique et la glycérine ne sont pas les produits de fermentations secondaires déterminées par une altération du ferment primitif.

FERMENTATION ALCOOLIQUE DES GLUCOSES ET DU SUCRE DE CANNE SOUS L'INFLUENCE
DES MATIÈRES AZOTÉES AUTRES QUE LA LEVÛRE DE BIÈRE.

La levûre de bière n'est pas la seule substance susceptible de provoquer la fermentation alcoolique des sucres. Toutes les matières azotées analogues à l'albumine peuvent déterminer la fermentation alcoolique, si l'on se place dans des circonstances convenables.

Ainsi, lorsqu'on abandonne à elle-même une dissolution de sucre contenant une matière azotée d'origine animale : albumine, gluten, fibrine, caséine, gélatine, etc., le sucre entre peu à peu en fermentation alcoolique et se décompose. Mais, au lieu de disparaître dans l'espace de quelques heures, comme dans le cas de la levûre, il exige, pour se détruire, quelques semaines, ou même quelques mois. D'ailleurs une portion du sucre seulement subit la fermentation alcoolique ; le reste éprouve d'autres transformations ; souvent même une portion résiste tout à fait et se retrouve inaltérée à la fin de l'expérience. (M. COLIN.)

Quant à la matière azotée qui joue le rôle de ferment, elle se décompose tout autrement qu'elle ne le ferait en présence de l'eau ; car elle se détruit sans dégager une odeur fétide, et même, si sa putréfaction spontanée était commencée à l'avance, il suffirait de la mettre en contact avec une dissolution sucrée, pour voir la putréfaction s'arrêter et la décomposition changer de nature, sans pourtant s'interrompre. L'influence de la matière sucrée et de la matière azotée est donc réci-

proque, chacune des deux déterminant le sens suivant lequel s'opère la décomposition de l'autre. D'après ces faits, on est conduit à se demander si la matière azotée provoque la fermentation dans son état originaire, ou bien si elle n'acquiert cette faculté qu'à la condition de prendre préalablement un état spécifique; enfin cet état est-il lié à la nature des corps azotés primitifs, ou bien répond-il aux propriétés et à la forme d'une levûre véritable identique avec la levûre de bière? Pour éclaircir ces questions, il est nécessaire d'examiner à part deux cas essentiellement différents: ou bien la fermentation a lieu avec le contact de l'air; ou bien l'air est exclu pendant le cours des expériences.

(M. BERTHELOT.)

Dans le premier cas, on opère la fermentation alcoolique des sucres à l'aide des matières azotées, dans des vases ouverts, où l'air peut pénétrer, et les liquides se remplissent de globules de levûre de bière, en même temps que cette fermentation se développe. Il semble donc que lesdits globules soient indispensables à l'accomplissement des fermentations alcooliques; la nécessité de leur formation expliquerait le temps plus ou moins long nécessaire à la réalisation des phénomènes.

Mais ces inductions, quoique fondées sur des faits réels, n'ont pas cependant un caractère général. Si elles sont applicables aux phénomènes qui viennent d'être décrits, elles cessent de l'être à ceux qui vont suivre. En effet, on va montrer que la fermentation alcoolique peut être provoquée sans levûre préexistante, et sans qu'aucune trace de globules de levûre de bière apparaisse durant l'accomplissement de cette fermentation.

Pour atteindre ce but, il suffit, comme l'a fait M. Berthelot, d'abandonner le sucre de canne ou le glucose, dans une étuve avec du carbonate de chaux et une matière azotée d'origine animale, telle que l'albumine, la fibrine, la caséine, etc.

En excluant l'air d'une manière absolue à partir du moment où l'on a mélangé ces diverses substances, on voit se développer la fermentation et la production de l'alcool; et cependant, à aucun moment de l'expérience, les globules de levûre ne se manifestent.

Du reste, dans ces conditions, une partie du sucre seulement se change en alcool; une autre partie éprouve la fermentation lactique.

On peut rendre les résultats plus évidents en employant une matière azotée artificielle et privée de toute structure organisée, telle que la gélatine, et en opérant uniquement avec des liquides limpides et des substances solubles. En effet, suivant les expériences de M. Berthelot, il suffit de maintenir à une température voisine de 40° une dissolution limpide renfermant 1 partie de gélatine, 10 parties de glucose, 5 parties de bicarbonate de potasse ou de soude et 100 parties d'eau. La dissolution doit être préalablement saturée d'acide carbonique, filtrée tiède et placée dans un vase complètement rempli et muni d'un tube à dégagement; ce

dernier s'engage sous une couche de mercure. Au bout de quelques semaines, ou même d'un temps moins long, le mélange entre en fermentation. Des gaz se dégagent, et l'on obtient une proportion considérable d'alcool. En même temps il se forme un léger dépôt insoluble ; ce dépôt n'est point constitué par de la levûre de bière, mais par une infinité de granulations moléculaires, amorphes, beaucoup plus ténues que les globules de levûre, et présentant un aspect tout différent. La présence du carbonate de chaux ou d'un bicarbonate alcalin facilite beaucoup le succès des expériences effectuées à l'abri du contact de l'air. Elle régularise la marche des phénomènes et elle augmente la proportion de l'alcool formé. Ces carbonates paraissent agir en maintenant la liqueur neutre par suite de la saturation des acides produits en même temps que l'alcool, et en dirigeant dans un sens déterminé la décomposition du corps azoté qui provoque la fermentation.

D'après les faits précédents, M. Berthelot pense que les globules de levûre de bière ne sont point nécessaires pour provoquer la fermentation alcoolique du sucre. Le même effet pouvant être produit, soit avec leur concours, soit sans leur concours, on doit recourir à une interprétation plus générale, et qui comprenne à la fois les deux ordres de phénomènes et de conditions. Peut-être existe-t-il, du reste, plusieurs ferments distincts, capables de former de l'alcool au moyen des éléments des sucres, de la même façon que plusieurs agents chimiques distincts, l'acide azotique et l'hydrate de potasse, par exemple, changent un même sucre en acide oxalique. Cependant l'unité chimique du ferment alcoolique ne se trouve pas nécessairement écartée par le nouvel ordre de résultats dont il s'agit ; car ce ferment pourrait être constitué par une matière identique qui se rencontrerait à la fois ou qui se formerait dans la levûre de bière et dans les matériaux capables de provoquer le développement de l'alcool sans le concours de la levûre. Mais s'il en est ainsi, on est en droit d'affirmer que l'unité des caractères spécifiques du ferment doit résider dans sa constitution chimique et non dans l'identité de telle ou telle structure déterminée.

FERMENTATION ALCOOLIQUE DU SUCRE DE LAIT.

Dès les temps les plus reculés, les peuples nomades employaient comme boisson du lait qu'ils faisaient fermenter dans de grandes outres avec du sang ; les Tartares ont conservé cet usage, et se servent du lait de jument comme liquide fermentescible. On sait que le principe qui, dans le lait, se change en alcool est précisément le sucre de lait ou lactose. Ce sucre ne fermente point directement au contact de la levûre de bière ; mais il devient fermentescible après avoir subi l'influence des acides. Les matières animales provoquent directement la fermentation alcoolique. Les conditions de cette fermentation sont les mêmes que celles de la fermentation

des glucoses. Elle peut être effectuée en abandonnant le lait dans des vases de bois, au sein desquels s'est déjà effectuée une fermentation analogue. (M. HESSE.)

La caséine du lait donne au ferment sa matière première. Il semble que ce ferment réside dans un être organisé qui demeurerait adhérent aux parois du vase. Ce qu'il y a de plus difficile, c'est de provoquer la première fermentation. On obtient des résultats plus assurés et plus réguliers, en présence du carbonate de chaux et d'une matière organique d'origine animale. Dans cette circonstance, le sucre de lait se change directement en alcool, sans passer par un état intermédiaire et analogue à celui qu'il prendrait sous l'influence des acides. Du reste, une portion du sucre de lait éprouve en même temps la fermentation lactique.

Peut-être existe-t-il des ferments particuliers qui peuvent, comme les acides étendus, changer le sucre de lait en galactose, c'est-à-dire en un sucre directement fermentescible sous l'influence d'un ferment ultérieur. C'est au même titre que la levûre de bière renferme un ferment capable d'intervertir le sucre de canne, avant de lui faire éprouver la fermentation alcoolique. (M. BERTHELOT.)

FERMENTATION ALCŒOLIQUE DE L'AMIDON ET DE LA GOMME.

Cette fermentation se développe dans deux circonstances très-générales : l'une est liée à l'action de la levûre ; l'autre au contraire est indépendante de cette même action.

Le premier cas rentre dans les conditions de la fabrication de la bière ; la formation de l'alcool est alors précédée par la formation d'un glucose particulier, le *maltose*.

L'amidon insoluble se métamorphose d'abord en dextrine soluble par la *fermentation dextrinique* : cette dextrine se transforme, sous l'influence de la diastase, en maltose, et éprouve la *fermentation maltosique* ; enfin le maltose subit la fermentation maltosique.

Dans l'autre cas, la fermentation alcoolique de l'amidon peut être directe, c'est-à-dire s'opérer sans qu'à aucun moment de l'expérience, on observe la présence d'une trace de glucose dans les liqueurs. Un tel effet direct se trouve réalisé lorsqu'on abandonne de l'amidon ou de la gomme avec de l'eau, du carbonate de chaux et une matière animale, et qu'on maintient le tout à une température voisine de 40° pendant quelques semaines. (M. BERTHELOT.)

FERMENTATION ALCŒOLIQUE DE LA SORBINE.

Cette fermentation se produit dans les mêmes conditions que la précédente, c'est-à-dire qu'elle réclame la présence d'une matière azotée

d'origine animale et du carbonate de chaux. Elle ne réussit pas toujours ; mais quand elle a lieu, le phénomène est d'autant plus net, que la sorbine, isomérique avec les glucoses, n'est pas transformable, par les acides, en un sucre directement fermentescible au contact de la levûre de bière. (M. BERTHELOT.)

FERMENTATIONS ALCOOLIQUES DE LA GLYCÉRINE, DE LA MANNITE
ET DE LA DULCITE.

Des substances analogues aux sucres par leurs propriétés essentielles, mais beaucoup plus stables et caractérisées par la présence d'un excès d'hydrogène sur les proportions convenables pour former de l'eau avec leur oxygène, peuvent aussi subir la fermentation alcoolique.

La fermentation alcoolique de ces substances se produit sous l'influence d'une matière animale et du carbonate de chaux. En général, elle est accompagnée par un dégagement d'hydrogène : ce fait est une conséquence de la composition de ces corps fermentescibles. La formation de l'alcool ainsi provoquée en présence du carbonate de chaux, n'est point précédée par la transformation préalable de la mannite, de la glycérine, etc., en un sucre proprement dit, si ce n'est dans des conditions très-particulières, et sur lesquelles on reviendra plus loin. La proportion de l'alcool dans les conditions les plus favorables peut s'élever à plus de 37 centièmes, c'est-à-dire correspondre aux trois quarts du poids de la mannite métamorphosée. Ceci suffit pour établir que la production de l'alcool caractérise essentiellement la fermentation de la mannite. Ici, comme avec les sucres proprement dits, l'influence des matières azotées tient à leur composition et non à leur forme. En effet, on opère les mêmes changements sur la mannite au moyen des substances les plus diverses, telles que l'albumine, la fibrine du sang, le gluten, le sang, les tissus pancréatique, hépatique, rénal, splénique, testiculaire, vésical, intestinal, pulmonaire, cérébral, musculaire, cutané, etc. ; on peut même employer la gélatine, c'est-à-dire un composé dénué de toute structure organique proprement dite.

Le développement des globules de la levûre de bière n'a point lieu dans les conditions de ces expériences. On peut d'ailleurs opérer à l'abri du contact de l'air ; la fermentation n'en est ni entravée ni même ralentie.

Dès lors, dans ces conditions, la cause de la fermentation paraît résider dans la nature chimique des corps propres à jouer le rôle de ferment et dans les changements successifs qu'éprouve leur composition. Ces changements sont encore peu connus ; mais ils sont attestés par un phénomène caractéristique et que ne présente pas l'action de la levûre de bière sur le sucre : en même temps que la mannite se détruit, la matière azotée se décompose sans pourrir ; elle perd, sous forme gazeuse, presque tout l'azote qui entre dans sa constitution.

Ces nouvelles expériences introduisent dans l'étude des ferments quelques données essentielles, car elles semblent exclure l'organisation comme étant une cause nécessaire de la fermentation alcoolique, et elles conduisent à établir que cette fermentation peut être provoquée par des agents très-divers, sans que ces agents prennent, pour devenir efficaces, une structure commune et déterminée identique avec celle de la levûre.

Mais elles laissent encore indécise une question essentielle, celle de l'unité chimique du ferment. Tous ces ferments alcooliques, si divers par leur structure, sont-ils réellement distincts, ou bien possèdent-ils tous, au moment où ils commencent à agir, un état chimique identique? Ce nouveau problème est à résoudre. (M. BERTHELOT.)

PRODUITS SECONDAIRES DES FERMENTATIONS ALCOOLIQUES.

Nous avons dit précédemment que M. Pasteur avait reconnu l'acide succinique et la glycérine parmi les produits de la fermentation alcoolique. Suivant M. Berthelot, ces deux corps pourraient bien être engendrés par des fermentations secondaires correspondant à un état de décomposition du ferment.

Au même ordre de phénomènes se rattache la production accessoire de l'acide lactique. La présence de cet acide dans la fermentation que le sucre éprouve sous l'influence de la levûre de bière, est contestée; mais sa formation est certaine et notable dans les autres fermentations alcooliques des divers sucres, de la sorbine, de la mannite, etc., toutes les fois que ces fermentations sont provoquées sous l'influence simultanée du carbonate de chaux et d'une matière azotée différente de la levûre. Dans ces dernières conditions, on observe également la production des acides butyrique, valérique, etc., et généralement des acides $C^{2n}H^{2n}O^4$.

Suivant M. Pasteur, l'acide lactique, pas plus que l'acide acétique, ne sont des produits de la fermentation alcoolique. Lorsque l'on trouve de l'acide acétique, c'est que le liquide fermenté a eu le contact de l'air dans des conditions toutes particulières; l'acide lactique est un produit également accidentel. Toutes les fois que cet acide apparaît, ce qui est rare, on peut être assuré que la levûre de bière est mêlée de levûre lactique. Les deux levûres vivant chacune pour leur propre compte, déterminent les transformations qui leur sont habituelles.

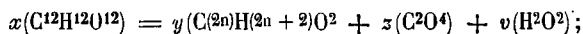
On constate en outre la présence de produits fort différents de l'alcool, qui ne peuvent être exprimés dans la même équation fondamentale et qui proviennent de métamorphoses secondaires éprouvées par une partie des sucres soumis à l'action d'un ferment. Ainsi, on observe dans la formation de la plupart des jus sucrés, tels que ceux de betterave, de garrance, de marc de raisin, la dissolution de sucre de fécule, etc., à côté de l'alcool vinique $C^4H^6O^2$, c'est-à-dire du produit principal de la fer-

mentation, des alcools homologues, tels que l'alcool amylique $C^{10}H^{12}O^2$, l'alcool butylique $C^8H^{10}O^2$, l'alcool propylique $C^6H^8O^2$, et même dans certains cas, l'alcool campholique $C^{20}H^{18}O^2$.

Il est nécessaire d'opérer sur de grandes quantités de matière pour constater la présence de ces divers alcools.

L'origine de ces alcools est difficile à établir exactement, en raison de la faiblesse de leur proportion; car ils peuvent dériver, soit des sucres eux-mêmes, soit de quelqu'une des substances accessoires qui accompagnent les sucres dans les jus naturels. Cependant la production de la plupart d'entre eux au moyen de liquides aussi divers permet de l'attribuer avec vraisemblance à la fermentation des sucres; en effet, ces derniers sont à peu près les seuls principes immédiats communs à tous ces liquides.

M. Berthelot explique la formation des alcools $C^{(2n)}H^{(2n+2)}O^2$ au moyen des sucres par les équations hypothétiques suivantes :



d'où se déduit :

$$\frac{n}{4}(C^{12}H^{12}O^{12}) = C^{(2n)}H^{(2n+2)}O^2 + \frac{n}{2}(C^2O^4) + (n-2) H^2O^2.$$

Le sucre peut se représenter, par de l'acide carbonique, de l'eau et de l'hydrogène bicarboné. Au moment de la fermentation, l'acide carbonique apparaît à l'état de liberté, tandis que l'hydrogène bicarboné demeure uni aux éléments de l'eau. Mais le carbone affecte en ce moment plusieurs états de condensations différentes : d'où résultent les divers alcools $C^{(2n)}H^{(2n)} + H^2O^2$, parmi lesquels l'alcool vinique $C^4H^4 + H^2O^2 = C^4H^6O^2$, représente le plus abondant. A cet égard, la fermentation pourrait être rapprochée de la distillation sèche, opérée en présence des alcalis; car cette dernière forme simultanément, aux dépens des sucres, les divers hydrocarbures $C^{(2n)}H^{(2n)}$, dont la composition est la même que celle de l'hydrogène bicarboné plus ou moins condensé.

Le point de vue développé ici présente une grande importance; il a permis de réaliser la synthèse des carbures d'hydrogène par la distillation sèche de composés plus simples que ces mêmes carbures. Aussi est-on fondé à espérer que les considérations précédentes conduiront à former avec les sucres des alcools ou des acides renfermant plus de 12 équivalents de carbone. Telle est peut-être dans l'économie vivante l'origine des corps gras analogues à l'éthyl, et celle des acides stéarique, margarique, etc.

On peut expliquer le développement des produits secondaires de la fermentation alcoolique de deux manières très-différentes, suivant que l'on regarde ces matières comme des produits nécessaires dus au jeu des mêmes forces qui excitent la fermentation alcoolique; ou bien comme

des produits accessoires dus à la manifestation simultanée de fermentations secondaires.

Ces dernières résulteraient soit de l'existence de plusieurs ferments dans une matière azotée, soit de la formation de ces ferments au milieu des conditions nouvelles qui se développent dans le cours des expériences et par le fait des changements incessants qu'éprouvent à la fois et le ferment et le milieu fermentant. En effet, ce milieu, sucré au début, devient alcoolique, tandis que le ferment se transforme de son côté à mesure qu'il agit.

(M. BERTHELOT.)

FERMENTATIONS SACCHARINES DE LA MANNITE ET DE LA GLYCÉRINE.

A côté des fermentations que nous venons d'étudier, viennent se placer les fermentations saccharines de la mannite et de la glycérine étudiées récemment par M. Berthelot. Leur existence offre un caractère jusqu'ici unique dans l'histoire des fermentations, et dont l'importance est extrême; elle prouve que les effets des fermentations glycérique et mannitique des sucres peuvent être renversés de façon à revenir des produits fermentés aux principes fermentescibles eux-mêmes; car la mannite et la glycérine, soumises à la fermentation, ont été changées à leur tour en un sucre véritable, appartenant à la famille des glucoses.

Le point de départ de ces nouveaux résultats relatifs à la fermentation saccharine, se trouve dans les considérations suivantes :

Les analogies qui existent entre la fermentation alcoolique de la mannite et de la glycérine et la fermentation alcoolique des sucres proprement dits avaient conduit à penser que ces deux fermentations pourraient bien n'être pas réellement distinctes, et que, si la mannite et la glycérine fournissent de l'alcool, c'est qu'elles ont passé préalablement à l'état de sucre. De nombreuses expériences ont été entreprises dans le but d'examiner cette question : leurs résultats ont varié suivant les circonstances. Ils appartiennent à deux catégories très-différentes, car ils montrent que la métamorphose préalable de la mannite et de la glycérine en sucre peut, tantôt se reproduire, tantôt être évitée, suivant les conditions dans lesquelles on opère. On ne l'observe jamais dans les conditions normales de la fermentation alcoolique de la mannite et de la glycérine, c'est-à-dire sous l'influence du carbonate de chaux et de la caséine. Dans ces circonstances, la transformation de la mannite et de la glycérine en alcool, soit à la température de 40°, soit même à celle de 10°, s'opère d'une manière directe sans qu'à aucun moment de l'expérience, on puisse saisir le moindre indice de l'existence temporaire d'un sucre proprement dit. Mais la marche régulière de ces expériences, au point de vue de la production de l'alcool, est subordonnée à la présence du carbonate de chaux; s'il est supprimé, la fermentation cesse en général de se développer; la mannite et la glycérine demeurent inaltérées. Toutefois il n'en est pas toujours ainsi; car on a reconnu des circonstances particulières

dans lesquelles on observe encore la fermentation de la mannite et de la glycérine et la production de l'alcool, même en l'absence du carbonate de chaux ; mais elle est alors précédée par la formation du sucre proprement dit.

Divers résultats accidentels ayant mis sur cette nouvelle voie, la mannite et la glycérine ont été dissoutes dans l'eau et abandonnées à la température ordinaire, au contact de tissus et substances azotées de nature animale ou analogues. Dans plusieurs cas, et notamment avec l'albumine, la caséine, la fibrine, la gélatine, les tissus cutané, rénal, pancréatique, il s'est produit un sucre proprement dit, susceptible de réduire le tartrate cupro-potassique, et d'éprouver immédiatement, sous l'influence de la levûre de bière, la fermentation alcoolique. Mais, avec les substances précédentes, les conditions de cette formation ne s'obtiennent pas à volonté.

Au contraire, il est un tissu, celui du testicule, qui provoque d'une manière à peu près constante la transformation de la mannite et de la glycérine en un sucre proprement dit, du moins dans les conditions suivantes : Des testicules d'homme ou d'animaux (coq, chien, cheval), sont coupés en petits morceaux et abandonnés dans une dissolution formée de 10 parties d'eau et de 1 partie de mannite ou de glycérine. Le poids du tissu animal (supposé sec) doit représenter $\frac{1}{3}$ environ du poids de la mannite ou de la glycérine. On opère dans un flacon ouvert sous l'influence de la lumière diffuse et d'une température qui doit rester comprise entre 10° et 20°. Le tissu ne se putréfie généralement pas : s'il pourrit, l'expérience est manquée. La formation des moisissures, et particulièrement celle du *Penicillium glaucum*, sont également nuisibles, quoique à un moindre degré. On essaye de temps en temps la liqueur. Au bout d'un intervalle, qui varie entre trois mois et une seule semaine, on constate ordinairement l'apparition d'une substance apte à réduire le tartrate cupro-potassique et à fermenter immédiatement au contact de la levûre de bière.

A ce moment, on sépare par décantation les fragments testiculaires et on les soumet à des lavages réitérés, jusqu'à élimination totale de la mannite ou de la glycérine. Les tissus indiqués, amenés à cet état, ont acquis la propriété de transformer ces deux principes en un sucre véritable. En effet, le but peut être atteint en reproduisant l'expérience avec les tissus préparés dans l'expérience précédente, c'est-à-dire en les mettant de nouveau en contact avec une dissolution aqueuse de mannite ou de glycérine ; on observe au bout de quelques semaines une formation de sucre très-abondante.

Quelques expériences réalisées avec la dulcite ont donné lieu à des résultats semblables. Le sucre ainsi formé est analogue au glucose par la plupart de ses propriétés. Il n'a pu être obtenu sous forme cristallisée ; il est très-soluble dans l'eau, dans l'alcool aqueux et dans la glycérine. Il est assez hygrométrique, très-altérable durant l'évaporation de ses

dissolutions, susceptible de brunir sous l'influence des alcalis et de réduire le tartrate cupro-potassique. L'acétate de plomb ammoniacal ne le précipite pas en proportion sensible. Ce sucre fermente immédiatement au contact de la levûre de bière, avec production d'alcool et d'acide carbonique. Il était fort important de vérifier si ce sucre possède le pouvoir rotatoire, et de déterminer la valeur numérique de ce pouvoir. Le premier point a été vérifié avec soin et ne demeure pas douteux. Le glucose produit par la fermentation de la mannite jouit d'un pouvoir rotatoire. Quant au second point, la facilité avec laquelle ce sucre se colore et s'altère durant la concentration de ses dissolutions, a empêché de préciser le fait. On peut seulement affirmer que ce sucre est lévogyre, et qu'il paraît distinct des autres sucres par la valeur numérique de son pouvoir rotatoire. Pour établir complètement le caractère de cette nouvelle fermentation, il reste à déterminer quelle est la nature du sucre auquel elle donne naissance, et quelle influence le tissu testiculaire exerce sur sa formation.

Il n'est pas douteux que ce sucre n'emprunte ses éléments à la mannite et à la glycérine : ce fait résulte des déterminations de poids qui vont être indiquées. La proportion de matière qui se change en sucre varie beaucoup. Tantôt elle représente à peine quelques dix-millièmes du poids de la mannite ou de la glycérine employées, tantôt elle s'élève jusqu'au dixième du poids de ces mêmes matières ; la dernière proportion n'a pu être dépassée. Ces variations s'expliquent par deux causes principales : d'une part, le milieu au sein duquel la fermentation s'opère, change par le fait même de cette fermentation ; d'autre part, le sucre formé se détruit sous des influences presque identiques avec celles qui lui ont donné naissance. Durant les chaleurs de l'été, par exemple, on trouve souvent dans les liqueurs une certaine proportion d'alcool, et ce dernier résulte vraisemblablement de la destruction du sucre formé tout d'abord. Aussi le poids de la mannite et de la glycérine disparues est-il toujours supérieur au poids du sucre qui est retrouvé par l'analyse à la fin des expériences. Quelles que soient ces difficultés, la proportion du sucre formé dans les circonstances les plus favorables est assez forte pour que l'on soit obligé de le regarder comme produit aux dépens des éléments de la mannite et de la glycérine. Entre les nombreuses expériences faites pour éclaircir ce point, l'une des plus décisives est la suivante :

Le 18 décembre 1856, on a pesé 2 grammes de testicules frais de coq (représentant à l'état sec 0^{gr},280), 5 grammes de mannite et 50 grammes d'eau ; on a introduit le tout dans un flacon communiquant avec l'atmosphère à travers un tube rempli de coton cardé ; le flacon a été abandonné dans un laboratoire médiocrement chauffé. Le 12 avril 1859, on a mis fin à l'expérience. La liqueur renfermait 0^{gr},250 de sucre proprement dit. Les fragments de testicules avaient conservé leur forme et leur aspect microscopiques ; un examen très-attentif y fit découvrir quelques traces presque inappréciables de végétaux. Ces fragments, lavés et séchés,

pesaient 0^{gr},030 ; ils avaient donc perdu 0^{gr},050. Cette perte est d'ailleurs plus apparente que réelle, car les testicules frais renferment une certaine proportion de substances salines et autres, solubles dans l'eau ; de plus, une partie du tissu se désagrège durant l'expérience et devient également soluble sans se changer en sucre ; tous ces produits sont évalués ici comme perte, bien qu'on les retrouve en réalité à l'état soluble et en partie à l'état coagulable durant l'évaporation des liqueurs. Malgré ces complications, la proportion du sucre formé dans l'expérience qui précède, est telle qu'il doit être regardé comme résultant surtout de la transformation de la mannite et de la glycérine. On a pu confirmer cette conclusion par d'autres expériences dans lesquelles le tissu testiculaire a produit, sans diminuer notablement de poids, jusqu'à sept fois consécutives la transformation de la mannite en sucre.

Ces phénomènes tendent à assimiler l'influence du tissu testiculaire aux actions de contact proprement dites, interprétation confirmée par la permanence de la structure microscopique du tissu testiculaire.

Mais ce sont là des probabilités plutôt qu'une démonstration. En effet, les tissus animaux ne jouissent pas de cette invariabilité absolue de composition qui caractérise souvent les composés minéraux agissant par contact. En même temps que le tissu agit, il s'altère d'une manière continue et se décompose sans pourtant se putréfier. Les analyses qui en ont été faites dans le cours des expériences, prouvent que la proportion de carbone peut y diminuer de 54 jusqu'à 46 centièmes, tandis que l'hydrogène s'accroît de 7,3 à 8 centièmes et l'oxygène de 23 à 39 centièmes. D'après ces résultats, on ne peut décider avec toute rigueur si le tissu opère par action de contact, en raison de sa structure organique ou de sa constitution chimique, ou bien si le fait même de sa décomposition exerce quelque influence.

Enfin, le concours de l'air, nécessaire au succès de ces expériences, introduit une complication nouvelle, car il permet le développement d'êtres microscopiques animaux, et surtout végétaux. Ce développement n'a jamais pu être évité complètement ; mais il semble plus nuisible que favorable à la formation du sucre. Dans les expériences les plus heureuses, la production des êtres organisés était la plus faible possible ; ainsi dans celles dont on a cité plus haut les résultats numériques, leur présence ne s'est manifestée que par un examen très-minutieux.

Ces détails, que l'on a cherché à rendre aussi fidèles que possible, montrent combien sont complexes les phénomènes de fermentation, combien ils renferment d'éléments inconnus ou obscurs.

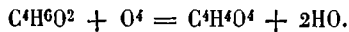
Les résultats précédents se distinguent par leur caractère synthétique des fermentations connues jusqu'à ce jour.

Au lieu de changer le sucre, la mannite et la glycérine en alcool, en acide lactique, en acide butyrique, tous composés plus simples et plus difficiles à décomposer, elles conduisent à transformer la mannite et la

glycérine, corps assez stables, et qui touchent à ceux que nous savons produire, en une substance d'un ordre de complication plus élevé et d'une stabilité moindre, c'est-à-dire en un sucre véritable analogue aux sucres qui se forment sous l'influence de la vie au sein des tissus des végétaux et des animaux. (M. BERTHELOT.)

FERMENTATION ACÉTIQUE.

La transformation du vin en vinaigre repose sur une oxydation lente, accomplie aux dépens de l'oxygène de l'air, et provoquée sous l'influence de corps azotés comparables aux ferments :



Nous avons vu précédemment (voy. ACIDE ACÉTIQUE, tome IV, page 177) que la substance la plus propre à transformer les liquides spiritueux en vinaigre est une matière azotée gélatineuse, la *mère de vinaigre* qui se dépose dans les tonneaux, et nous avons indiqué les meilleures conditions pour une prompte acétification. La mère de vinaigre est constituée par des végétaux cryptogamiques, et c'est dans cette substance que réside l'agent qui détermine l'oxydation.

La fermentation acétique s'écarte des autres parce qu'elle exige le concours chimique de l'air. Elle peut être regardée comme le type de la plupart des effets de pourriture lente compliqués d'oxydation et désignés sous le nom d'*érémacausies* (voy. page 6). Ces phénomènes ne sont, suivant M. Liebig, que des combustions lentes, parfaitement identiques dans leurs résultats avec les combustions qui s'opèrent à une température élevée, sous l'influence d'une quantité insuffisante d'oxygène. L'élément le plus combustible de la substance organique s'unit alors de préférence avec l'oxygène à une température où les autres éléments ne peuvent pas se combiner avec lui, et cette faculté de s'oxyder, de brûler, même à une température basse, agit dans ce cas comme une affinité plus ou moins énergique.

Dans la putréfaction, toutes les conditions sous lesquelles l'affinité du carbone pour l'oxygène se manifeste de préférence, se trouvent réunies : l'élasticité et la cohésion des produits ne portent aucune atteinte à son influence ; dans l'éremacausie, au contraire, tous les obstacles sont à surmonter.

La formation de l'acide carbonique dans l'éremacausie des substances végétales et animales riches en hydrogène est donc, comme dans la putréfaction et la fermentation, une conséquence de la destruction des éléments et du nouveau groupement de ceux-ci. L'hydrogène de ces substances est d'abord enlevé par l'oxygène, et le carbone et l'oxygène s'en séparent ensuite sous forme d'acide carbonique.

Dans la pûtréfaction du bois au fond des marais, le carbone et l'oxygène se séparent à l'état d'acide carbonique, et l'hydrogène sous la forme d'hydrogène carboné. Dans l'éremacausie du bois, c'est-à-dire dans sa pûtréfaction au contact de l'air (pourriture sèche), son hydrogène ne se combine pas avec le carbone, mais avec l'oxygène, pour lequel, à la température ordinaire, il a bien plus d'affinité.

M. Pasteur a reconnu récemment que les plantes cryptogamiques du genre *Mycoderma* possèdent la propriété remarquable de transformer les liquides alcooliques en acide acétique.

Les naturalistes, dit M. Pasteur, désignent sous le nom de *mycodermes* ces pellicules lisses ou ridées, vulgairement appelées *fleurs du vin*, *fleurs de la bière*, *fleurs de vinaigre*, etc., que l'on voit apparaître à la surface de tous les liquides fermentés.

Tout ce que l'on sait sur ces petites plantes se borne à de courtes descriptions de leurs formes.

L'une d'elles mérite une mention spéciale. On trouve quelquefois dans les vases qui renferment du vinaigre, sous l'aspect de membranes plus ou moins difficiles à déchirer, une matière gélatineuse que l'on a désignée depuis longtemps, dans le langage des fabriques, du nom caractéristique de *mère du vinaigre*.

Voici comment Berzelius s'exprime à ce sujet :

Le vinaigre, dit-il, conservé dans des vases où il est en contact avec de l'air, perd sa transparence; peu à peu il s'y rassemble une masse gélatineuse, cohérente, qui paraît glissante et gonflée quand on la touche, et d'où l'on ne peut point retirer par la pression le liquide qu'elle contient.

Cette masse a reçu le nom de *mère de vinaigre*, parce que l'on a cru à tort qu'elle était susceptible de déterminer la fermentation acide; à l'état de pureté; elle est dépourvue de cette propriété; qu'elle doit uniquement à l'acide acétique qui se trouve renfermé dans ses pores.

Diverses pratiques des vinaigreries s'accordent complètement avec l'opinion de Berzelius.

Un fait remarquable, découvert en 1823 par Edmond Davy, a exercé une grande influence sur la théorie autant que sur les procédés de fabrication industrielle de l'acide acétique. Le noir de platine, arrosé avec de l'alcool étendu d'eau, s'échauffe et donne naissance à de l'acide acétique.

Ce fait est devenu l'occasion d'un nouveau procédé d'acétification. On fait écouler des liquides alcooliques sur des copeaux de hêtre entassés dans des tonneaux où l'air peut circuler librement. Les copeaux, dit-on, font l'office du noir de platine. Ils constituent un corps poreux qui condense l'oxygène de l'air.

En résumé, rien de plus obscur, rien de plus mystérieux, que cette ancienne fabrication du vinaigre, entièrement livrée à l'empirisme et à la routine.

Dans des recherches poursuivies depuis plusieurs années sur les fermentations, divers indices avaient porté à penser que les mycodermes pourraient bien n'être pas étrangers à la formation de l'acide acétique. Ces indices se multipliant et s'accusant de plus en plus, tous les efforts devaient être appliqués à les suivre par des expériences directes.

Des diverses espèces mycodermiques, l'une des plus faciles à cultiver, est sans contredit la fleur du vin, le *Mycoderma vini* ou *cerevisiæ*. C'est par elle que furent commencées les études. Leurs premiers résultats furent directement contraires à ce que l'on en attendait. En faisant développer la fleur du vin sur divers liquides alcooliques au contact de l'air, on n'obtenait pas du tout d'acide acétique. Bien plus, en introduisant directement dans le liquide une certaine proportion de cet acide, il disparaissait peu à peu. Il en était de même de l'alcool. Néanmoins ces résultats n'étaient pas constants.

Mais, ce qu'il est essentiel de remarquer, tous ces faits étaient subordonnés à la présence et à la vie du mycoderme.

Avant de revenir à ces complications apparentes, considérons auparavant, non plus la fleur du vin, mais la fleur du vinaigre, le *Mycoderma aceti*.

En cultivant cette nouvelle espèce, pure et sans mélange, à la surface de liquides alcooliques divers, on reconnaît que le sens général des phénomènes est constant. L'alcool s'acétifie toujours, avec formation intermédiaire de petites quantités d'aldéhyde. Quant à la corrélation entre la manifestation des phénomènes chimiques et la présence de la plante, elle est aussi rigoureuse que dans le premier cas.

Cela posé, répétons les essais précédents relatifs à nos deux mycodermes, dans des vases clos où nous pourrions enfermer, outre le liquide et la semence de la plante en expérience, un volume d'air déterminé, et de telle sorte que l'on puisse à chaque instant joindre à l'analyse du liquide l'analyse de l'atmosphère du vase. L'intelligence des phénomènes se montre alors dans toute sa simplicité. On reconnaît, en effet, que le mycoderme du vinaigre prend l'oxygène de l'air et le fixe sur l'alcool pour en faire de l'acide acétique; que le mycoderme du vin prend également l'oxygène de l'air et le fixe également sur l'alcool, mais pour en faire de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique; et de plus, que si l'on supprime l'alcool et que l'on fasse développer le mycoderme du vinaigre sur un liquide acétique, l'acide est transformé en eau et en acide carbonique. Avec le mycoderme du vin, l'effet est encore le même, bien qu'il puisse y avoir de l'alcool en dissolution dans le liquide.

Conséquemment, si nous remarquons que l'aldéhyde n'est autre chose que de l'alcool moins de l'hydrogène, que l'acide acétique est de l'alcool qui a subi une combustion plus avancée, et qu'enfin l'alcool et l'acide acétique, lorsqu'ils éprouvent une combustion complète, se transforment en eau et en acide carbonique, nous déduirons logiquement de ce qui précède que la fleur du vin se comporte exactement comme la fleur du

vinaigre, et qu'il y a seulement pour elle des circonstances où sa propriété s'exalte, c'est-à-dire que la plante, au lieu de prendre à l'air 2 ou 4 molécules d'oxygène pour les fixer sur une molécule d'alcool et en faire de l'aldéhyde ou de l'acide acétique, s'empare de 8 ou de 12 molécules de ce gaz, et transforme complètement avec leur aide l'alcool et l'acide acétique en eau et en acide carbonique.

Tous ces faits s'accomplissent avec une grande puissance, avec un grand dégagement de chaleur et une rapidité qui étonnerait l'imagination la plus hardie.

La même plante qui provoque l'acétification de l'alcool, peut donc détruire l'acide acétique qu'elle a formé. Le fabricant qui le premier a appelé mère de vinaigre la fleur de vinaigre, a donc été guidé par un instinct sûr. Berzelius, d'autre part, en refusant à la mère de vinaigre le pouvoir d'acétifier parce qu'elle détruisait l'acide acétique, avançait donc un fait vrai, dont l'interprétation seule était erronée.

La fleur du vinaigre ne détermine plus l'acétification, dès qu'elle est submergée. Il faut, pour qu'elle agisse, qu'elle recouvre la surface du liquide. Dans les vinaigreries, les dépôts des tonneaux que les fabricants appellent *mères*, n'ont aucune espèce d'action acétifiante. Tout se passe à la surface du liquide.

La démonstration expérimentale de ces faits peut être donnée de la manière suivante. On détermine l'acétification d'un liquide alcoolique à l'aide du mycoderme du vinaigre, de façon que le voile de la plante devienne assez résistant pour que toutes les parties en soient liées ensemble et difficiles à disjoindre. En même temps, on mesure jour par jour le progrès de l'acidité de la liqueur. Puis, à un instant donné, on submerge le voile au moyen de lourdes baguettes de verre qui l'obligent à tomber au fond du liquide. Aussitôt l'acétification s'arrête, et cela dure ainsi deux, trois, quatre, cinq, six jours et plus. Et, dès qu'un voile nouveau reparait, l'analyse continuée du liquide accuse immédiatement la reprise de la formation de l'acide acétique.

Ce résultat prouve que la plante n'agit pas par un principe qu'elle sécréterait pour le répandre dans le liquide. Il montre en outre que la cause du phénomène chimique qui accompagne la vie de la plante, réside dans un état physique propre, analogue à celui du noir de platine. Mais il est essentiel de remarquer que cet état physique de la plante est étroitement lié avec la vie de cette plante.

Nous donnerons une des preuves de cette assertion.

A la surface d'un liquide alcoolique renfermant essentiellement des phosphates et des matières albuminoïdes, on fait développer la fleur du vin jusqu'à ce que toute la surface du liquide en soit couverte. On constate jour par jour qu'il y a disparition de l'alcool et de l'acide acétique si l'on en a ajouté dans le liquide. Alors, avec un siphon, on enlève le liquide générateur de la plante, sans déchirer le voile de la mucorée, condition facile à remplir. Ensuite on substitue au premier liquide de

l'alcool pur étendu d'eau. Le mycoderme, difficilement mouillé à cause de ses principes gras, se soulève et recouvre la surface du nouveau liquide. La petite plante n'a plus alors pour aliments que les principes qu'elle peut trouver en elle-même. Or, l'expérience démontre que, dans ces circonstances anormales de maladie ou de mort relative, la plante, qui, un instant auparavant en pleine santé, opérait la combustion de l'alcool et de l'acide acétique, transforme maintenant pour une part l'alcool en acide acétique.

Cette expérience prouve que la plante malade exerce la même action que la plante bien portante, mais avec moins d'énergie.

Arrivons maintenant au procédé d'acétification par les copeaux de hêtre. Tous les auteurs sont d'accord sur l'explication théorique de ce mode de fabrication. Les copeaux, dit-on, agissent comme corps poreux, à la façon du noir de platine. Cette opinion est tout à fait erronée : les copeaux n'ont aucune action par eux-mêmes, et ils ne font que servir de support au développement de l'un des mycodermes, particulièrement du *Mycoderma aceti*. En effet, faisons écouler sur des copeaux ou le long d'une corde de l'alcool étendu d'eau. Les gouttes qui tombent à l'extrémité de la corde ne renferment pas la plus petite quantité d'acide acétique. Mais répétons cet essai en trempant la corde, au début de l'expérience, dans un liquide à la surface duquel se trouve une pellicule mycodermique qui reste en partie sur la corde lorsqu'on la retire du liquide : l'alcool que l'on fait ensuite écouler lentement le long de cette corde au contact de l'air, se charge d'acide acétique.

Si les mycodermes avaient seulement la propriété d'être des agents de combustion pour l'alcool et l'acide acétique, leur rôle serait déjà bien digne de fixer l'attention. Mais cette propriété présente une généralité d'action qui ouvre un champ nouveau d'études à la physiologie et à la chimie organique. En effet, les mycodermes peuvent porter l'action comburante de l'oxygène de l'air sur une foule de matières organiques, les sucres, les acides organiques, divers alcools, les matières albuminoïdes, en donnant lieu, dans certains cas, à des intermédiaires particuliers.

La propriété dont il s'agit, se retrouve, du reste, à des degrés variables dans les mucédinées, et, tout porte à le croire, dans les plus petits des infusoires. On peut, par le développement d'une mucédinée, transformer en eau et en acide carbonique des quantités relativement considérables de sucre sans qu'il reste dans la liqueur la plus faible proportion de cette substance.

Si les êtres microscopiques disparaissaient de notre globe, la surface de la terre serait encombrée de matière organique morte et de cadavres de tout genre (animaux et végétaux). Ce sont eux principalement qui donnent à l'oxygène ses propriétés comburantes. Sans eux, la vie deviendrait impossible, parce que l'œuvre de la mort serait incomplète.

Après la mort, la vie reparait sous une autre forme et avec des pro-

priétés nouvelles. Les germes, partout répandus, des êtres microscopiques, commencent leur évolution, et, avec leur aide, l'oxygène se fixe en masses énormes sur les substances organiques que ces êtres ont envahies, et en opère la combustion complète.

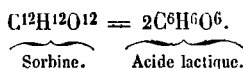
Nous venons d'apprendre qu'il existe des cellules organisées qui ont la propriété de transporter l'oxygène de l'air sur toutes les matières organiques, les brûlant complètement avec un grand dégagement de chaleur, ou les arrêtant à des termes de composition variables. Nous avons ainsi une image fidèle de la respiration et de la combustion qui en est la suite, sous l'action de ces globules organisés que le sang apporte sans cesse dans les cellules pulmonaires, où ils viennent chercher l'oxygène de l'air pour le répandre ensuite dans toutes les parties du corps afin d'y brûler à des degrés divers les principes de l'économie.

FERMENTATION LACTIQUE.

Nous avons déjà vu en étudiant l'acide lactique (tome IV, page 352), que la plupart des substances organiques azotées, telles que la fibrine, l'albumine, la caséine, qui sont abandonnées à l'air pendant quelque temps, se transforment en ferments lactiques, et acquièrent la propriété de changer en acide lactique les matières neutres, comme le sucre, la gomme, l'amidon, le sucre de lait, etc. (MM. BOUTRON et FREMY.)

Il peut exister trois relations distinctes entre l'acide lactique et les produits fermentescibles qui concourent à sa formation.

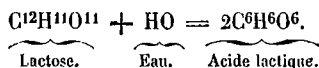
L'acide lactique peut dériver de la transformation directe d'un glucose ou de la sorbine :



La relation représentée par cette équation exprime une transformation isomérique. Cette relation n'exprime des poids absolus que dans certains cas; en général, elle répond seulement à la métamorphose d'une portion des glucoses, le reste se changeant en alcool, en acide butyrique, etc. Une telle multiplicité dans les phénomènes peut être attribuée à la coexistence de plusieurs fermentations.

(M. BERTHELOT.)

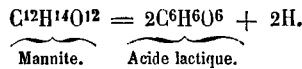
Le sucre de lait et le sucre de canne s'assimilent les éléments de l'eau pour se transformer en acide lactique :



Les remarques faites pour le dédoublement précédent peuvent être

appliquées à cette relation, si on la considère au point de vue pondéral.

Les matières sucrées qui renferment un excès d'hydrogène, telles que la mannite et la dulcite, le perdent en devenant de l'acide lactique :



Dans ce dernier cas, le changement n'a jamais lieu en poids, parce qu'il se forme toujours de l'alcool et divers autres produits.

M. Pasteur admet l'existence d'un ferment particulier, une *levûre lactique*, toujours présente quand le sucre devient acide lactique; il pense que si toute matière azotée peut transformer le sucre en acide lactique, c'est qu'elle est un aliment convenable pour le développement de ce ferment.

Si l'on examine avec attention une fermentation lactique ordinaire, on peut reconnaître, dans certains cas, dit M. Pasteur, au-dessus du dépôt de la craie et de la matière azotée, des taches d'une substance grise formant quelquefois zone à la surface du dépôt. Cette matière se trouve d'autres fois collée aux parties supérieures du vase, où elle a été emportée par le mouvement gazeux. Son examen au microscope ne permet guère, lorsqu'on n'est pas prévenu, de la distinguer du caséum, du gluten désagrégé, etc., de telle sorte que rien n'indique que ce soit une matière spéciale, ni qu'elle ait pris naissance pendant la fermentation. Son poids apparent est toujours très-faible, comparé à celui de la matière azotée primitivement nécessaire à l'accomplissement du phénomène. Enfin, elle est très-souvent tellement mélangée à la masse de caséum et de craie, qu'il n'y aurait pas lieu de croire à son existence. Elle joue néanmoins le principal rôle. Pour la préparer à l'état de pureté, on extrait de la levûre de bière sa partie soluble, en la maintenant quelque temps à la température de l'eau bouillante avec quinze à vingt fois son poids d'eau. La liqueur, solution complexe de matière albuminoïde minérale, est filtrée avec soin. On y fait dissoudre environ 50 à 100 grammes de sucre par litre, on ajoute de la craie, et l'on sème une trace de la matière grise, décrite plus haut, extraite d'une bonne fermentation lactique ordinaire, puis on porte à l'étuve à 30° ou 35°. Il est bon également de faire passer un courant d'acide carbonique pour chasser l'air du flacon, auquel on adapte un tube courbé plongeant dans l'eau. Dès le lendemain, une fermentation vive et régulière se manifeste. Le liquide, très-limpide à l'origine, se trouble; la craie disparaît peu à peu, en même temps qu'un dépôt s'effectue et augmente progressivement au fur et à mesure de la dissolution de la craie. Le gaz qui se dégage, est de l'acide carbonique pur ou un mélange en proportions variables d'acide carbonique et d'hydrogène. Lorsque la craie a disparu,

le liquide, évaporé du jour au lendemain, fournit une cristallisation abondante de lactate de chaux, et l'eau mère contient des quantités variables de butyrate de cette base. Si les proportions de craie et de chaux sont convenables, le lactate cristallise en masse volumineuse au sein même du liquide pendant le cours de l'opération. Quelquefois la liqueur prend une viscosité très-grande. En un mot, on a sous les yeux une fermentation lactique des mieux caractérisées.

Dans cette expérience, la décoction de levûre peut être remplacée par celle de toute matière plastique azotée, fraîche ou altérée selon les cas. Ce liquide limpide, tenant en dissolution une matière azotée, n'est qu'un aliment, et, à ce titre, son origine importe peu, pourvu que sa nature se prête au développement du corps organisé qui se produit, et se dépose successivement.

Les caractères de cette substance, dont la production est corrélatrice des phénomènes compris sous la dénomination de fermentation lactique, sont les suivants :

Prise en masse, elle ressemble tout à fait à de la levûre ordinaire égouttée ou pressée. Elle est un peu visqueuse, de couleur grise. Au microscope, elle est formée de petits globules ou d'articles très-courts, isolés ou en amas, constituant des flocons irréguliers ressemblant à ceux de certains précipités amorphes. Les globules, beaucoup plus petits que ceux de la levûre de bière, sont agités vivement, lorsqu'ils sont isolés, du mouvement brownien, c'est-à-dire du mouvement qu'affecte toujours la matière solide en suspension dans un liquide lorsqu'elle est amenée à un état suffisant de division. La levûre lactique, lavée à grande eau par décantation, puis délayée dans de l'eau sucrée pure, l'acidifie progressivement, mais avec une grande lenteur, parce que l'acidité gêne beaucoup son action sur le sucre. Si l'on fait intervenir la craie, qui maintient la neutralité du milieu, la transformation du sucre est sensiblement accélérée; en moins d'une heure, le dégagement du gaz est manifeste et la liqueur se charge de lactate et de butyrate de chaux en quantités variables. Lorsque, d'autre part, il existe une matière albuminoïde propre à la nourriture de la substance, la levûre lactique se développe et l'on en recueille des quantités qui n'ont de limites que dans le poids de sucre employé et le poids de matière albuminoïde. Elle peut être recueillie et transportée au loin sans perdre son énergie. Son activité n'est qu'affaiblie par la dessiccation ou par l'ébullition avec de l'eau. Enfin, il faut une très-petite quantité de cette levûre pour transformer un poids considérable de sucre. Ces fermentations doivent s'effectuer de préférence à l'abri de l'air, afin qu'elles ne soient pas gênées par des végétations ou des infusoires étrangers. On y retrouve tous les caractères de la levûre de bière, et ces substances ont probablement des organisations qui, dans une classification naturelle, doivent occuper deux genres voisins ou deux familles rapprochées.

Pour ce qui est de la rapidité et de la régularité de la fermentation

lactique dans les conditions indiquées par M. Pasteur, lorsque le ferment lactique se développe seul, elle est souvent plus rapide, à quantité de matière égale, que la fermentation alcoolique.

La fermentation lactique, telle qu'on la pratique ordinairement, est beaucoup plus longue; cela se conçoit très-bien. Le gluten, le caséum, la fibrine, les membranes, les tissus, etc., qui sont employés, renferment énormément de matière inutile. Ces substances ne deviennent le plus souvent un aliment pour le ferment lactique, qu'après s'être putréfiées, altérées au contact de végétations ou d'animalcules qui ont rendu leurs éléments solubles ou assimilables.

Un autre caractère permet de rapprocher le ferment lactique de la levûre de bière : si l'on sème, dans un liquide sucré albumineux, de la levûre de bière et non de la levûre lactique, c'est de la levûre de bière qui se développera, et avec elle la fermentation alcoolique. Bien qu'il n'y ait rien de changé aux conditions de l'opération, il ne faudrait pas conclure qu'il y aura une identité de composition chimique entre les deux levûres, pas plus que la composition chimique de deux végétaux n'est la même parce qu'ils ont vécu dans le même sol.

Enfin, il n'est pas nécessaire d'avoir déjà de la levûre lactique pour en préparer : elle prend naissance spontanément, avec autant de facilité que la levûre de bière, toutes les fois que les conditions sont favorables.

Si l'on dissout du sucre dans de l'eau de levûre limpide, et si l'on ajoute de la craie, la fermentation s'y établit dès le lendemain ou le surlendemain, et, comme le milieu est neutre, elle aura une tendance à être exclusivement lactique; on aura beau empêcher le contact de l'air; il suffira que le contact ait lieu, et, à moins de précautions toutes particulières, cela arrivera infailliblement. Cependant il est bien préférable de semer dans le liquide un peu de ferment lactique, parce que, dans le cas contraire, on s'expose à avoir le développement simultané de plusieurs fermentations et celui d'animalcules qui nuisent beaucoup à la netteté des résultats.

Toutes les fois qu'un liquide albumineux de nature convenable renferme un corps tel que le sucre, pouvant éprouver des transformations chimiques diverses et dépendantes de la nature de tel ou tel ferment, les germes de ces ferments tendent tous à se propager à la fois, et le plus ordinairement leur développement simultané se présente, à moins que l'un des ferments n'envahisse le terrain plus promptement que les autres. Or, cette dernière circonstance se présente précisément quand on suit cette méthode de l'ensemencement d'un être déjà formé et prêt à se reproduire. Si l'on ne sème aucun ferment dans un mélange d'eau sucrée, de matière albuminoïde et de craie, on a généralement plusieurs fermentations, parallèles avec leurs ferments respectifs, et des animalcules qui paraissent dévorer les petits globules de ces ferments.

L'addition préalable d'un ferment déterminé et pur favorise beaucoup

la production d'une fermentation unique et correspondante sans l'assurer dans tous les cas. On peut comparer ce qui se passe dans les fermentations à ce que nous offre un terrain dans lequel on ne place aucune semence. On le voit bientôt chargé de plantes et d'insectes divers qui se nuisent mutuellement.

La pureté d'un ferment, son homogénéité, son développement libre, à l'aide d'une nourriture très-bien appropriée à sa nature individuelle, constituent une des conditions essentielles des bonnes fermentations. Or, à cet égard, il faut savoir que les circonstances de neutralité, d'alcalinité, d'acidité ou de composition chimique des liquides, ont une grande part dans le développement prédominant de tels ou tels ferments, parce que leur vie ne s'accommode pas au même degré des divers états des milieux. Si l'on fait dissoudre, par exemple, du sucre dans de l'eau de levûre très-limpide sans ajouter de la craie et sans rien semer, on peut être assuré que, le surlendemain, la fermentation sera alcoolique, avec levûre déposée au fond du vase.

Dans des cas très-rares, le ferment développé sera le ferment lactique. Cela tient à ce que, dans ces conditions, la liqueur peut devenir acide, et que l'acidité paraît affaiblir et contrarier le ferment lactique plus que le ferment alcoolique. Si l'on rend, au contraire, le milieu neutre ou un peu alcalin, le ferment lactique aura une grande tendance à se montrer et à se multiplier. Ainsi, lorsqu'on ajoute à de l'eau sucrée et à de la levûre de bière de la magnésie dont la réaction est alcaline, il y a simultanément fermentation alcoolique et fermentation lactique avec précipitation de lactate de magnésie cristallisé ; et si l'on étudie le liquide au microscope, on voit une quantité considérable de petits globules de ferment lactique mêlés aux globules de levûre. Ces globules prennent naissance spontanément au sein du liquide albuminoïde fourni par la partie soluble de la levûre considéré comme ferment alcoolique. Un milieu légèrement alcalin convient donc très-bien au développement de la nouvelle levûre ; mais il est aussi éminemment favorable aux infusoires, qui, en dévorant les jeunes globules, ou tout au moins en leur enlevant la nourriture, mettent une entrave souvent insurmontable à ce genre de phénomènes.

M. Berthelot n'admet pas que la fermentation lactique soit la conséquence de la vie de la levûre lactique.

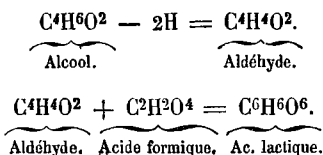
« Une telle explication, dit M. Berthelot, tend à assimiler la fermentation lactique à un acte physiologique ; mais elle est loin d'être démontrée. Peut-être pourrait-on contester l'opinion qui lui sert de prémisses ; car elle suppose préalablement que la levûre lactique est organisée, ce qui ne résulte point d'une manière certaine de son examen microscopique. Sans pousser le doute aussi loin, et même en admettant que la levûre lactique est réellement vivante, rien ne prouve que la fermentation soit sous la dépendance d'un phénomène vital. En effet, on peut envisager l'action de la levûre correspondante d'une manière toute diffé-

rente. En fait, cette levûre se développe en même temps que le ferment, aux dépens des matières azotées, et dans les mêmes conditions ; mais elle peut en être tout à fait distincte. Pour le concevoir, il suffit d'admettre que cet être organisé possède la propriété de sécréter le ferment lactique véritable. Ce dernier n'a pas encore été isolé ; on ignore s'il est soluble ou insoluble, mais, dans l'ordre d'idées dont il s'agit maintenant, il serait comparable à la pepsine et à la diastase. Une fois sécrété, il agirait indépendamment de tout acte physiologique ultérieur, et comme pourrait le faire dans d'autres réactions un acide ou une base organique formée par le même être vivant. On a raisonné jusqu'ici dans l'hypothèse qu'il existe un ferment particulier, présidant d'une manière nécessaire à toutes les formations d'acide lactique ; mais cette opinion ne saurait être établie d'une manière irréfragable. En effet, les conditions si multipliées dans lesquelles les fermentations lactiques peuvent se développer, augmentent le doute sur le caractère véritable des ferments qui les provoquent. On sait que toute matière azotée peut jouer le rôle de ferment lactique ; mais on ignore si, pour produire de tels effets, toute matière azotée doit passer nécessairement par la même structure que la levûre lactique proprement dite, ou bien si elle doit donner naissance au même principe défini qui constituerait le ferment spécifique, d'après les conjectures développées ci-dessus. S'il en était ainsi, on aurait établi un point fondamental, la formation artificielle d'un ferment spécifique, puisque ce principe pourrait être obtenu à volonté par deux voies : par le jeu des organes d'un être vivant et par les transformations artificielles des substances azotées. Enfin, il est nécessaire d'observer que ces dernières sont telles, qu'elles expliquent peut-être dans un grand nombre de cas la fermentation lactique sans recourir à l'hypothèse d'un ou de plusieurs ferments propres, soit naturels, soit artificiels. Il suffirait d'admettre que le mouvement de décomposition des matières azotées se communique aux matières sucrées et donne lieu à leur métamorphose chimique. Aucun phénomène ne se prête mieux à cette interprétation que les fermentations lactique et butyrique.

» En résumé, la discussion montre quelles sont notre ignorance et notre incertitude sur le caractère véritable des fermentations lactiques et sur celui des ferments multiples qui les provoquent. Ces points de doctrine réclament de nouvelles études, et surtout une analyse attentive et comparée de tous les faits et de toutes les conditions essentielles du problème.

» Ce qui rend particulièrement difficile toute explication de la fermentation lactique, ce n'est point seulement l'obscurité qui règne sur la nature des ferments, mais c'est aussi le peu de succès des tentatives destinées à changer les sucres en acide lactique par des méthodes directes et purement chimiques. Cependant il est utile de signaler à cet égard quelques relations qui établissent une filiation très-précise entre les produits de la fermentation lactique. En effet, on sait comment on peut former l'acide

actique avec l'alcool. Il suffit de changer l'alcool en aldéhyde, puis de combiner l'aldéhyde avec l'acide formique naissant :



» La dernière métamorphose peut être effectuée de façon à produire avec un poids donné de sucre autant d'acide lactique, par la voie chimique proprement dite, que l'on pourrait en obtenir par une fermentation directe. »

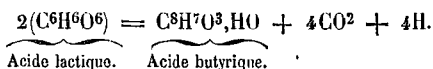
FERMENTATION BUTYRIQUE.

Les substances organiques neutres, telles que l'amidon, la dextrine, les sucres et les gommés, peuvent, sous l'influence des ferments, éprouver une nouvelle modification et produire l'acide volatil qui existe dans le beurre rance. On a donné à cette fermentation le nom de *fermentation butyrique*. (MM. PELOUZE et GELIS.)

La fermentation butyrique est toujours accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique et d'hydrogène ; elle peut être représentée par la formule suivante :



Pour la déterminer, il faut produire d'abord la fermentation lactique ; mais la fermentation lactique n'est ici qu'un phénomène transitoire ; elle ne représente pas l'état définitif des produits. Si l'on maintient les lactates en contact avec les ferments qui en ont déterminé la production, ils se transforment en grande partie en butyrates avec dégagement d'hydrogène et d'acide carbonique. Cette décomposition peut être représentée par l'équation suivante :



Pour opérer la fermentation butyrique, on introduit dans un flacon qui peut rester ouvert : 1° une dissolution de sucre de fécule marquant 8° à 10° au pèse-sirop de Baumé ; 2° une quantité de craie égale à la moitié du sucre employé ; on peut opérer à la fois sur 5 ou 6 kilogrammes de sucre ; 3° une quantité de caséum ou de gluten, représentant à l'état sec 8 à 10 pour 100 du poids du sucre employé dans la dissolution. Le caséum peut être employé sous forme de fromage de Brie, de Marolles, de

Géromé, etc. Le sucre se transforme d'abord en une substance visqueuse, puis en acide lactique, et ce n'est qu'en dernier lieu qu'il produit l'acide butyrique. Une fermentation exige six semaines à trois mois pour s'accomplir entièrement. Il reste alors dans la liqueur du butyrate de chaux mêlé à des traces d'acétate et de lactate. On délaye 1 kilogramme de ce mélange dans 3 ou 4 kilogrammes d'eau; on y ajoute 3 ou 400 grammes d'acide chlorhydrique : la liqueur est soumise à la distillation, et l'on recueille environ 1 kilogramme d'un liquide, qui est un mélange d'eau, d'acide butyrique et d'une petite quantité d'acide chlorhydrique et d'acide acétique.

Ce liquide est mis en contact avec du chlorure de calcium, qui détermine la séparation de l'acide butyrique sous la forme d'un liquide fluide qui vient nager à la surface; on enlève ce liquide avec une pipette; on le distille de nouveau; les premières parties distillées sont très-aqueuses; mais lorsque la température est arrivée à 164°, le liquide qui passe, est de l'acide butyrique presque pur, qui peut être purifié par une dernière distillation. (MM. PELOUZE et GELIS.)

L'acide butyrique se produit encore dans des conditions analogues aux dépens des citrates, des mucates, de malates, etc.

La relation précise qui peut exister entre l'acide butyrique et les ferments azotés spéciaux qui provoquent sa formation, et les métamorphoses de ces ferments, sont des questions qui n'ont pas encore été suffisamment déterminées.

Dans tous les cas connus, la formation de l'acide butyrique est accompagnée par celle des divers acides homologues, tels que l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, l'acide valérique, $C^{10}H^{10}O^4$, et parfois l'acide propionique, $C^6H^6O^4$. La proportion de ces produits secondaires varie suivant les conditions; mais on ignore si elle peut être évitée complètement de manière à obtenir uniquement de l'acide butyrique. On ne sait pas davantage si les acides valérique, propionique, acétique, etc., pourraient être obtenus isolément au moyen des sucres, en vertu de fermentations spéciales. En effet, la fermentation butyrique offre presque toujours une complexité singulière. Elle donne naissance à plusieurs corps, produits simultanés de l'action d'une même cause, ou peut-être dérivés coexistants de l'action de plusieurs ferments agissant à la fois. Cette complexité dans les effets est telle, que les phénomènes dont il s'agit, ne peuvent plus être, si ce n'est exceptionnellement, représentés par des équations simples. On n'y réussit pas, même en se bornant à regarder ces équations comme approximatives, ainsi qu'on a pu le faire plus haut pour la fermentation alcoolique produite par la levûre de bière.

Pour achever d'éclaircir l'étude de la fermentation butyrique, on doit se demander, comme on l'a déjà fait pour les autres fermentations, si les produits qu'elle fournit, peuvent être formés par voie chimique, au moyen des mêmes principes fermentescibles. L'expérience répond à cette question et prouve qu'il en est ainsi dans plusieurs circonstances. En effet,

les sucres, et probablement aussi les autres substances aptes à fournir par fermentation les acides $C^{2n}H^{2n}O^4$, sont aptes à produire les mêmes acides, lorsqu'on les traite par la chaux sodée à une haute température. Mais la proportion des acides formés aux dépens des sucres par les méthodes chimiques ordinaires est bien plus faible que celle qui résulte de la fermentation butyrique, et l'on ne pourrait pas produire les mêmes effets en se bornant à recourir aux agents de contact.

Il resté à envisager la fermentation butyrique au point de vue synthétique, c'est-à-dire en tant que propre à transformer les principes organiques en des principes nouveaux, plus compliqués que leurs générateurs. Sous ce rapport, il est utile de signaler les résultats suivants, bien qu'ils soient encore aussi vagues et aussi imparfaits que les faits du même ordre indiqués à l'occasion des fermentations alcooliques.

La formation des acides $C^{2n}H^{2n}O^4$ les moins carburés, aux dépens des sucres, permet d'espérer celle des acides plus compliqués, et même celle des acides gras et proprement dits.

Le changement de l'acide lactique $C^6H^6O^6$ en acide butyrique $C^8H^8O^4$, offre avec plus de certitude encore les caractères d'une métamorphose synthétique. En effet, l'acide lactique a pu être formé au moyen de l'aldéhyde, c'est-à-dire d'un dérivé de l'alcool, $C^4H^6O^2$; on peut donc transformer ce dernier en acide butyrique, $C^8H^8O^4$, par l'intermédiaire d'une fermentation. Quelque légitime que paraisse cette conclusion, il serait cependant utile de la contrôler en transformant en acide butyrique de l'acide lactique obtenu expérimentalement au moyen de l'alcool.

(M. BERTHELOT.)

Dans ces derniers temps, M. Pasteur a reconnu que la fermentation butyrique était due à des infusoires qui constituent un ferment butyrique propre.

Ce sont de petites baguettes cylindriques, arrondies à leurs extrémités, ordinairement droites, isolées ou réunies par chaînes de deux, de trois, de quatre articles, et quelquefois même davantage. Leur largeur est de $0^{mm},002$ en moyenne. La longueur des articles isolés varie de $0^{mm},002$ jusqu'à $0^{mm},015$ ou $0^{mm},02$. Ces infusoires s'avancent en glissant. Pendant ce mouvement, leur corps reste rigide ou éprouve de légères ondulations. Ils pirouettent, se balancent ou font trembler vivement la partie antérieure et postérieure de leur corps. Les ondulations de leurs mouvements deviennent très-évidentes dès que leur longueur atteint $0^{mm},015$. Souvent ils sont recourbés à l'une de leurs extrémités, quelquefois à toutes deux. Cette particularité est rare au commencement de leur vie. Ils se reproduisent par fission. C'est évidemment à ce mode de génération qu'est due la disposition en chaîne d'articles qu'affecte le corps de quelques-uns. L'article qui en traîne d'autres après lui, s'agit quelquefois vivement pour s'en détacher.

Bien que les corps de ces *Vibrions* aient une apparence cylindrique, on les dirait souvent formés d'une suite de grains ou d'articles très-

courts à peine ébauchés. Ce sont sans nul doute les premiers rudiments de ces premiers animaux.

On peut semer ces infusoires comme on sèmerait de la levûre de bière. Ils se multiplient si le milieu est approprié à leur nourriture ; mais ce qui est bien essentiel à remarquer, on peut les semer dans un liquide ne renfermant que du sucre, de l'ammoniaque et des phosphates, c'est-à-dire des substances cristallisables et pour ainsi dire toutes minérales, et ils se reproduisent corrélativement à la fermentation butyrique qui apparaît d'une manière très-manifeste. Le poids qui s'en forme, est notable, bien que toujours minime, comparé à la quantité totale d'acide butyrique produit, comme cela se passe pour tous les ferments. L'existence d'infusoires possédant le caractère des ferments est déjà un fait très-digne d'attention ; mais une particularité singulière qui l'accompagne, c'est que ces animalcules infusoires vivent et se multiplient à l'infini, sans qu'il soit nécessaire de leur fournir la plus petite quantité d'air ou d'oxygène libre.

Non-seulement ces infusoires vivent sans air, mais l'air les tue. Si l'on fait passer dans la liqueur où ils se multiplient un courant d'acide carbonique pur pendant un temps quelconque, leur vie et leur reproduction n'en sont nullement affectées. Si au contraire, dans des conditions exactement pareilles, on substitue au courant d'acide carbonique un courant d'air atmosphérique, pendant une ou deux heures seulement, tous périssent, et la fermentation butyrique liée à leur existence est aussitôt arrêtée. On arrive donc à cette double proposition :

1° Le ferment butyrique est un infusoire.

2° Cet infusoire vit sans gaz oxygène libre.

C'est le premier exemple de ferments animaux, et aussi d'animaux vivant sans gaz oxygène libre. (M. PASTEUR.)

FERMENTATION VISQUEUSE.

Lorsqu'on met du sucre en contact avec du ferment altéré par l'ébullition, on le transforme en matière mucilagineuse, amorphe, insoluble dans l'alcool, précipitable par le sous-acétate de plomb. Cette substance diffère des gommés en ce qu'elle ne donne pas d'acide mucique quand on la traite par l'acide azotique ; elle est isomérique avec la dextrine $C^{12}H^{10}O^{10}$; le tannin précipite le ferment qui détermine la fermentation visqueuse et s'oppose par conséquent à cette espèce de fermentation.

Les vins blancs peuvent éprouver, dans quelques cas, une sorte de fermentation visqueuse et *se graissent*. Cet accident ne se présente jamais pour les vins rouges qu'on a laissés un certain temps en contact avec une rafle astringente contenant assez de tannin pour précipiter le ferment. M. François a employé avec succès des dissolutions de tannin pour empêcher le graissage des vins blancs. M. Favre a examiné les circonstances qui déterminent la fermentation visqueuse. Il a reconnu que les grains

de céréales contiennent une substance soluble dans l'eau, incoagulable par la chaleur, qui doit être considérée comme un ferment visqueux. L'eau de farine et l'eau de riz transforment en deux jours, d'une manière continue, le sucre en corps visqueux ; cette fermentation s'opère même à l'abri de l'air et ne dégage pas d'hydrogène.

La fermentation visqueuse est parfois accompagnée d'un dégagement de gaz et par la formation d'un principe plus hydrogéné que le glucose : la mannite, $C^{12}H^{14}O^{12}$. Cette fermentation paraît due à l'action de l'hydrogène naissant sur les sucres ; elle se développe parfois dans les jus d'oignons, de carottes, de betteraves, de céleri, etc., lesquels renferment à la fois des sucres et des matières azotées. Elle précède ou accompagne la fermentation lactique, mais les conditions précises de son accomplissement au moyen des sucres n'ont point été définies jusqu'ici ; M. Berthelot range la fermentation visqueuse dans la classe des *fermentations par déshydratation*, et désigne sous celui de *fermentation mannitique des sucres* la fermentation visqueuse avec production de mannite.

M. Pasteur est parvenu à isoler le ferment végétal produisant la fermentation visqueuse ; ce ferment est constitué par des globules réunis en chapelet. Le diamètre de ces globules varie de $0^{mm},0012$ à $0^{mm},0014$. Lorsqu'on les sème dans un liquide sucré et contenant de l'albumine en dissolution, on obtient toujours la fermentation visqueuse. 100 parties de sucre fournissent approximativement 51,09 de mannite et 45,5 de matière visqueuse, de plus, il se dégage de l'acide carbonique. Ce sont les rapports sensiblement constatés par l'expérience, lorsqu'on opère exclusivement avec le ferment constitué par les petits globules en chapelets. Lorsque les proportions de matière visqueuse sont supérieures à celles de la mannite, on s'aperçoit qu'il y a dans le liquide des globules plus gros et d'une nature différente. Il serait possible que ce second ferment transformât le sucre en matière visqueuse seulement, sans qu'il y eût alors formation de mannite ; mais M. Pasteur n'est pas encore parvenu à isoler ce second ferment.

FERMENTATION DE L'ACIDE TARTRIQUE.

On sait depuis longtemps que le tartrate de chaux brut, encore mêlé à des matières organiques, et abandonné sous l'eau, peut fermenter. M. Nœllner a étudié les produits de cette fermentation et y a reconnu l'existence d'un acide qu'il a cru nouveau, dont M. Nicklès a donné la composition exacte, et que MM. Dumas, Malagutti et Leblanc ont trouvé identique avec l'acide métacétonique que M. Gottlieb avait obtenu en faisant agir la potasse sur le sucre.

M. Pasteur, en étudiant la fermentation du tartrate d'ammoniaque, a constaté des particularités fort curieuses que nous ferons connaître.

Le tartrate d'ammoniaque pur est dissous dans de l'eau distillée, à laquelle on ajoute une matière albuminoïde azotée soluble dans l'eau, l'ex-

trait d'un jus de plante, d'une humeur quelconque de l'économie animale ou la partie soluble de la levûre de bière ordinaire. Il suffit que la solution tartrique en renferme 2 à 3 millièmes de son poids total. La liqueur, parfaitement limpide, est placée très-chaude dans un flacon qu'elle remplit jusqu'au col, et lorsque sa température est descendue à 30° environ, on ajoute quelques centimètres cubes du liquide trouble d'une bonne fermentation de tartrate en activité depuis quelques jours, et provoquée, si l'on veut, à la manière ordinaire. La quantité de matière solide qui est semée ainsi, est tout à fait impondérable. Elle a pourtant une très-grande influence. Si les conditions de température et de neutralité ou d'alcalinité légère du milieu sont bien observées, tout le liquide sera troublé en quelques heures et la fermentation s'annoncera dès le lendemain par un dégagement gazeux. Cette fermentation présente quelques caractères spéciaux que nous indiquerons ici.

Le trouble de la liqueur et le dégagement de gaz augmentent peu à peu, et l'on voit un dépôt se former progressivement au fond du vase. Ce dépôt est excessivement minime par rapport au poids du tartrate. Comme dans toutes les fermentations, le dégagement gazeux diminue après avoir atteint un maximum. Il est d'ailleurs très-facile de suivre, par l'examen optique de la liqueur, la transformation graduelle de l'acide tartrique en produits inactifs sur la lumière polarisée. La matière qui se dépose pendant la fermentation, se montre au microscope formée de petites tiges ou de granulations d'un très-petit diamètre, réunies en amas, en lambeaux irréguliers, et comme soudées par une substance glutineuse. Mais un examen plus attentif montre que cette réunion des granules est due probablement à un enchevêtrement de petits filaments constitués par les granulations disposées comme des grains de chapelet. Le diamètre des petites granulations ou globules est sensiblement le même que dans la levûre lactique, et l'aspect général de ces deux productions au microscope offre de grandes analogies. Le dépôt dont il est ici question, lavé à grande eau et placé dans une dissolution de tartrate d'ammoniaque dans l'eau pure, en détermine la fermentation. Après quelques heures de contact, on peut prouver qu'il y a du tartrate transformé, c'est-à-dire que la fermentation est à peu près immédiate.

Nous avons décrit précédemment la constitution singulière de l'acide racémique. On sait qu'il est formé par la combinaison d'une molécule d'acide tartrique droit, qui est l'acide tartrique ordinaire, et d'une molécule d'acide tartrique gauche, qui ne diffèrent entre eux que par l'impossibilité de superposer leurs formes, d'ailleurs identiques, et par le pouvoir rotatoire qui s'exerce à droite dans le premier, à gauche dans le second, exactement de la même quantité en valeur absolue. Il y a, de plus, entre les propriétés chimiques de ces deux acides, une identité telle, qu'il est matériellement impossible de les distinguer, à moins toutefois qu'on ne les mette en présence de substances actives sur la lumière polarisée, car alors toutes leurs propriétés diffèrent essentiellement.

Il y avait donc un intérêt très-grand à rechercher si l'acide racémique éprouverait la même fermentation que l'acide tartrique droit, en d'autres termes, si la levûre que nous avons décrite plus haut, transformerait l'acide tartrique gauche aussi facilement et de la même façon que l'acide tartrique droit. Le racémate d'ammoniaque fut mis en fermentation de la manière indiquée pour le tartrate droit. La fermentation se déclara avec la même facilité, les mêmes caractères et le dépôt de la même levûre. Mais en étudiant la marche du phénomène à l'aide de l'appareil de polarisation, on voit que les choses se passent tout autrement. Après quelques jours de fermentation, le liquide primitivement inactif possède un pouvoir rotatoire lévogyre, sensible, et ce pouvoir augmente progressivement à mesure que la fermentation se continue, de manière à atteindre un maximum. La fermentation est alors suspendue. Il n'y a plus trace d'acide droit dans la liqueur, qui, évaporée et mêlée à son volume d'alcool, donne immédiatement une abondante cristallisation de tartrate gauche d'ammoniaque.

Nous avons donc ici un excellent moyen de préparer l'acide tartrique gauche. Mais tout l'intérêt du fait qui précède, paraît, d'après M. Pasteur, se rattacher au rôle physiologique de la fermentation, qui se présente dans ces expériences comme un phénomène vital. En effet, on voit ici le caractère de dissymétrie moléculaire propre à l'arrangement moléculaire de l'acide tartrique gauche, qui est la cause unique, exclusive, de la non-fermentation de cet acide dans les conditions où l'acide inverse est détruit.

La cause intime de la différence qui existe entre la fermentation des deux acides tartriques, doit, suivant M. Pasteur, être attribuée au pouvoir rotatoire des matières qui entrent dans la constitution de la levûre. On comprend que si la levûre est naturellement constituée par des matières dissymétriques, elle ne s'accommodera pas à un degré égal d'un aliment qui lui-même sera dissymétrique dans le même sens ou en sens inverse, à peu près comme on voit le tartrate droit de quinine différer essentiellement du tartrate gauche de cette base qui est active, tandis que les tartrates droit et gauche de potasse ou de toute autre base inactive sont chimiquement identiques.

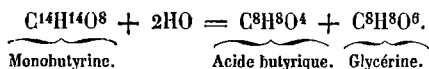
FERMENTATIONS DES CORPS GRAS NEUTRES.

Les fermentations des corps gras neutres viennent se placer dans le groupe que M. Berthelot a désigné sous le nom de *fermentation par dédoublement*.

Le dédoublement des corps gras neutres produit sous l'influence du suc pancréatique a été spécialement étudié.

En mélangeant le suc pancréatique avec un corps gras neutre naturel, tel que la butyrine, l'oléine, la stéarine, etc., on voit d'abord celui-ci entrer en émulsion. Si l'on maintient le mélange à une température com-

prise entre 30° à 40°, le corps gras neutre s'acidifie peu à peu et se résout lentement, dans l'espace d'un ou deux jours, en acide gras libre et en glycérine. La butyrine fournit ainsi de l'acide butyrique; la stéarine et l'oléine fournissent des acides stéarique et oléique. Les corps gras neutres, formés par les acides volatils, par l'acide butyrique notamment, s'acidifient plus aisément que les autres :



Peut-être ces phénomènes jouent-ils un certain rôle dans la digestion.

(M. CL. BERNARD.)

Non-seulement les corps gras naturels se dédoublent sous l'influence du suc pancréatique, mais il en est de même des corps gras artificiels, de la monobutyryne en particulier.

L'activité du suc pancréatique réside dans un ferment spécifique, la *pancréatine*.

Pour isoler ce ferment, il suffit de précipiter le suc pancréatique par l'alcool : le précipité renferme la pancréatine. Cette substance peut être redissoute, précipitée de nouveau, et purifiée ainsi de façon à acquérir quelques-uns des caractères d'un principe immédiat proprement dit. C'est une matière azotée, analogue à l'albumine soluble dans l'eau et coagulable par la chaleur. La coagulation lui enlève son activité, et celle-ci disparaît également avec une grande facilité sous l'influence d'un commencement d'altération spontanée. Il est essentiel de remarquer que la pancréatine ne présente aucune structure organisée, puisqu'elle agit à l'état de dissolution et qu'elle peut être rendue tour à tour soluble et insoluble sans perdre son activité.

Si l'on étudie de plus près sa manière d'agir, on reconnaît qu'il faut un poids défini de pancréatine pour déterminer le dédoublement d'une quantité déterminée de corps gras neutre. De plus, l'activité de la pancréatine s'épuise par le seul fait de son exercice. Mais on n'a encore observé avec précision, ni la relation entre le poids de la pancréatine et celui du corps gras neutre qu'elle peut dédoubler, ni les transformations chimiques qu'elle éprouve en exerçant son action.

Un ferment analogue ou identique avec la pancréatine paraît exister dans les graines oléagineuses. Pour constater ce fait, il suffit de broyer ces graines de façon à mettre en rapport le corps gras et le ferment, jusque-là contenus dans des cellules distinctes. On abandonne la masse à elle-même sous l'influence d'une douce chaleur; il s'y établit bientôt une fermentation qui dédouble les huiles neutres contenues dans ces graines en acides gras et en glycérine.

Ces effets sont analogues à ceux que produit la pancréatine; mais le ferment, renfermé dans les semences oléagineuses, n'a pas encore été isolé et étudié d'une manière spéciale.

D'autres matières azotées peuvent également effectuer le dédoublement des corps gras. Quoique leur action soit moins énergique que celle des ferments précédents, elle est cependant caractérisée par le dédoublement de l'huile de palme, par le ranciment des graisses et par celui du beurre. Ce dernier est dû particulièrement au dégagement d'acide butyrique, plus odorant que la butyrine primitive. Dans tous les cas, les effets produits sont accélérés par la présence de petites quantités de matières azotées, agissant avec le concours de l'eau nécessaire à la réaction.

On peut signaler encore au même point de vue la fermentation du gras de cadavre, dernier résidu que fournissent les débris animaux, toutes les fois qu'ils sont placés dans certaines conditions. Cette substance est constituée surtout par des acides gras libres, et paraît tirer son origine d'un dédoublement des corps gras neutres primitivement contenus dans l'économie. Certains produits de ce dédoublement subsistent plus longtemps que les autres matières animales, en raison de la résistance marquée des acides gras à toute décomposition ultérieure.

Le rôle du ferment dans tous ces phénomènes est plus obscur que dans les premiers, car on ne sait ni quelles transformations il éprouve, ni s'il passe nécessairement, en devenant actif, par un état comparable à celui de la pancréatine.

(M. BERTHELOT.)

FERMENTATION DES ÉTHERS.

Jusqu'à présent l'éther acétique a seul été soumis à l'action d'un ferment, le suc pancréatique, qui lui fait éprouver un commencement de dédoublement. Il est probable que tous les éthers composés pourront éprouver la même réaction. On doit peut-être attribuer à une cause du même ordre la destruction des odeurs propres des plantes sous l'influence de la fermentation, toutes les fois que ces odeurs sont dues à l'existence d'un éther composé.

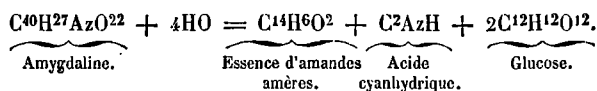
(M. BERTHELOT.)

FERMENTATION AMYGDALIQUE.

Les amandes amères ne renferment point l'essence d'amandes amères à l'état de liberté, mais elles renferment un principe particulier, l'*amygdaline*, cristallisable, inodore, sans action sur l'économie, qui peut être extrait au moyen de l'alcool.

Lorsqu'on traite par l'eau les amandes amères après avoir séparé l'*amygdaline*, on n'observe rien de spécial. Elles n'acquièrent ni odeur nouvelle, ni propriétés vénéneuses. Mais quand on les broie avec de l'eau, à l'état brut et sans extraire l'*amygdaline*, le mélange devient très-odorant; il s'y développe de l'essence d'amandes amères, du glucose et de l'acide cyanhydrique, tandis que l'*amygdaline* disparaît. Cette réaction provient du

dédoublément de l'amygdaline, qui fixe en même temps les éléments de l'eau, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

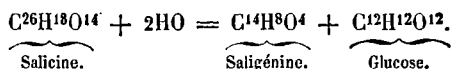


Ce dédoublément est produit sous l'influence d'un ferment particulier, auquel on a donné le nom d'*émulsine*. Il est facile, du reste, de démontrer cette réaction en faisant agir directement l'émulsine sur l'amygdaline.

(ROBIQUET et M. BOUTRON.)

FERMENTATION DE LA SALICINE.

La salicine peut, au contact de l'eau et de l'émulsine, se dédoubler en saligénine et en glucose après s'être assimilé les éléments de l'eau :



L'albumine a la propriété de produire le même dédoublément, mais avec beaucoup plus de lenteur et d'irrégularité.

Les dérivés chlorés de la salicine se comportent comme la salicine, sous l'influence des matières albuminoïdes, et donnent du glucose et des dérivés chlorés de la saligénine.

(M. PIRIA.)

FERMENTATION DES GLUCOSIDES.

Un grand nombre de principes naturels, et particulièrement ceux que nous avons désignés sous le nom de *glucosides*, se comportent comme l'amygdaline et la salicine. Au contact de l'émulsine, ils se dédoublent en principes nouveaux, parmi lesquels on rencontre en général le glucose ordinaire ou quelque sucre analogue.

Ainsi l'arbutine se dédouble, sous l'influence de l'émulsine, en hydroquinon et en glucose. La cyclamine se dédouble sous l'influence du même ferment en cyclamirétine et en glucose. Nous pourrions en citer encore de nombreux exemples.

La *fermentation tannique* est un phénomène du même ordre.

En faisant l'histoire de l'acide tannique, nous avons parlé de la fermentation tannique, qui est la transformation de l'acide tannique en acide gallique.

FERMENTATION SINAPISIQUE.

Comme l'essence d'amandes amères, l'huile volatile de moutarde ne préexiste pas dans la graine de moutarde, mais elle prend naissance dès

qu'on humecte celle-ci. Elle résulte de la réaction qu'un ferment analogue à l'émulsine, la *myrosine*, exerce sur l'acide *myronique*. Cet acide est contenu dans la moutarde noire, à l'état de *myronate de potasse*.

La myrosine est contenue dans la moutarde noire et blanche et dans les graines des plantes suivantes : *Raphanus sativus*, *Brassica napus*, *B. oleracea* et *B. campestris*, *Erysimum alliaria*, *Cheiranthus Cheiri*, *Draba verna*, *Cardamine pratensis* et *C. amara*, *Thlaspi arvense*.

On extrait la myrosine de la moutarde blanche en traitant celle-ci par l'eau froide, filtrant l'extrait et évaporant à une température qui ne dépasse pas 40°. Quand le produit a acquis la consistance d'un sirop, on y ajoute de l'alcool avec précaution ; le coagulum de myrosine qui se sépare alors, se dissout entièrement dans l'eau.

La myrosine ressemble aux autres substances albuminoïdes ; ses cendres renferment du sulfate de chaux.

La myrosine se coagule par la chaleur, l'alcool et les acides ; dans cet état, elle n'agit pas sur les myronates, mais elle redevient active après un contact de vingt-quatre à quarante-huit heures avec l'eau.

Lorsqu'on mélange une dissolution de myrosine avec un myronate, il se développe, au bout de cinq minutes, une odeur assez faible d'essence de moutarde ; au bout d'un certain temps, la liqueur se trouble et l'odeur se développe fortement. Si l'on soumet le liquide à la distillation, on obtient de l'essence de moutarde.

La matière qui trouble la liqueur après la réaction de la myrosine, est recueillie sur un filtre et examinée au microscope : elle se présente sous la forme d'une masse légère, composée de petits globules, qui n'ont plus d'action sur les myronates et qui offrent une grande ressemblance avec ceux de la levûre.

La myrosine, au contact de l'amygdaline, ne forme pas d'acide cyanhydrique.

La graine de moutarde blanche ne donne pas d'essence, mais un principe âcre qui se forme sous l'influence de l'eau, de la myrosine et d'un principe cristallisable, soluble dans l'alcool, la *sinapisine*.

(MM. BOUTRON et FREMY.)

FERMENTATION PECTIQUE.

Nous rappellerons seulement ici la fermentation pectique que nous avons étudiée avec détail en examinant les propriétés de l'acide pectique et de ses dérivés. On sait que cette modification est produite par l'action d'un ferment particulier, la *pectose* sur les *corps pectosiques*.

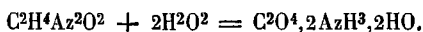
(M. FREMY.)

FERMENTATION DES AMIDES.

Les amides peuvent, sous l'influence des ferments azotés, fixer les élé-
v. 20

ments de l'eau, et se dédoubler, avec production d'ammoniaque et d'un principe organique corrélatif.

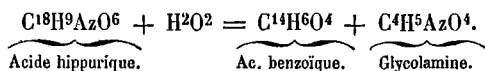
C'est ainsi que l'urée, en présence de certains ferments azotés qui se trouvent dans l'urine, fixe les éléments de l'eau et se métamorphose en carbonate d'ammoniaque.



Les ferments qui produisent ce changement, se déposent à l'état insoluble au fond des vases où l'on opère. Diverses observations tendent à prouver qu'ils résident parfois dans les tissus d'êtres organisés microscopiques.

La même urée, mélangée avec du sucre et de la levûre de bière, peut aussi se transformer en carbonate d'ammoniaque.

L'acide hippurique, contenu dans l'urine des herbivores, se dédouble aussi spontanément, sous l'influence des ferments azotés naturels, et reproduit de l'acide benzoïque :



L'allantoïne, autre principe naturel, se décompose également sous l'influence de la levûre de bière avec régénération d'ammoniaque.

Des effets analogues pourront sans doute être observés sur une multitude d'amides naturelles. (M. BERTHELOT.)

Nous venons d'analyser les principaux travaux qui ont été publiés sur les fermentations. On voit que cette question, qui est une des plus importantes de la chimie organique, est aujourd'hui bien élucidée. En effet, les principaux ferments ont été isolés ; on connaît l'action qu'ils exercent sur les corps fermentescibles : on sait dans quelles conditions ils agissent et comment ils se développent.

Les ferments sont des corps azotés, non cristallisables, albumineux, qui s'altèrent avec facilité : ils peuvent être solubles ou insolubles dans l'eau.

Doit-on les considérer comme des corps réellement organisés, ou comme des principes immédiats sécrétés par des tissus organisés ? Leur action sur les corps fermentescibles dépend-elle de leur organisation, ou peut-elle se déterminer en dehors de toute organisation ?

Ces questions sont difficiles à résoudre dans l'état actuel de la science.

Il est impossible d'admettre une organisation pour les ferments qui sont solubles dans l'eau, comme la diastase, la synaptase, la pepsine, la pectase, etc. : ces corps se trouvent dans le même état que l'albumine,

qui tient évidemment le milieu entre les principes immédiats et les corps organisés, et dont on ne peut éliminer les substances minérales sans en altérer profondément la nature et les propriétés.

Il existe sans doute des fermentations qui sont produites par des corps organisés, tels que la levûre de bière et le ferment lactique ; mais on peut se demander si, dans ce cas, la fermentation est un phénomène corrélatif de l'organisation du ferment, et si les réactions qui caractérisent par exemple la fermentation alcoolique, sont la conséquence de l'organisation de la levûre et se trouvent en rapport avec elle.

En un mot, la production de l'alcool et de l'acide carbonique dans la fermentation alcoolique est-elle une conséquence de la vie de la levûre, comme l'acide carbonique est la conséquence de la respiration des animaux ?

Nous ne le pensons pas : nous croyons que la levûre, qui présente de si grandes ressemblances avec certaines cellules végétales, sécrète l'agent de la fermentation alcoolique, comme les cellules des amandes sécrètent le ferment de l'amygdaline, qui est la synaptase.

Nous pensons que cette sécrétion du principe actif de la levûre de bière ne peut se produire que pendant la vie de la levûre ; mais nous croyons aussi que, lorsque cet agent a été sécrété, il peut alors produire sur le sucre un phénomène de fermentation qui devient indépendant de l'organisation de la levûre. C'est ainsi que nous comprenons que l'eau puisse enlever à certaines cellules végétales et à la levûre de bière des agents de fermentation qui ont été produits par des tissus organisés, mais qui ne présentent plus eux-mêmes d'apparence d'organisation, et dont l'action, comme ferments, ne dépend plus du phénomène de l'organisation.

(M. FREMY.)

ALCOOLS.

GÉNÉRALITÉS SUR LES ALCOOLS.

ALCOOLS MONOATOMIQUES.

La substance liquide, inflammable et volatile, qui constitue avec l'acide carbonique un des principaux produits de la fermentation du sucre, est connue depuis longtemps sous le nom d'*alcool*. Ce nom a d'abord été appliqué exclusivement à cette seule substance; mais les progrès récents de la chimie organique ayant fait connaître un certain nombre de corps composés qui, par leur composition et leurs propriétés générales, présentent la plus grande analogie avec l'alcool, ce mot est devenu générale, et on l'emploie pour désigner un certain nombre de corps qui ont entre eux, et avec l'alcool proprement dit, de nombreux rapports.

Ainsi, M. Ph. Taylor a trouvé, en 1812, parmi les produits de la distillation du bois, un liquide volatil particulier, l'*esprit de bois*. MM. Dumas et Péligot, soumettant plus tard cette substance à un examen complet, ont fait connaître sa véritable nature et sa grande analogie de propriétés avec l'alcool, et ont démontré que ces deux substances devaient être réunies dans un même groupe. Aussi l'esprit de bois est-il généralement désigné sous le nom d'*alcool méthylique*.

Le liquide connu sous le nom d'*huile de pomme de terre*, qui existe dans les eaux-de-vie de marc, présente aussi toutes les propriétés chimiques d'un alcool. M. Cahours, qui a constaté la véritable nature de l'huile de pomme de terre, lui a donné pour cette raison le nom d'*alcool amylique*.

D'autres alcools sont venus se ranger plus tard à côté des précédents, de manière à former la série suivante :

1° L'esprit de bois, ou alcool méthylique.....	$C^2H^4O^2$.
2° L'alcool ordinaire, ou alcool vinique.....	$C^4H^6O^2$.
3° L'alcool propylique.....	$C^6H^8O^2$.
4° L'alcool butylique.....	$C^8H^{10}O^2$.
5° L'huile de pomme de terre, ou alcool amylique.....	$C^{10}H^{12}O^2$.
6° L'alcool caproïque.....	$C^{12}H^{14}O^2$.
7° L'alcool caprylique.....	$C^{16}H^{18}O^2$.
8° L'éthyl, alcool éthalique ou cétylique.....	$C^{32}H^{34}O^2$.
9° L'alcool cérylique.....	$C^{54}H^{54}O^2$.
10° Alcool mélissique.....	$C^{60}H^{62}O^2$.

Tous ces alcools sont homologues et peuvent être représentés par la formule générale $C^{2n}H^{2n+2}O^2$.

Dans ces derniers temps, on a reconnu que certains corps présentent bien l'analogie la plus frappante avec les alcools déjà connus, mais que leur composition ne permet pas de les classer parmi les alcools représentés par la formule $C^{2n}H^{2n+2}O^2$.

Ces corps, qui sont de véritables alcools, peuvent être réunis en différents groupes suivant leur composition, ainsi qu'on peut le voir par le tableau suivant :

Premier groupe. $C^{2n}H^{2n}O^2$.

Alcool allylique.....	$C^6H^6O^2$.
Alcool menthique.....	$C^{20}H^{20}O^2$.

Deuxième groupe. $C^{2n}H^{2n-2}O^2$.

Alcool campholique.....	$C^{20}H^{18}O^2$.
-------------------------	---------------------

Troisième groupe. $C^{2n}H^{2n-6}O^2$.

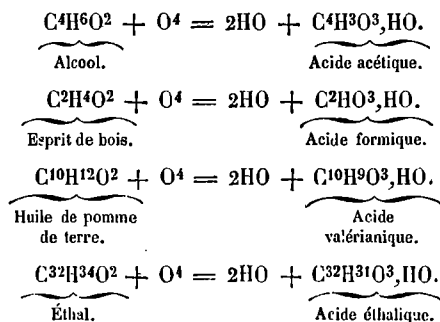
Alcool benzoïque.....	$C^{14}H^8O^2$.
Alcool cuminique.....	$C^{20}H^{14}O^2$.

Quatrième groupe. $C^{2n}H^{2n-8}O^2$.

Alcool cinnamique.....	$C^{18}H^{10}O^2$.
Alcool cholestérique.....	$C^{52}H^{44}O^2$.

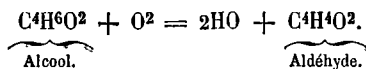
Ces alcools, qui ont été désignés sous les noms d'*alcools monoatomiques*, pour les distinguer des *alcools polyatomiques* dont nous donnerons plus loin les caractères, se reconnaissent aux caractères suivants :

Un alcool soumis à l'influence d'un corps oxydant perd 2 équivalents d'hydrogène qui sont remplacés par 2 équivalents d'oxygène, et produit un acide monobasique. Exemples :



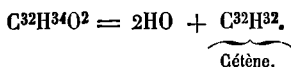
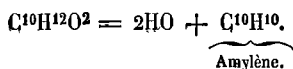
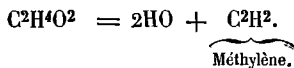
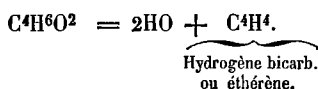
Un alcool peut encore, par l'action des corps oxydants, perdre 2 équi-

valents d'hydrogène, et donner naissance à un *aldéhyde* (alcool déshydrogéné) :



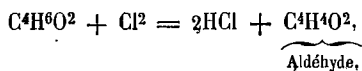
L'aldéhyde est un corps intermédiaire entre l'alcool et les acides dont nous venons d'indiquer le mode de production.

Les alcools soumis à l'influence de corps avides d'eau, tels que l'acide sulfurique, le chlorure de zinc, l'acide phosphorique anhydre, ont une grande tendance à perdre 2 équivalents d'eau et à se transformer en carbures d'hydrogène :



Les alcools, sous l'influence des corps déshydratants, peuvent encore se dédoubler en 4 équivalent d'eau et en 1 équivalent d'éther. C'est ainsi qu'on obtient avec l'alcool vinique, l'éther vinique $\text{C}^4\text{H}^5\text{O}$; avec l'alcool méthylique, l'éther méthylique $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}$, etc.

Le chlore, en agissant sur un alcool, tend d'abord à le déshydrogéner partiellement en le transformant en un aldéhyde correspondant :



Sous l'influence d'un excès de chlore, cet aldéhyde fournit des composés chlorés qui dérivent de l'aldéhyde par des phénomènes de substitution régulière.

De tous les réactifs que l'on emploie pour caractériser les alcools, il n'en est pas qui donnent des produits plus nets que les acides : nous choisirons, comme exemple, l'action des acides sur l'alcool ordinaire ; ce que nous dirons pour ce corps s'appliquera aux autres alcools.

1° Lorsque l'alcool $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^2$ est soumis à l'action d'un acide ayant une grande affinité pour l'eau, comme l'acide sulfurique, il peut, suivant la proportion d'acide employé, se former de l'hydrogène bicarboné C^4H^4 , ou bien de l'éther $\text{C}^4\text{H}^5\text{O}$.

2° Les hydracides, en réagissant sur l'alcool, produisent des *éthers* qui

correspondent à l'éther vinique, et dans lesquels l'équivalent d'oxygène se trouve remplacé par 1 équivalent de métalloïde; on obtient ainsi :



3° L'alcool, distillé avec des oxacides, ou des acides organiques, donne naissance à des *éthers composés* qui sont formés d'une manière générale par la combinaison de l'éther C^4H^5O avec l'acide employé. Ainsi : l'acide sulfurique et l'alcool produisent l'éther sulfurique C^4H^5O, SO^3 ; l'acide azotique donne avec l'alcool, l'éther azotique C^4H^5O, AzO^5 ; l'acide oxalique et l'alcool produisent l'éther oxalique C^4H^5O, C^2O^3 . On peut comparer cette classe d'éthers composés à des sels dans lesquels l'éther joue le rôle de base.

4° Les acides énergiques se combinent encore avec l'alcool en produisant des *acides viniques*, que l'on doit considérer comme des éthers acides, et qui sont formés par la combinaison de 1 équivalent d'éther C^4H^5O avec 2 équivalents de l'acide employé. L'alcool et l'acide sulfurique produisent l'acide sulfovinique, qui a pour formule $C^4H^5O, (SO^3)^2, HO$.

ALCOOLS POLYATOMIQUES.

On sait que les travaux mémorables de M. Chevreul ont établi une analogie évidente entre les corps gras neutres et les éthers composés, et par suite entre la glycérine et l'alcool : cette analogie s'est révélée d'abord par les phénomènes de la saponification, tout à fait comparables aux dédoublements des éthers composés par les conditions qui les provoquent et les accompagnent, et par la nature des produits formés. Parmi les preuves les plus concluantes qu'on puisse citer à cet égard, nous rappellerons ici le fait si bien établi par M. Chevreul de l'absorption de l'eau par les corps gras neutres, dans les procédés de la saponification, fait qui s'est vérifié plus tard pour les éthers composés. MM. Dumas et Boullay ont démontré, en effet, que la combinaison des acides avec l'alcool était toujours accompagnée de la formation et de l'élimination d'une certaine quantité d'eau, et que, réciproquement, les éthers composés, pour se dédoubler en acides et en alcools, avaient besoin d'absorber les éléments de l'eau, réactions fondamentales qui, pour la première fois, dans ce travail vraiment classique, ont été exprimées par des formules atomiques.

En interprétant les résultats obtenus par MM. Chevreul et Lecanu dans la saponification de la stéarine, Gmelin a été amené à conclure que 1 équivalent de cette substance renfermait pour 1 équivalent de glycérine 2 équivalents d'acide stéarique (considéré comme bibasique), moins

les éléments de 8 équivalents d'eau, et que, en général, les corps gras neutres représentaient des combinaisons conjuguées de 1 atome de glycérine avec 2 atomes d'un acide bibasique, ou 4 atomes d'un acide monobasique moins 8 atomes d'eau. Plus tard, M. Duffy a montré que la quantité de stéarine qui, en se saponifiant, forme 1 équivalent d'acide stéarique, ne perd que 2 équivalents de carbone pour former de la glycérine. On pouvait en conclure que la quantité de stéarine qui fournit par la saponification 3 équivalents d'acide stéarique, perd en même temps 6 équivalents de carbone pour former de la glycérine, et que, par conséquent, 1 équivalent de stéarine donne en se saponifiant 3 équivalents d'acide stéarique pour 1 équivalent de glycérine. Mais M. Duffy n'a pas tiré de ses expériences cette conclusion importante. Ce chimiste appelait 1 équivalent de stéarine la quantité de ce corps qui donne par la saponification 1 équivalent d'acide stéarique, et il était réservé à M. Berthelot de montrer que le véritable équivalent de la stéarine est la quantité de ce corps qui, en se saponifiant, se dédouble en 3 équivalents d'acide stéarique et en 1 équivalent de glycérine. Par de nombreuses expériences synthétiques, M. Berthelot a prouvé que, pour se saturer complètement, la glycérine se combine avec 3 équivalents d'un acide monobasique en donnant lieu à l'élimination de 6 équivalents d'eau.

La glycérine présente vis-à-vis de l'alcool précisément les mêmes relations que l'acide azotique vis-à-vis de l'acide phosphorique. L'acide azotique ne forme avec les bases qu'une seule série de sels neutres, les azotates monobasiques, tandis que l'acide phosphorique produit avec les bases trois séries distinctes de sels neutres : les métaphosphates monobasiques, les pyrophosphates bibasiques et les phosphates ordinaires tribasiques.

De même l'alcool ne produit avec les acides qu'une seule série de combinaisons neutres, les éthers formés par l'union de 1 équivalent d'alcool et de 1 équivalent d'acide avec élimination de 2 équivalents d'eau, tandis que la glycérine forme avec les acides trois séries distinctes de combinaisons neutres.

Parmi ces composés, les uns résultent de l'union de 1 équivalent de glycérine et de 1 seul équivalent d'acide, avec élimination de 2 équivalents d'eau : ils répondent aux métaphosphates ; d'autres résultent de l'union de 2 équivalents d'acide et d'un seul équivalent de glycérine, avec élimination d'eau : ils répondent aux pyrophosphates ; les derniers, enfin, identiques avec les corps gras naturels, résultent de l'union de 1 équivalent de glycérine et de 3 équivalents d'acide, avec séparation de 6 équivalents d'eau : ils correspondent aux phosphates ordinaires.

Dans les derniers composés glycériques, la proportion d'oxygène est telle que, si on voulait les regarder comme formés par l'union d'un acide anhydre avec la glycérine anhydre, l'oxygène de l'acide serait à l'oxygène de la base dans le même rapport que dans les sels neutres, relation digne

d'être remarquée, bien qu'elle ne présente pas le même caractère de généralité dans l'étude des composés analogues aux corps gras neutres que dans l'étude des sels proprement dits.

En résumé, la glycérine est un *alcool triatomique*.

Les théories que nous venons d'exposer permettent de représenter, à l'aide de formules simples, l'histoire chimique des corps gras neutres; c'est à elles que l'on a eu recours pour expliquer et prévoir divers phénomènes relatifs à la constitution de ces mêmes corps gras. Il suffit d'appliquer à la glycérine, envisagée comme un alcool triatomique, les diverses réactions qu'éprouve l'alcool ordinaire, non-seulement de la part des acides, mais encore de la part des agents d'oxydation, de chloration, de réduction, etc., pour en déduire par une généralisation probable et régulière la formation d'une multitude de composés, les uns nouveaux, les autres déjà connus, mais qui n'ont pas encore été rapprochés de la glycérine. Enfin, ces considérations ont permis de calculer approximativement certaines propriétés physiques des corps gras neutres naturels et artificiels, telles que leur densité et leur point d'ébullition.

Ces mêmes opinions ont été confirmées par l'application inattendue qui en a été faite à diverses substances analogues à la glycérine, telles que la mannite, la dulcité, plusieurs matières sucrées du même ordre et le glucose lui-même.

Tous ces corps peuvent jouer le rôle de la glycérine, s'unir aux acides suivant les mêmes rapports et produire des composés neutres analogues aux corps gras. La mannite, la dulcité, la quercite, la pinite, l'érythrite, le glucose, etc., sont donc, au même titre que la glycérine, des *alcools polyatomiques*.

M. Wurtz, s'appuyant, d'une part, sur ce que, pour se saturer complètement, la glycérine se combine avec 3 équivalents d'un acide monobasique en donnant lieu à l'élimination de 6 équivalents d'eau; et, d'autre part, sur ce que les alcools ordinaires, pour s'éthérifier, se combinent avec un seul équivalent d'un acide monobasique en donnant lieu à l'élimination de 2 équivalents d'eau, a pensé qu'il devait exister, entre les alcools triatomiques comme la glycérine et les alcools ordinaires, des alcools particuliers qui, pour s'éthérifier complètement, se combineraient avec 2 équivalents d'un acide monobasique en donnant lieu à l'élimination de 4 molécules d'eau.

L'expérience est venue confirmer ces prévisions.

On a réussi à former une série de composés intermédiaires entre les alcools proprement dits et la glycérine, et dont les combinaisons marquent, pour ainsi dire, le passage entre les corps gras neutres et les éthers composés. Ces substances ont été nommées *glycols* ou *alcools diatomiques*: glycols, pour marquer la double analogie qui les relie à la glycérine d'une part, à l'alcool de l'autre; alcools diatomiques, pour exprimer ce qu'il y a de plus fondamental dans leurs propriétés,

c'est-à-dire une capacité de saturation double de celle de l'alcool ordinaire.

Les principaux glycols obtenus jusqu'ici sont :

Le glycol ordinaire.....	C ⁴ H ⁶ O ⁴ .
Le glycol propylique.....	C ⁶ H ⁸ O ⁴ .
Le glycol butylique.....	C ⁸ H ¹⁰ O ⁴ .
Le glycol amylique.....	C ¹⁰ H ¹² O ⁴ .

Parmi les glycols ou alcools diatomiques viennent se ranger également le *benzglycol* et le *glycide*, qui n'ont pas été isolés et ne sont connus que par leurs dérivés.

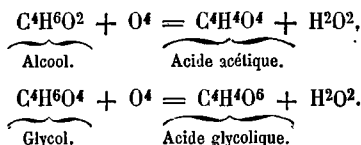
L'*alcool anisique* paraît être aussi un alcool diatomique.

Si l'on considère d'une manière générale les propriétés des glycols, et en général des alcools polyatomiques, on est frappé de l'analogie qu'elles présentent avec celles des alcools.

Les réactions les plus significatives sont :

1° L'action du noir de platine sur les glycols qui absorbent énergiquement l'oxygène de l'air dans ces conditions, en s'acidifiant comme le font les acides ordinaires.

En s'oxydant à l'air sous l'influence du noir de platine, le glycol se transforme en acide glycolique, le propylglycol en acide lactique. Les acides appartenant à la série de l'acide glycolique sont donc aux glycols ce que les acides gras volatils sont aux alcools monoatomiques. On a en effet :



Nous rappellerons que la mannite se transforme aussi sous l'influence du noir de platine en *acide mannitique*, et nous verrons plus loin que la glycérine s'acidifie par l'action de l'acide azotique, et donne ainsi naissance à de l'*acide glycérique*.

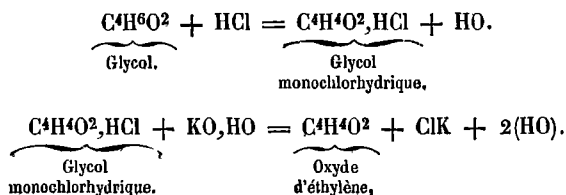
2° La décomposition du glycol par l'hydrate de potasse : elle donne naissance à de l'acide oxalique, et il se dégage de l'hydrogène pur, comme on le remarque avec les alcools dans les mêmes circonstances.

3° L'action du sodium sur le glycol, qui se transforme en glycol sodé avec dégagement d'hydrogène, comme l'alcool se transforme en alcool sodé avec dégagement d'hydrogène.

4° La formation et l'existence de composés qui se rattachent aux glycols et qui correspondent évidemment aux éthers simples et aux éthers composés des alcools.

En perdant une molécule d'eau sous l'influence du chlorure de zinc, les glycols donnent, entre autres produits, des aldéhydes.

En traitant le glycol par l'acide chlorhydrique, on le déshydrate, et l'on substitue à l'eau qu'il perd, de l'acide chlorhydrique. La potasse ne fait qu'enlever de l'acide chlorhydrique :



L'action du perchlorure de phosphore sur l'alcool donne naissance à de l'éther chlorhydrique. La même réaction transforme le glycol en chlorure d'éthylène ou liqueur des Hollandais : la liqueur des Hollandais est un éther chlorhydrique du glycol ; ses homologues sont des éthers chlorhydriques des glycols correspondants.

On considère l'éther chlorhydrique comme le chlorure d'éthyle : la liqueur des Hollandais est le bichlorure d'éthylène. Si l'éthyle qui se combine avec 1 équivalent de chlore remplace 1 équivalent d'hydrogène, l'éthylène qui se combine avec 2 équivalents de chlore peut remplacer 2 équivalents d'hydrogène. L'éthylène est un *radical diatomique*, la liqueur des Hollandais est un *chlorure diatomique*.

SYNTHÈSE DES ALCOOLS.

SYNTHÈSE DES ALCOOLS MONOATOMIQUES.

Les différents alcools ont d'abord été obtenus par des méthodes tout à fait différentes.

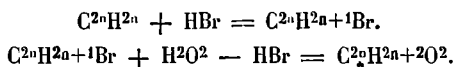
Ainsi, l'alcool méthylique a été trouvé dans les matières provenant de la distillation du bois ; l'alcool vinique est le produit principal de la fermentation vinique ; les alcools amylique, butyrique, propylique, sont les produits accidentels de la même fermentation. L'alcool caprylique est obtenu en distillant l'huile de ricin en présence des alcalis, etc.

Dans ces derniers temps, M. Berthelot est parvenu à reproduire la plupart des alcools par la synthèse en employant des méthodes générales.

La synthèse des alcools monoatomiques de la formule $\text{C}^{2n}\text{H}^{2n+2}\text{O}^2$ peut être effectuée au moyen des carbures d'hydrogène par l'un des trois procédés suivants :

1° L'hydrogène carboné peut être uni aux éléments de l'eau en passant par l'intermédiaire d'une combinaison sulfurique. C'est ainsi qu'on réalise la synthèse de l'alcool ordinaire, $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^2$, au moyen du gaz oléfiant, C^4H^4 , et celle de l'alcool propylique, $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^2$, au moyen du propylène, C^6H^6 .

2° On peut encore unir un carbure d'hydrogène avec un hydracide, et remplacer ensuite l'hydracide par les éléments de l'eau :



Les alcools qui ont été obtenus par ce procédé sont les alcools propylique, amylique, caprylique, cétylique.

3° Le troisième procédé ne s'applique qu'à l'alcool méthylique : il consiste à fixer de l'oxygène sur le gaz des marais C^2H^4 . On passe encore ici par l'intermédiaire de l'éther chlorhydrique correspondant C^2H^3Cl . Seulement cet éther, au lieu d'être formé par l'union du carbure avec l'hydracide, est produit par la substitution du chlore à l'hydrogène dans le gaz des marais.

La synthèse des autres alcools monoatomiques n'est pas aussi avancée ; cependant elle peut être généralement effectuée, excepté pour la cholestérine, en s'appuyant sur les trois méthodes précédentes, et sur une quatrième méthode qui consiste à fixer de l'hydrogène sur l'aldéhyde de certains alcools.

Ainsi, l'alcool allylique, $C^6H^{10}O^2$, se forme au moyen de son éther iodhydrique, C^6H^9I , dont la composition est à celle du propylène, C^6H^6 , dans le même rapport que celle de l'éther méthylchlorhydrique, C^2H^3Cl , est au gaz des marais, C^2H^4 .

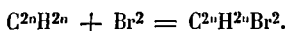
Mais l'expérience n'a point encore réussi à démontrer la transformation du propylène en alcool allylique, tandis qu'elle établit celle du gaz des marais en alcool méthylique.

De même, l'alcool benzoïque, $C^{14}H^{18}O^2$, peut être obtenu au moyen de son éther chlorhydrique, $C^{14}H^{17}Cl$, dérivé par substitution du benzoène, $C^{14}H^8$.

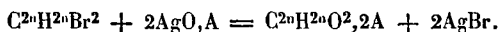
SYNTHÈSE DES ALCOOLS POLYATOMIQUES.

La synthèse des alcools diatomiques peut être opérée par trois méthodes qui sont semblables à celles employées pour les alcools monoatomiques.

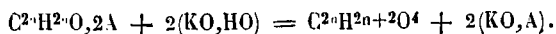
1° On combine 2 équivalents de chlore, de brome ou d'iode avec un carbure, $C^{2n}H^{2n}$; on obtient ainsi l'éther dichlorhydrique, dibromhydrique ou diiodhydrique de l'alcool cherché :



En faisant réagir sur ce composé un sel d'argent à oxacide, on forme un éther dérivé de l'oxacide :

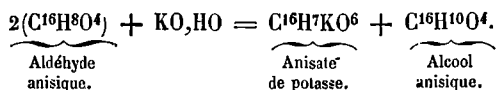


On décompose enfin cet éther par un alcali, pour obtenir l'alcool cherché :



2° Quatre équivalents d'eau peuvent, par voie indirecte, s'unir au carbure $C^{20}H^{16}$, et donner naissance au corps $C^{20}H^{20}O^4$, qui paraît être un alcool diatomique.

3° Si l'on traite l'aldéhyde anisique $C^{16}H^8O^4$ par une solution alcoolique de potasse, ce corps fixe les éléments de l'eau et se dédouble en acide et en alcool anisique :

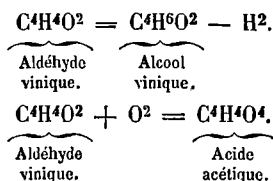


Jusqu'ici aucun alcool triatomique, tétratomique, etc., n'a pu être formé artificiellement au moyen d'un carbure d'hydrogène, d'un aldéhyde ou d'un acide correspondant.

Il est vrai que l'éther allyliodhydrique, C^6H^5I , peut se transformer, par l'action du brôme, en tribromhydrine, $C^6H^5Br^3$, décomposable à son tour avec régénération de glycérine. Mais ce procédé n'a pu être appliqué jusqu'ici qu'à la reproduction de la glycérine.

GÉNÉRALITÉS SUR LES ALDÉHYDES.

Les aldéhydes, dont l'aldéhyde vinique peut être considéré comme le type, sont des composés oxygénés intermédiaires entre les alcools et les acides; ils sont produits par l'oxydation incomplète des alcools et aptes à reproduire les acides par une oxydation plus profonde.



Le groupe des aldéhydes comprend des composés divers, parmi lesquels les uns renferment 2 équivalents, les autres 4 équivalents, et même un plus grand nombre d'équivalents d'oxygène. Certains composés azotés, tels que l'alloxane et l'isatine, paraissent caractérisés par la même fonction.

Nous donnerons ici le tableau des principaux aldéhydes.

ALDÉHYDES A 2 ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE.

Premier groupe. $C^{2n}H^{2n}O^2$.

Aldéhyde vinique	$C^4H^4O^2$.
Aldéhyde propylique.....	$C^6H^6O^2$.
Aldéhyde butylique.....	$C^8H^8O^2$.
Aldéhyde valérique.....	$C^{10}H^{10}O^2$.

Aldéhyde œnanthylque.....	C ¹⁴ H ¹⁴ O ² .
Aldéhyde caprylique.....	C ¹⁶ H ¹⁶ O ² .
Aldéhyde caprique.....	C ²⁰ H ²⁰ O ² .
Aldéhyde rutique.....	C ²² H ²² O ² .
Aldéhyde éthalyque.....	C ³² H ³² O ² .

Deuxième groupe. C²ⁿH²ⁿ⁻²O².

Aldéhyde allylique (acroléine).....	C ⁶ H ⁶ O ² .
-------------------------------------	--

Troisième groupe. C²ⁿH²ⁿ⁻⁴O².

Aldéhyde campholique (camphre ordinaire)...	C ²⁰ H ¹⁶ O ² .
---	--

Quatrième groupe. C²ⁿH²ⁿ⁻⁸O².

Aldéhyde benzoïque (hydrure de benzoïle)....	C ¹⁴ H ⁶ O ² .
Aldéhyde cuminique (hydrure de cumyle) ...	C ²⁰ H ¹² O ² .

Cinquième groupe. C²ⁿH²ⁿ⁻¹⁰O².

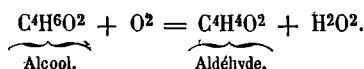
Aldéhyde cinnamique (hydrure de cinnamyle) .	C ¹⁸ H ⁸ O ² .
--	---

A ces aldéhydes, nous devons joindre les aldéhydes suivants qui contiennent 4 équivalents d'oxygène.

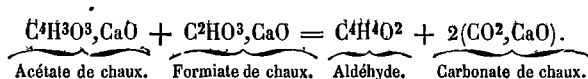
Furfurol.....	C ¹⁰ H ⁴ O ⁴ .
Aldéhyde salicylique (hydrure de salicyle)....	C ¹⁴ H ⁶ O ⁴ .
Aldéhyde anisique (hydrure d'anisyle).....	C ¹⁶ H ⁸ O ⁴ .

Deux méthodes générales permettent de former les aldéhydes.

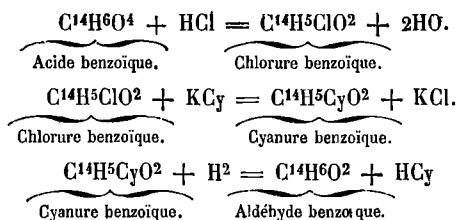
1° On soumet les alcools à une oxydation incomplète.



2° On désoxyde les acides correspondants, soit en distillant leurs sels avec un formiate :



soit en transformant les acides en oxychlorures, ces derniers en cyanures, et en échangeant enfin le cyanogène contre l'hydrogène naissant :



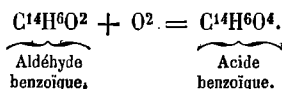
Plusieurs aldéhydes de la série $C^{2n}H^{2n}O^2$, ainsi que l'aldéhyde benzoïque, se forment simultanément dans l'oxydation des matières azotées analogues à l'albumine.

Un certain nombre d'aldéhydes se rencontrent dans les produits naturels. Ainsi, le vin et le vinaigre renferment souvent un peu d'aldéhyde vinique; l'essence de menthe contient un isomère de l'aldéhyde caprique; l'essence de rue renferme de l'aldéhyde caprique et de l'aldéhyde rutique. L'essence d'amandes amères est formée presque en totalité par l'aldéhyde benzoïque; l'essence de cumin par l'aldéhyde cuminique, avec lequel les essences d'anis et de fenouil sont isomères. L'essence de cannelle, sécrétée par le *Laurus cinnamomum* et par le *Laurus cassia*, est constituée par l'aldéhyde cinnamique; le camphre ordinaire, sécrété par le *Laurus camphora*, est identique avec l'aldéhyde campholique.

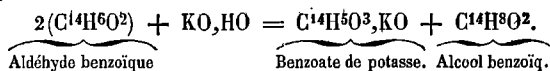
Parmi ces aldéhydes naturels, il en est plusieurs que l'on peut former artificiellement, soit avec les alcools, soit avec les acides correspondants: tels sont l'aldéhyde vinique, le camphre ordinaire et les essences d'amandes amères, de cumin et de cannelle.

Les transformations réciproques des aldéhydes en alcools et en acides générateurs, peuvent être réalisées dans un grand nombre de cas.

Le changement des aldéhydes en acides repose sur une oxydation et offre peu de difficultés.



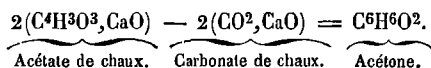
Mais le changement des aldéhydes en alcools est plus difficile. On réussit en général à le réaliser en traitant l'aldéhyde par une solution alcoolique de potasse, ce qui détermine le partage des éléments de l'aldéhyde et la formation simultanée de l'acide et de l'alcool correspondants :



Ce procédé s'applique aux aldéhydes benzoïque, cuminique, cinnamique, campholique, et peut-être à l'aldéhyde œnanthylique; mais il ne convient pas pour l'aldéhyde vinique et les corps analogues.

ACÉTONES.

Nous avons vu précédemment, en traitant des propriétés des acides, que les acétones dérivent des acides à 4 équivalents d'oxygène par élimination d'eau et d'acide carbonique.



Les acétones se rapprochent des aldéhydes par plusieurs de leurs propriétés caractéristiques. Après les avoir assimilées pendant longtemps

à des alcools, la plupart des chimistes les regardent maintenant comme les éthers des aldéhydes ; elles seraient formées par la combinaison de l'aldéhyde correspondant à l'acide décomposé et d'un alcool de la même série, mais renfermant en moins les éléments de C^2H^2 .

Dans cette hypothèse, l'aldéhyde étant considéré comme de l'hydrure d'acétyle, l'acétone serait de l'acétylméthyle. Or, des expériences récentes ont fait voir que l'on pouvait obtenir l'acétone par la réaction du chloracétyle sur le zincméthyle, et qu'elle était bien réellement de l'acétylméthyle.

Nous avons déjà fait remarquer (tome IV, p. 124) que, en distillant un mélange à équivalents égaux d'acétate et de valérienate de chaux, on obtenait une acétone dont la composition était intermédiaire entre celle de l'acétone et de la valérone.

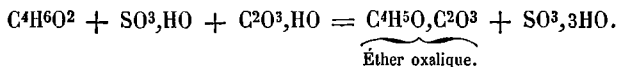
Ce fait ne s'applique pas seulement au cas indiqué, mais présente un plus grand degré de généralité. En effet, les acétones peuvent s'unir deux à deux sous l'influence de l'état naissant ; il suffit de distiller ensemble les sels de chaux de deux acides différents mélangés à équivalents égaux pour obtenir des combinaisons de ce genre.

GÉNÉRALITÉS SUR LES ÉTHERS.

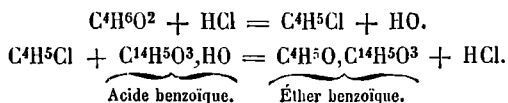
ÉTHERS CORRESPONDANTS AUX ALCOOLS MONOATOMIQUES.

En traitant de l'action des acides sur l'alcool, nous venons de faire connaître le mode de préparation des éthers ; on a vu qu'il consiste à faire réagir sur l'alcool l'acide que l'on veut éthérifier.

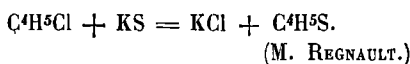
Lorsqu'un acide n'a pas d'affinités assez prononcées pour déterminer seul la décomposition de l'alcool, il faut avoir recours à l'éthérification indirecte. On fait alors intervenir un acide puissant qui déshydrate l'alcool et facilite l'éthérification. L'acide que l'on ajoute, est ordinairement l'acide sulfurique, qui peut être employé pour déterminer la formation des éthers neutres et des éthers acides :



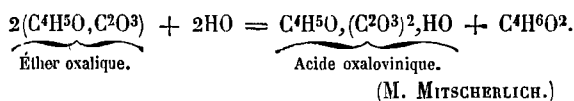
Pour déterminer l'éthérification par voie indirecte, on fait également intervenir l'acide chlorhydrique, qui commence d'abord par former de l'éther chlorhydrique, C^4H^5Cl , et celui-ci, en présence de l'acide organique, produit ensuite l'éther composé ; les deux phases de cette réaction sont représentées par les deux formules suivantes, qui indiquent le mode de production de l'éther benzoïque par un mélange d'alcool, d'acide benzoïque et d'acide chlorhydrique :



Les éthers simples peuvent être obtenus par double décomposition. Ainsi, en faisant réagir de l'éther chlorhydrique sur du sulfure de potassium, on produit de l'éther sulfurique :

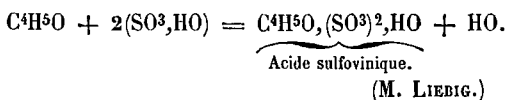


En remplaçant 1 équivalent d'éther par 1 équivalent d'eau dans 2 équivalents d'un éther composé neutre, on peut passer de l'éther neutre à l'éther acide (acide vinique) :



On connaît encore d'autres procédés de préparation des éthers :

L'acide sulfovinique a été obtenu en traitant l'éther $\text{C}^4\text{H}^5\text{O}$ par l'acide sulfurique ordinaire :



L'éther camphorique $\text{C}^4\text{H}^5\text{O}, \text{C}^{10}\text{H}^7\text{O}^3$ a été produit en soumettant à la distillation l'acide camphovinique $\text{C}^4\text{H}^5\text{O}, (\text{C}^{10}\text{H}^7\text{O}^3)^2, \text{HO}$; il se sépare alors 1 équivalent d'acide camphorique anhydre $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{O}^3$. (M. MALAGUTI.)

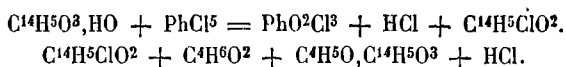
L'éther sulfurique neutre $\text{C}^4\text{H}^5\text{O}, \text{SO}^3$ a été préparé en faisant agir l'éther $\text{C}^4\text{H}^5\text{O}$ sur l'acide sulfurique anhydre.

Ces derniers procédés varient, comme on le voit, avec chaque éther, et ne peuvent être considérés comme des procédés généraux de préparation.

Le perchlorure de phosphore peut éthérifier les alcools; il se produit dans ce cas un éther chlorhydrique correspondant à l'alcool que l'on a employé. Ainsi l'action du perchlorure de phosphore sur l'alcool $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^2$ donne l'éther chlorhydrique $\text{C}^4\text{H}^5\text{Cl}$.

Si l'on met les acides volatils de la forme $\text{C}^m\text{H}^n\text{O}^4, \text{C}^m\text{H}^n\text{O}^6$ en contact avec le perchlorure de phosphore, il se produit des corps de la forme $\text{C}^m\text{H}^{n-1}\text{ClO}^2, \text{C}^m\text{H}^{n-1}\text{ClO}^4$, qui, mis en contact avec un alcool, se transforment en éthers composés.

Ainsi l'acide benzoïque donne du chlorure de benzoyle qui, mis en contact avec l'alcool, produit l'éther benzoïque :

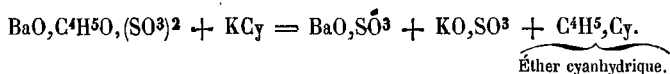


Certains éthers ont pu être obtenus par l'action de l'acide phosphorique anhydre sur les sels ammoniacaux : ainsi, l'éther cyanhydrique de

l'alcool et celui de l'esprit de bois se forment par la distillation du métacétate et de l'acétate d'ammoniaque avec l'acide phosphorique.

Quelques éthers composés peuvent être préparés en chauffant un mélange de sulfovinat alcalin avec des sels dont fait partie l'acide qui doit être uni à l'éther. C'est ainsi qu'on prépare l'éther cyanhydrique par l'action des sulfovinates de potasse, de baryte ou de chaux sur le cyanure de potassium.

(M. PELOUZE.)



Plusieurs éthers composés ont été produits en chauffant vers 400°, dans des tubes scellés à la lampe, des mélanges d'éther C⁴H⁵O et de divers acides, tels que l'acide benzoïque, l'acide butyrique, l'acide palmitique.

(M. BERTHELOT.)

Les éthers acides sont pour la plupart solubles dans l'eau ; les éthers neutres sont, en général, peu solubles dans ce liquide, mais ils se dissolvent dans l'alcool et l'éther ordinaire. Presque tous les éthers neutres sont volatils ; leur point d'ébullition varie suivant la nature de l'acide dont ils dérivent.

Les éthers acides qui ne sont pas volatils se décomposent tous par la chaleur. Les produits sont variés et dépendent de la température à laquelle la décomposition s'effectue. L'éther oxalique acide (acide oxalovinique) se décompose en acide oxalique et en alcool à mesure que l'on concentre sa dissolution (M. MITSCHERLICH). L'éther camphorique acide (acide camphovinique) se dédouble par la chaleur en éther camphorique neutre et en acide camphorique anhydre (M. MALAGUTI). Mais, à côté de ces dédoublements si simples, on rencontre dans la décomposition ignée des autres éthers acides, des produits résultant de l'action exercée par l'acide rendu libre sur l'éther neutre. Aussi remarque-t-on, parmi ces produits, de l'alcool, de l'éther ordinaire, de l'hydrogène carboné, quelquefois de l'éther acétique, de l'éther formique, toujours du charbon, etc., etc.

En général, les éthers acides sont des corps peu stables qui se décomposent presque tous lorsqu'on fait bouillir leur dissolution aqueuse. Les éthers neutres solubles ne résistent pas à l'action prolongée de l'eau, même à la température ordinaire. On voit, en effet, les éthers citrique, formique, acétique, l'oxalate et le sulfate de méthylène, etc., etc., se décomposer assez rapidement en acide et en alcool sous l'influence de l'eau.

L'action du potassium sur les éthers donne naissance, en général, à des décompositions assez compliquées. Ainsi l'éther oxalique se convertit en éther carbonique sous l'influence du potassium ; mais il est impossible de représenter cette métamorphose par une équation. (M. ETTLING.)

L'action du chlore sur les éthers a été examinée par un grand nombre

de chimistes. M. Malaguti a entrepris un des premiers des recherches suivies sur ce sujet; plus tard, M. Regnault a examiné d'une manière complète l'action du chlore sur l'hydrogène carboné, l'éther et l'éther chlorhydrique. D'autres chimistes, parmi lesquels nous citerons MM. Laurent, Cahours, Leblanc, Cloëz, ont complété l'étude des corps qui dérivent de l'action du chlore sur les éthers.

Lorsqu'on met en contact des volumes égaux de chlore et d'hydrogène bicarboné humides, ces deux gaz se combinent, et donnent naissance à une substance huileuse connue depuis longtemps sous le nom de *liqueur des Hollandais*.

La liqueur des Hollandais, dont les propriétés seront décrites plus loin avec détail, a pour formule $C^4H^4Cl^2$. Elle peut être considérée comme l'éther chlorhydrique du glycol.

M. Regnault a reconnu que ce composé se comporte, dans certains cas, comme une véritable combinaison d'acide chlorhydrique et d'un corps chloré représenté par C^4H^3Cl : la formule de la liqueur des Hollandais devient alors C^4H^3Cl, HCl . En traitant, en effet, la liqueur des Hollandais par la potasse, on obtient du chlorure de potassium, de l'eau et un corps chloré C^4H^3Cl .

Ce corps est gazeux; sa densité est égale à 2,466. Sa formule représente 4 volumes, comme celle de l'hydrogène bicarboné. On peut donc le considérer comme de l'hydrogène bicarboné dans lequel 1 équivalent d'hydrogène est remplacé par 1 équivalent de chlore. On l'a nommé *gaz oléfiant monochloruré*.

Si l'on traite ce gaz par du perchlore d'antimoine, on produit un nouveau composé qui a pour formule $C^4H^2Cl^2, HCl$, et qui se transforme, sous l'influence de la potasse, en chlorure de potassium et en *gaz oléfiant bichloruré* $C^4H^2Cl^2$, dont la formule correspond à 4 volumes de vapeur, comme celle du corps précédent.

En soumettant le gaz oléfiant bichloruré à l'action du chlore, on le convertit en un corps dont la composition correspond à C^4HCl^3, HCl , et qui, par l'action de la potasse, se dédouble en chlorure de potassium et en *gaz oléfiant trichloruré* C^4HCl^3 . Ce dernier composé présente la même condensation de vapeur que les corps précédents. (M. PIERRE.)

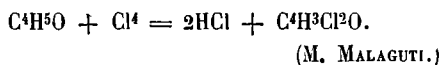
Enfin, en faisant passer un excès de chlore sur le gaz oléfiant trichloruré, on lui enlève tout son hydrogène et on le transforme en un chlorure de carbone, fort peu stable, qui a pour formule C^4Cl^4 , et qui, en absorbant 2 équivalents de chlore, produit le sesquichlorure de carbone de Faraday, C^4Cl^6 , qui est solide et cristallisable.

L'hydrogène bicarboné perd donc successivement son hydrogène, qui est remplacé par un nombre égal d'équivalents de chlore, sans que la molécule chimique soit altérée; les formules des nouveaux composés représentent en effet 4 volumes de vapeur, comme celle de l'hydrogène bicarboné dont ils dérivent (M. REGNAULT.)

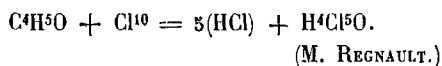
Nous verrons plus loin que, dans d'autres cas, la liqueur des Hollan-

dais se comporte comme du bichlorure d'éthylène ou de l'éther chlorhydrique du glycol.

L'éther C^4H^5O , soumis à l'influence du chlore, donne naissance à un composé chloré $C^4H^3Cl^2O$ qui a été nommé *éther bichloré* :



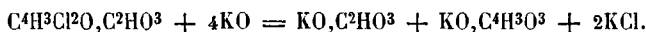
Si l'on fait intervenir dans l'action du chlore sur l'éther la radiation solaire, l'éther perd tout son hydrogène et produit un composé cristallin qui est l'éther perchloré C^4Cl^5O :



Le chlore enlève successivement les 5 équivalents d'hydrogène de l'éther chlorhydrique en produisant une série de composés chlorés dont le point d'ébullition s'élève à mesure que la quantité de chlore augmente dans leur molécule, et dont la densité de vapeur représente 4 volumes.

Les éthers neutres, soumis à l'action du chlore sec sous l'influence de la lumière diffuse, ne perdent en général que 2 molécules d'hydrogène qui sont remplacées par 2 molécules de chlore.

L'hydrogène expulsé paraît provenir de l'éther. En effet, prenons pour exemple l'éther formique C^4H^5O, C^2HO^3 ; cet éther deviendra $C^4H^3Cl^2O, C^2HO^3$, lorsqu'il aura subi l'action du chlore sec sous l'influence de la lumière diffuse. Mais si, par un agent oxydant et déchlorurant, on lui enlève son chlore et l'on met à la place de l'oxygène, on produira de l'acide acétique $C^4H^3O^3$. C'est ce qui arrive effectivement lorsqu'on traite l'éther formique chloruré par la potasse :



Il paraît donc incontestable que l'acétate qui se forme par l'action de l'alcali sur l'éther formique chloré, provient de la déchloruration et en même temps de l'oxydation de l'éther.

Il y a cependant des cas particuliers où le chlore paraît agir simultanément sur l'hydrogène de l'acide et de l'alcool. Ce fait s'observe lorsqu'on soumet l'éther œnanthique à l'action du chlore.

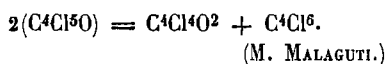
Lorsqu'on fait agir le chlore sur les éthers, sous l'influence de la lumière solaire et d'une température convenablement élevée, tout l'hydrogène de l'éther neutre est chassé sous la forme d'acide chlorhydrique, et remplacé par une quantité équivalente de chlore. De tous les éthers étudiés, l'éther succinique seul fait exception ; il conserve toujours 4 équivalent d'hydrogène. Les éthers ainsi modifiés par le chlore sont très-instables ; l'alcool, les dissolutions alcalines et l'ammoniaque les décomposent.

Soumis à l'action de la chaleur, tous les oxy-éthers perchlorés se décomposent et donnent des produits qui varient suivant la nature de l'éther; mais, parmi ces produits, figure toujours l'aldéhyde perchloré $C^4Cl^4O^2$.

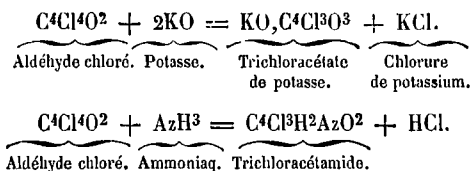
Par l'action de l'alcool et de la potasse, les éthers chlorés donnent des produits variés, parmi lesquels on rencontre constamment de l'acide trichloracétique $C^4Cl^3HO^4$, ou les produits de sa décomposition.

L'ammoniaque, en réagissant sur les éthers chlorés, produit de la trichloracétamide $C^4Cl^3H^2AzO^2$, tantôt seule, tantôt accompagnée d'autres corps amidés.

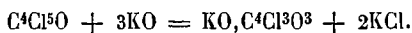
Pour bien faire comprendre ces différentes métamorphoses, nous rappellerons que l'éther perchloré C^4Cl^5O , exposé à une température de 300° , se dédouble en sesquichlorure de carbone et en aldéhyde chloré :



L'aldéhyde chloré, de son côté, se transforme en acide trichloracétique sous l'influence des corps oxydants, et en trichloracétamide par l'action de l'ammoniaque :



On peut admettre également que l'éther perchloré C^4Cl^5O se transforme en acide trichloracétique sous l'influence des corps oxydants :



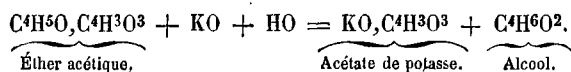
Cette transformation ne se réalise pas pour l'éther perchloré isolé; mais on conçoit que cette substance, engagée dans un système très-instable, acquiert elle-même assez d'instabilité pour être décomposée par la potasse.

Ainsi, en admettant dans tous les éthers chlorés la présence du corps C^4Cl^5O , on conçoit que, par la chaleur, ces éthers donnent toujours de l'aldéhyde chloré, par l'ammoniaque de la trichloracétamide et par les agents oxydants de l'acide trichloracétique.

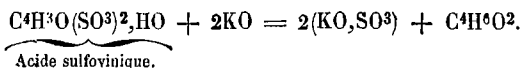
Les autres produits secondaires qui prennent naissance, varient avec la nature de l'acide engagé en combinaison avec l'éther.

Les généralités que nous venons d'exposer sur les éthers chlorés dérivés de l'alcool ordinaire, en nous appuyant principalement sur les travaux de M. Malaguti, sont applicables, sans aucune exception, aux éthers chlorés provenant de l'esprit de bois. (M. CAHOURS.)

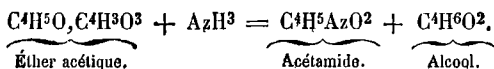
Les dissolutions alcalines attaquent tous les éthers en les décomposant avec plus ou moins de promptitude :



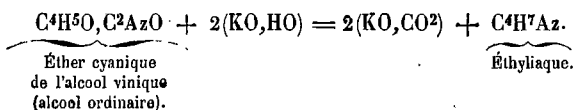
Les éthers acides (acides vinyques) se combinent d'abord avec les alcalis, et se décomposent ensuite lorsqu'on expose la combinaison à l'action d'une température élevée :



L'ammoniaque en dissolution décompose presque tous les oxy-éthers neutres : l'action se produit quelquefois immédiatement, comme pour les éthers oxalique, mucique, et plus souvent à la suite d'un long contact. Le produit de cette action est ordinairement une amide :

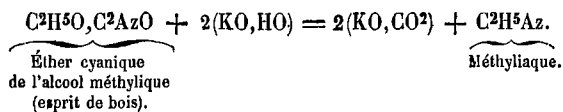


Certains éthers, traités par la potasse caustique, donnent naissance à des alcaloïdes volatils, qui présentent une grande analogie avec l'ammoniaque. Ainsi, en distillant l'éther cyanique de l'alcool vinyque sur de la potasse, on obtient un alcaloïde nouveau, l'*éthyliaque*, $\text{C}^4\text{H}^7\text{Az}$:

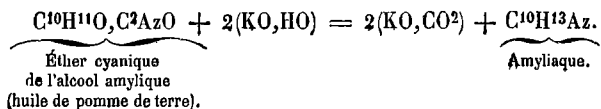


(M. WURTZ.)

L'éther méthylcyanique fournit, dans les mêmes conditions, la *méthyliaque* $\text{C}^2\text{H}^5\text{Az}$:

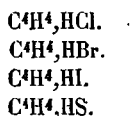


Et l'on produit l'*amyliaque*, alcaloïde dérivé de l'éther amylicyanique, en distillant cet éther sur de la potasse :

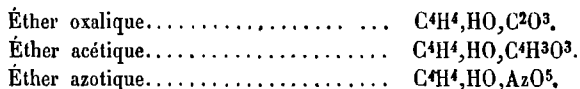


Il est donc permis de penser que tout alcool, donnant un éther cyanique, donnera aussi un alcaloïde analogue aux bases artificielles dont nous venons de parler.

On a considéré pendant longtemps, en France, l'éther C^4H^5O comme un hydrate d'hydrogène bicarboné C^4H^4,HO ; dans cette hypothèse, l'alcool devient un bi-hydrate d'hydrogène bicarboné $C^4H^6O^2 = C^4H^4, 2HO$. L'hydrogène bicarboné C^4H^4 est comparé à une véritable base, et particulièrement à l'ammoniaque; les éthers formés par les hydracides sont des chlorhydrates, des bromhydrates, des iodhydrates, etc., d'hydrogène carboné :



Les éthers neutres sont des sels hydratés d'hydrogène bicarboné :



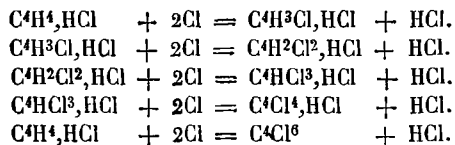
Les éthers acides (acides vinyques) deviennent des sels acides et hydratés d'hydrogène bicarboné :



Un sulfovinatate devient un sulfate double formé par une base métallique et par l'hydrogène bicarboné :



Cette théorie, qui a rendu à la science des services signalés et qui a expliqué pendant longtemps, d'une manière satisfaisante, tous les faits connus, est généralement abandonnée aujourd'hui. M. Regnault a démontré en effet que l'éther chlorhydrique, qui, dans la théorie dont nous parlons, est un chlorhydrate d'hydrogène carboné C^4H^4, HCl , soumis à l'action du chlore, se décompose de la manière suivante :



On arrive donc à cette conséquence inadmissible, que, dans le composé C^4Cl^4, HCl , le chlore quitterait l'hydrogène pour se combiner de nouveau avec cet élément et constituer de l'acide chlorhydrique : il est évident que si, dans le corps C^4Cl^4, HCl , l'hydrogène se trouvait à l'état d'acide chlorhydrique, il ne pourrait être enlevé par le chlore pour produire de l'acide chlorhydrique. Cependant l'expérience démontre qu'il se forme de l'acide chlorhydrique dans cette réaction, et que le composé

C^4Cl^4, HCl , se transforme en C^4Cl^6 sous l'influence du chlore. Cette observation est une de celles qui ont le plus contribué à faire rejeter la *théorie de l'hydrogène carboné*.

En Allemagne, on considère l'éther C^4H^5O comme formé par la combinaison de l'oxygène avec un radical hypothétique C^4H^5 , auquel on a donné le nom d'*éthyle*.

L'éther devient alors l'oxyde d'éthyle C^4H^5, O .

L'alcool est l'hydrate d'oxyde d'éthyle $C^4H^5O^2 = C^4H^5, O, HO$.]

Les éthers formés par les hydracides deviennent des composés comparables aux chlorures, bromures, sulfures métalliques, dans lesquels le chlore, le brôme, le soufre sont combinés à l'éthyle. Dans la théorie de l'éthyle, ces composés sont représentés par les formules suivantes :

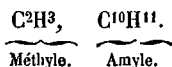


Un éther composé devient un sel ordinaire dans lequel la base est l'oxyde d'éthyle :

Éther oxalique	C^4H^5, O, C^2O^3 .
Éther acétique	$C^4H^5, O, C^4H^3O^3$.
Éther azotique	C^4H^5, O, AzO^5 .

On a isolé, en effet, un carbure d'hydrogène présentant la composition de l'éthyle ; mais si ce corps était véritablement le radical des éthers simples, on pourrait, en le soumettant à l'action du chlore, du brôme, de l'iode, du soufre, obtenir du chlorure, du bromure, de l'iodure, du sulfure d'éthyle. Or, en agissant sur l'éthyle, le chlore ne donne que des produits de substitution, analogues à ceux qu'il forme avec le gaz oléfiant. On reconnaît en outre que les éthers composés ne présentent pas les réactions des véritables sels ; les acides qu'ils contiennent, ne sont pas accusés par leurs réactions ordinaires : ainsi l'éther oxalique ne précipite pas par les sels de chaux. La potasse ne décompose ces éthers qu'avec lenteur.

De même, l'éther méthylique et l'éther amylique sont considérés comme des oxydes de radicaux composés (le méthyle et l'amylo) qui ont pour formules :



Dans l'étude de l'alcool et des éthers, au lieu de chercher à démontrer que l'alcool est un bihydrate d'hydrogène carboné ou un hydrate d'oxyde d'éthyle, nous le considérerons simplement comme formant une molécule ternaire $C^4H^5O^2$ qui se dédouble avec une grande facilité

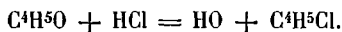
en eau et en éther. Dans cette manière de voir, tous les produits que l'on a obtenus avec l'alcool ou l'éther peuvent se déduire par de simples substitutions de la molécule C^4H^5O , considérée comme molécule primitive.

L'éther C^4H^5O est basique relativement aux oxacides ; il s'unit à eux et forme les éthers composés. Exemples : l'éther acétique $C^4H^5O, C^4H^3O^3$; l'éther oxalique C^4H^5O, C^2O^3 . L'eau se comporte comme un oxacide, et l'hydrate d'éther, ou alcool, a pour formule C^4H^5O, HO .

En se combinant avec une proportion d'acide double de celle qui existe dans les éthers composés, la molécule C^4H^5O forme les éthers acides ou acides viniques. Exemple :



La formation des éthers à hydracides devient également simple. En faisant réagir l'acide chlorhydrique, par exemple, sur l'éther C^4H^5O ou sur son hydrate, l'alcool, l'oxygène est enlevé à l'état d'eau par l'hydrogène de l'hydracide et remplacé par son équivalent de chlore. Exemple :



L'hydrogène ou le chlore des molécules C^4H^5O et C^4H^5Cl peuvent être à leur tour remplacés par du soufre, de l'iode, du brome, du cyanogène, etc.

Sous l'influence d'une action oxydante, l'éther C^4H^5O ou son hydrate, l'alcool, perd 1 équivalent d'hydrogène qui est remplacé par 1 équivalent d'oxygène, et l'on obtient ainsi l'aldéhyde $C^4H^4O^2$. Une oxydation plus prolongée change l'éther en acide acétique $C^4H^3O^3$, qui s'hydrate et devient $C^4H^3O^3, HO$.

Le chlore, en agissant sur l'éther chlorhydrique C^4H^5Cl , chasse successivement 1, 2, 3, 4 et 5 équivalents d'hydrogène qui sont remplacés par 1, 2, 3, 4 et 5 équivalents de chlore.

On a ainsi :

Éther chlorhydrique.....	C^4H^5Cl .
Éther monochloré.....	$C^4H^4Cl^2$.
Éther bichloré.....	$C^4H^3Cl^3$.
Éther trichloré.....	$C^4H^2Cl^4$.
Éther quadrichloré.....	C^4HCl^5 .
Éther perchloré.....	C^4H^5Cl , ou C^4Cl^6 .

Tous ces produits sont représentés par 4 volumes de vapeur, comme l'éther chlorhydrique même dont ils dérivent.

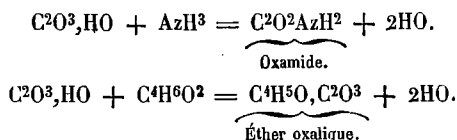
Partant du point de vue que nous venons d'indiquer, M. Regnault a proposé de diviser les éthers en deux classes, les éthers simples et les éthers composés. Les éthers simples sont : l'éther ordinaire C^4H^5O , et tous les éthers à hydracides, c'est-à-dire les éthers qui résultent du rempla-

cement de l'équivalent d'oxygène par 4 équivalent de soufre, de chlore, de brome, d'iode ou de cyanogène. Les éthers composés résultent de l'union d'un oxacide avec l'éther; les acides vinyques, qui sont des éthers acides, rentreraient dans cette catégorie.

Il est à remarquer que l'éther C^4H^5O , l'éther sulfhydrique C^4H^5S , et l'éther sélénhydrique C^4H^5Se , sont représentés par 2 volumes de vapeur, tandis que les éthers chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique et cyanhydrique, sont représentés par 4 volumes. Nous rappellerons du reste que les équivalents de l'eau, de l'hydrogène sulfuré et sélénié sont représentés par 2 volumes, tandis que les équivalents des autres hydracides correspondent à 4 volumes.

Les éthers composés ont été assimilés aux sels par quelques chimistes, mais leurs propriétés et leur mode de formation les rapprocheraient plutôt des amides, avec lesquelles ils présentent réellement de nombreuses analogies.

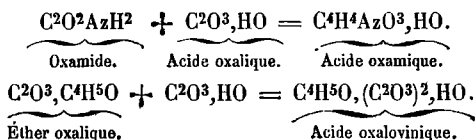
Les amides résultent en effet de l'action de l'ammoniaque sur les acides; il se fait dans ce cas une élimination d'eau. Les éthers se produisent également par l'action d'un acide sur l'alcool; il s'élimine alors 2 équivalents d'eau :



Les amides régénèrent de l'ammoniaque et un acide, lorsqu'on les soumet à une influence hydratante; les éthers se décomposent dans les mêmes circonstances en acide et en alcool.

Les acides polybasiques donnent des acides amidés par l'action de l'ammoniaque; les mêmes acides produisent des éthers acides (acides vinyques) dans leur action sur l'alcool.

Une amide acide peut être considérée comme une combinaison d'une amide avec un acide; et de même un éther acide est une combinaison d'un éther neutre avec un acide :

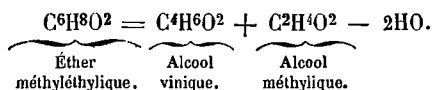


On voit donc qu'il existe un parallélisme incontestable entre les formules qui interprètent les réactions des éthers et celles des amides.

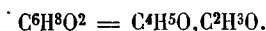
ÉTHERS MIXTES.

Les éthers mixtes peuvent être considérés comme des combinaisons

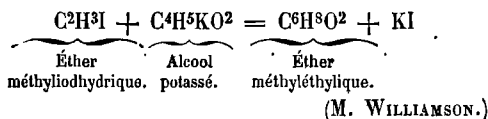
de deux alcools unis à équivalents égaux avec séparation de deux équivalents d'eau :



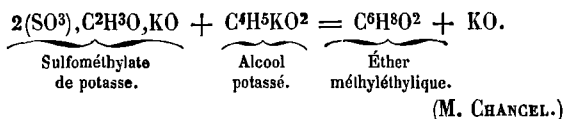
Cette combinaison peut être représentée par l'union des éthers simples correspondant aux alcools combinés :



Les éthers mixtes s'obtiennent par voie de double décomposition en faisant réagir l'un sur l'autre les deux alcools engagés en combinaison : par exemple, l'alcool potassé d'une part, et l'éther méthyliodhydrique de l'autre ;



ou l'alcool potassé et le sulfométhylate de potasse :



Les résultats précédents devaient faire admettre la possibilité de préparer de semblables éthers mixtes avec les acides polybasiques.

La distillation du carbométhylate et de l'oxalométhylate de potasse avec le sulfoviniate de potasse a fourni en effet du carbonate de méthyle et d'éthyle, de l'oxalate de méthyle et d'éthyle. (M. CHANCEL.)

ÉTHERS PROVENANT DES ALCOOLS DIATOMIQUES, ET EN GÉNÉRAL DES ALCOOLS POLYATOMIQUES.

Les alcools diatomique, triatomique, etc., et en général les alcools polyatomiques, donnent, ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer précédemment, des composés éthérés analogues à ceux des alcools monoatomiques.

La formule de tous ces dérivés, et jusqu'à un certain point leur mode de formation, peuvent être prévus aisément en s'appuyant sur une généralisation simple et régulière.

En effet, chaque équivalent d'un alcool triatomique, comme la glycérine que nous prendrons pour exemple, représente 3 équivalents d'un alcool monoatomique intimement unis et inséparables.

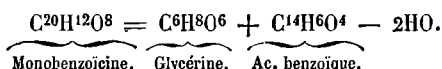
Un tel alcool fournira donc :

1° Les mêmes dérivés que 1 équivalent d'alcool monoatomique, qui

entrerait en réaction en demeurant uni à 2 équivalents du même alcool non modifié.

La production des dérivés de cette catégorie peut évidemment être représentée par les mêmes équivalents que les dérivés des alcools monoatomiques. Ainsi :

La glycérine peut s'unir aux acides à 1 équivalent d'acide chlorhydrique ou bien à 1 équivalent d'acide benzoïque, par exemple, et donner des combinaisons primaires tout à fait analogues aux éthers chlorhydrique et benzoïque de l'alcool vinique :



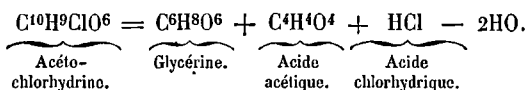
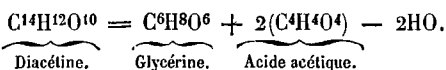
Chacun des composés étherés de cette catégorie représente un alcool diatomique, par son aptitude à entrer ultérieurement dans des combinaisons nouvelles.

2° Un alcool triatomique fournira les mêmes dérivés que 2 équivalents d'un alcool monoatomique qui entreraient en réaction en demeurant unis à 1 équivalent du même alcool non modifié. Les deux équivalents modifiés peuvent d'ailleurs éprouver tous deux à la fois la même réaction ou deux réactions différentes. Les dérivés ainsi obtenus sont des dérivés secondaires.

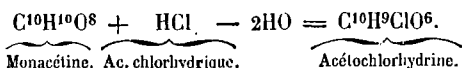
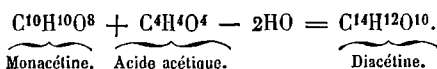
On peut se représenter cette seconde catégorie de dérivés en combinant deux à deux les dérivés des alcools monoatomiques, ou bien en regardant les dérivés primaires de la glycérine comme aptes à entrer en combinaison de la même manière que les alcools monoatomiques.

Nous en donnerons quelques exemples.

La glycérine peut s'unir à 2 équivalents du même acide ou bien à 2 équivalents d'acides différents, tout comme si deux éthers identiques ou différents d'un même alcool monoatomique entraient en combinaison l'un avec l'autre :



Ces deux composés pourraient également être envisagés comme formés par la combinaison de la monacétine avec les acides acétique et chlorhydrique :



3° De plus, quand il s'agit d'un alcool triatomique, son aptitude à entrer en combinaison n'est pas encore épuisée par la formation des dérivés éthers secondaires, et dès lors chacun de ceux-ci peut jouer le rôle d'un alcool monoatomique, par rapport à son aptitude à former ultérieurement des combinaisons nouvelles.

Ainsi, un alcool triatomique fournit les mêmes dérivés que 3 équivalents d'un alcool monoatomique qui entreraient en réaction simultanément et en demeurant combinés. Ces 3 équivalents modifiés peuvent d'ailleurs éprouver tous trois à la fois la même réaction, ou deux réactions ou même trois réactions différentes. Il se produit ainsi des dérivés tertiaires.

Telles sont les combinaisons que la glycérine forme avec un, deux ou trois acides différents :

Triacétine,
Acétodichlorhydrine,
Acétochlorhydrobromhydrine.

En général, un alcool diatomique donne naissance à deux séries de composés éthers différents ; un alcool triatomique à trois séries de composés éthers différents ; un alcool tétratomique à quatre séries de composés éthers différents, et un alcool polyatomique quelconque à un nombre de séries de composés éthers différents indiqué par son degré d'atomicité.

Après avoir examiné dans ce qui précède les propriétés générales des alcools et de leurs dérivés, nous allons passer à l'étude des alcools en particulier, en commençant par celle des alcools monoatomiques.

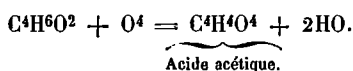
ALCOOLS MONOATOMIQUES.

ALCOOL VINIQUE. C⁴H⁶O².

C ⁴	300,00	52,67
H ⁶	75,00	12,90
O ²	200,00	34,43
	575,00	100,00

PROPRIÉTÉS. — L'alcool est un liquide incolore, très-fluide, d'une saveur brûlante et caustique ; il est vénéneux quand il est concentré ; son injection dans les veines détermine immédiatement la mort : dans ce cas, il agit sans doute en coagulant l'albumine du sang. Sa densité, déterminée par Gay-Lussac, à la température de 15°, est égale à 0,794. L'alcool bout à 78°,41. Il ne peut être solidifié par le froid. La densité de vapeur de l'alcool, obtenue par l'expérience, est de 1,6133. L'alcool est soluble dans l'eau en toutes proportions ; il est très-inflammable ; sa flamme est jaunâtre et dépose quelquefois du charbon ; l'alcool faible brûle avec une flamme bleue.

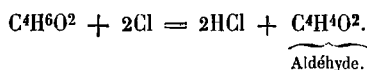
L'alcool se transforme en acide acétique en présence de l'oxygène, sous l'influence du noir de platine ou des ferments. En négligeant les réactions intermédiaires, l'acétification de l'alcool peut être représentée par la formule suivante :



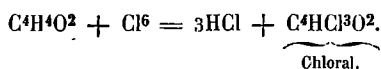
L'oxygène se dissout plus facilement dans l'alcool que dans l'eau.

Lorsqu'on introduit dans un flacon un mélange d'oxygène et de vapeur alcoolique et qu'on y fait passer une étincelle électrique, il se produit aussitôt une explosion.

Le chlore agit facilement sur l'alcool; il commence d'abord par lui enlever 2 équivalents d'hydrogène, et le change en aldéhyde :

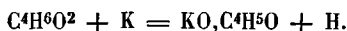


Sous l'influence d'un excès de chlore, l'aldéhyde donne naissance à un produit chloré connu sous le nom de chloral :



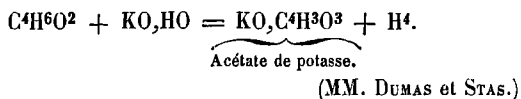
Le brôme agit sur l'alcool comme le chlore.

Le potassium décompose l'alcool, dégage de l'hydrogène et produit un corps qui peut être considéré comme une combinaison de potasse et d'éther. (LIEBIG.)



Ce composé est désigné sous les noms d'*alcool potassé*, d'*éthylate de potasse*, etc.

Lorsqu'on fait passer la vapeur d'alcool sur de l'hydrate de potasse chauffé au rouge sombre, il se forme de l'acétate de potasse, et l'on constate en même temps un dégagement d'hydrogène.



Les hydrates de potasse et de soude se dissolvent très facilement dans l'alcool, mais finissent à la longue par l'altérer en le transformant en une substance brune résinoïde. L'alcool qui tient en dissolution de la potasse, devient un agent de réduction très puissant : c'est ainsi que M. Liebig a obtenu le noir de platine en faisant agir sur le protochlorure de platine un mélange d'alcool et de potasse.

Les acides qui cèdent facilement leur oxygène, tels que les acides per-

manganique, chromique, azotique, chlorique, bromique, etc., oxydent rapidement l'alcool en déterminant souvent son inflammation.

Plusieurs sels solubles ou même insolubles dans l'alcool peuvent communiquer à sa flamme des colorations très diverses et qui servent à caractériser ces sels : c'est ainsi que la flamme de l'alcool est colorée en pourpre par les sels de strontiane, en rouge par les sels de chaux, en vert par les sels de cuivre.

L'alcool possède une certaine affinité pour l'eau ; on constate, dans le mélange de ces deux corps, une élévation très sensible de température. L'alcool absorbe l'humidité de l'air et devient rapidement aqueux : la plupart des corps hydratés que l'on plonge dans l'alcool perdent une partie de leur eau, et peuvent alors se conserver sans altération.

L'alcool précipite de leurs dissolutions aqueuses un certain nombre de sels à l'état anhydre. Lorsqu'on mélange de l'alcool et de l'eau, on observe une contraction de volume ; le maximum de contraction se présente pour un mélange de 53,739 parties d'alcool anhydre et de 49,836 parties d'eau : ces 103,775 volumes de mélange se réduisent à 100, et la densité du liquide, déterminée à 10°, est de 0,927. Dans cet état d'hydratation, l'alcool a pour formule $C^4H^6O^2,6HO$.

L'alcool, mêlé à de la neige, produit un froid qui peut aller de 0° jusqu'à - 37°.

L'alcool est employé souvent comme dissolvant : il dissout $\frac{4}{200}$ de soufre et $\frac{4}{240}$ de phosphore ; le brôme, l'iode, les hydrates de potasse et de soude, les sulfures alcalins, se dissolvent facilement dans l'alcool ; les chlorures, bromures et iodures solubles dans l'eau sont en général solubles dans l'alcool. La plupart des sels déliquescents, excepté le carbonate de potasse, sont solubles dans l'alcool. Lorsqu'on ajoute dans un mélange d'eau et d'alcool un sel qui est, comme le carbonate de potasse, à la fois insoluble dans l'alcool et très-soluble dans l'eau, on voit l'alcool se séparer du liquide et former à sa surface comme une couche huileuse.

Un certain nombre de sels, tels que les chlorures de calcium, de zinc, de manganèse, de fer et de magnésium, les azotates de magnésie et de chaux, etc., se séparent de leurs dissolutions alcooliques en retenant de l'alcool, qui joue dans ce cas le rôle d'eau de cristallisation. (M. GRAHAM.)

L'alcool peut s'opposer à l'action de certains acides sur les bases ; cette propriété curieuse a été observée par M. Chevreul. Les acides alcoolisés ne réagissent en général sur les bases que lorsque le nouveau sel qui peut prendre naissance est soluble dans l'alcool.

La présence de l'alcool empêche également les acides les plus énergiques de réagir sur la teinture bleue de tournesol.

On donne le nom d'eau-de-vie à des mélanges d'alcool et d'eau qui contiennent des parties à peu près égales de ces deux liquides ; l'esprit du commerce est un alcool qui contient moins d'eau que l'eau-de-vie. La richesse d'un esprit s'apprécie presque toujours d'après la quantité d'alcool réel qu'il contient. Il n'en est pas de même d'une eau-de-vie ; sa

valeur n'est pas toujours proportionnelle à la quantité d'alcool qu'elle renferme, elle dépend souvent de son cru et de son ancienneté. On a essayé pendant un certain temps les *esprits* du commerce en les jetant sur de la poudre et en les enflammant ensuite : lorsque la poudre prenait feu, l'esprit était jugé de forte qualité. Cette épreuve ne comportait aucune exactitude.

Pour soumettre un esprit à la *preuve de Hollande*, on l'introduit dans un flacon et on l'agite vivement; s'il *perle*, il marque alors 19° à l'aréomètre de Cartier. C'est à cet esprit qu'on a rapporté tous ceux du commerce. Il est devenu un type commercial, et contient environ la moitié de son volume d'eau.

On donne le nom de *trois-six* à un esprit dont 3 volumes mélangés à 3 volumes d'eau donnent un esprit pouvant parler.

En France, l'alcoomètre légal est celui de Gay-Lussac : il exprime immédiatement la quantité d'alcool absolu que contient une liqueur. L'expérience doit être faite à 15°; si la liqueur n'a pas cette température, on l'y amène facilement en la chauffant avec la main. Du reste, Gay-Lussac a donné des tables de correction qui permettent, au moyen de l'alcoomètre, de déterminer la richesse d'une liqueur alcoolique prise à différentes températures.

Le principe de la graduation de cet instrument est fort simple. L'alcoomètre, mis dans l'alcool absolu, s'enfonce jusqu'à un point où l'on marque 100°; placé dans l'eau distillée pure, il s'arrête à un point qui est le zéro. Cette échelle est divisée ensuite en 100 parties à l'aide de mélanges d'eau et d'alcool en proportions connues. Il ne faut pas oublier que cet instrument indique des relations de volume et non de poids.

On se sert encore dans le commerce de l'aréomètre de Cartier, ou pèse-liqueur. Dans cet instrument, l'eau distillée marque 10° et l'alcool anhydre marque 44°.

L'alcool présente la composition centésimale suivante :

Carbone.	52,67
Hydrogène.	12,90
Oxygène.	34,43
	100,00

En transformant cette composition centésimale en équivalents, on reconnaît que la formule la plus simple de l'alcool serait C^2H^3O . On est convenu généralement de doubler cette formule et de représenter l'équivalent de l'alcool par $C^4H^6O^2$. Cette dernière formule satisfait mieux aux réactions chimiques; elle permet d'interpréter plus simplement les transformations que l'alcool éprouve sous l'influence des réactifs. Du reste, la formule $C^4H^6O^2$ correspond à 4 volumes de vapeur : cette condensation est celle que l'on observe le plus généralement.

Gay-Lussac a démontré le premier que l'alcool peut être considéré

comme un hydrate d'hydrogène bicarboné, et qu'en ajoutant 1 volume de vapeur d'eau à 1 volume d'hydrogène bicarboné, on obtient 1 volume de vapeur d'alcool :

$$\begin{array}{r} 1 \text{ volume de vapeur d'eau} \dots\dots = 0,622 \\ 1 \text{ volume d'hydrogène bicarboné.} = 0,985 \\ \hline \text{Vapeur d'alcool} \dots = 1,607 \end{array}$$

PRÉPARATION DE L'ALCOOL DANS LES LABORATOIRES. — L'alcool est le produit de la fermentation des sucres ou des liquides sucrés : on le retire, par la distillation, du vin, du cidre, de la bière et de toutes les liqueurs qui ont subi la fermentation alcoolique. L'alcool résultant de la distillation des liquides fermentés, sans addition d'aucune matière desséchante, retient toujours une certaine quantité d'eau qu'il faut lui enlever.

Pour préparer dans les laboratoires l'alcool anhydre ou absolu, on prend l'alcool à 85° ou 90° du commerce, on l'introduit dans une cornue de verre aux trois quarts remplie de petits fragments de chaux vive de la grosseur d'une noisette. L'alcool doit recouvrir entièrement la chaux. Après vingt-quatre heures de contact, la cornue est placée dans un bain-marie, dont l'eau est portée à l'ébullition à laquelle elle est maintenue jusqu'à ce qu'il ne distille plus d'alcool. Ce liquide, distillé une seconde et une troisième fois sur de nouvelles quantités de chaux caustique, peut être considéré comme absolument anhydre. Plusieurs autres oxydes, divers sels, tels que le sulfate de cuivre anhydre, le carbonate de soude, l'acétate de potasse fondu, et surtout le carbonate de potasse, peuvent aussi être employés à la déshydratation de l'alcool. Ce dernier sel, étant insoluble dans l'alcool, permet d'obtenir l'alcool anhydre sans avoir recours à la distillation.

On a remarqué depuis longtemps que l'alcool, conservé dans des vases poreux ou dans des vessies, s'y concentre à la longue. L'eau, par un effet d'endosmose, passe plus facilement à travers les membranes que l'alcool ; mais ce dernier liquide ne peut être ainsi amené au delà de 95° à 98° centésimaux. Il enlève d'ailleurs à la vessie une substance grasse qui lui donne une odeur et une saveur désagréables.

Le chlorure de calcium ne peut être employé à concentrer l'alcool, parce qu'il forme avec ce liquide une combinaison qui se détruit par l'action de la chaleur, en laissant échapper à la fois de la vapeur aqueuse et de la vapeur alcoolique.

Il existe des appareils à distillation continue dans lesquels l'alcool subit successivement plusieurs rectifications qui l'amènent à un état de déshydratation presque complète.

Enfin l'alcool anhydre peut être obtenu en plaçant dans le vide un vase contenant de l'alcool aqueux, qu'on entoure de fragments de chaux. Ce dernier procédé trouve surtout une application utile dans le cas où l'on

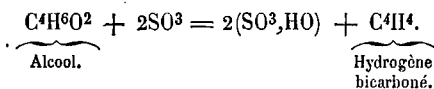
a pour but d'obtenir à l'état de pureté des corps solubles dans l'alcool aqueux et insolubles dans ce liquide anhydre. (M. PÉLIGOT.)

La présence de l'eau dans l'alcool peut être constatée :

1° En mettant l'alcool en contact avec du sulfate de cuivre desséché : ce sel reste blanc lorsque l'alcool est anhydre ; il redevient bleu quand l'alcool est hydraté.

2° En agitant l'alcool avec de la benzine, qui perd sa limpidité au contact de l'alcool aqueux.

L'acide sulfurique concentré, qui dédouble facilement l'alcool en eau et en hydrogène bicarboné C^4H^4 , comme l'indique l'équation suivante :



peut, dans certaines conditions, opérer une combinaison du même gaz avec les éléments de deux molécules d'eau, et régénérer ainsi l'alcool.

Si, après avoir rempli un ballon de 32 litres environ avec du gaz oléfiant pur, on y introduit 900 grammes d'acide sulfurique pur, quelques kilogrammes de mercure, et qu'on agite violemment le tout, l'acide sulfurique absorbe l'hydrogène bicarboné en prenant une coloration et une odeur analogues à celles d'un mélange d'acide sulfurique et d'alcool, et donne, lorsqu'il est distillé avec 6 fois son volume d'eau, un liquide qui, rectifié à plusieurs reprises et traité par le carbonate de potasse, fournit 52 grammes d'alcool identique avec celui qui provient de la fermentation du sucre.

Ce mode de production de l'alcool présente de l'intérêt, car il s'applique également aux divers alcools. Ainsi, le propylène dont nous parlerons plus loin, peut, sous l'influence de l'acide sulfurique, C^6H^6 , régénérer l'alcool propylique. (M. BERTHELOT.)

USAGES. — Les usages de l'alcool sont extrêmement nombreux : on s'en sert dans les recherches de chimie organique pour dissoudre les résines, les alcaloïdes, et purifier les acides gras. L'industrie en consomme de grandes quantités dans la confection des vernis, de la pâte de caoutchouc destinée à former des tubes, des fils, des lames unies et ouvrées, dans le lustrage des bougies, la préparation du savon transparent et celle du colodion ; mélangé avec certaines essences, il forme les eaux aromatiques dites de Cologne ; il est employé pour obtenir l'éther, le gaz hydrogène bicarboné, l'acide acétique, pour conserver les pièces anatomiques, etc.

ACTION DE L'ALCOOL SUR LES SELS.

L'alcool forme avec plusieurs sels des combinaisons définies, généralement cristallisables, qui ont peu de stabilité.

Lorsqu'on fait dissoudre du chlorure de calcium dans l'alcool anhydre, il se produit un composé ayant pour formule $CaCl_2(C^4H^6O^2)$.

Il existe une combinaison de même nature entre l'alcool et le chlorure de strontium.

Le chlorure de manganèse se combine avec l'alcool et donne des cristaux qui renferment 52 pour 100 d'alcool.

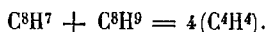
Quand on met du perchlorure de fer en contact avec de l'alcool, la masse s'échauffe beaucoup, et donne un produit épais qui, soumis à la distillation, dégage de l'acide chlorhydrique, de l'éther, de l'éther chlorhydrique, et laisse un résidu de peroxyde de fer.

Les chlorures d'aluminium et d'antimoine s'unissent à l'alcool avec dégagement de chaleur, et forment des composés cristallisables qui, chauffés, donnent de l'éther et de l'éther chlorhydrique.

(M. KUHLMANN.)

L'alcool forme avec le chlorure de zinc une combinaison qui se décompose par l'action de la chaleur et dégage des quantités considérables d'éther C^4H^5O . Au moyen du chlorure de zinc, on peut éthérifier l'alcool avec autant de facilité que par l'acide sulfurique. En faisant agir, à une température de 200° environ, le chlorure de zinc sur l'alcool, on produit deux carbures d'hydrogène nouveaux. L'un est représenté par la formule C^8H^7 , et bout à 100° ; l'autre a pour composition C^8H^9 . Son point d'ébullition est à 300° . La somme de ces deux carbures d'hydrogène représente l'hydrogène bicarboné.

(M. MASSON.)



L'alcool, mélangé avec du chlorhydrate d'ammoniaque et chauffé à 260° dans un tube fermé, s'éthérifie complètement. Si l'on élève la température jusqu'à 400° , l'alcool subit une décomposition complexe. Parmi les produits de cette décomposition, on trouve du chlorhydrate d'éthyliaque.

Une réaction de même nature s'opère à 360° entre l'alcool et l'iodhydrate d'ammoniaque.

(M. BERTHELOT.)

Le bichlorure d'étain produit avec l'alcool un composé cristallin qui fond à 75° , et se décompose vers 140° en donnant de l'éther et de l'éther chlorhydrique.

Dans certaines circonstances, le bichlorure de mercure paraît former avec l'alcool une combinaison particulière.

L'azotate de chaux donne avec l'alcool un composé cristallisable qui contient 41 pour 100 d'alcool.

En faisant dissoudre de l'azotate de magnésie dans de l'alcool, on obtient des cristaux nacrés qui retiennent 78 pour 100 d'alcool.

(M. GRAHAM.)

L'azotate de peroxyde de mercure réagit sur l'alcool et donne naissance à un composé cristallin ayant pour formule $C^4H^5O, AzO^5, 3AgO, AzO^5$.

(MM. SOBRERO et SELMI.)

Nous avons déjà vu que l'azotate d'argent et l'azotate de mercure;

chauffés en présence de l'alcool et de l'acide azotique, se changent en fulminates.

Les fluorures de bore et de silicium sont absorbés par l'alcool anhydre avec dégagement de chaleur. (GAY-LUSSAG et THENARD.)

Lorsqu'on distille la combinaison d'alcool et de fluorure de bore, on obtient de l'éther. (M. DESFOSES.)

Suivant d'autres chimistes, le produit distillé est une combinaison de fluorure de bore et d'éther. (M. KUHLMANN.)

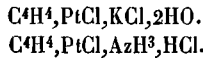
La combinaison d'alcool et de fluorure de silicium distille sans altération vers 160° et ne donne pas d'éther ; lorsqu'elle est traitée par de la potasse, elle régénère de l'alcool pur.

L'action du bichlorure de platine sur l'alcool a été surtout étudiée par MM. Dœbereiner, Berzelius, Liebig et Zeise.

Lorsqu'on fait dissoudre dans l'alcool du bichlorure de platine $PtCl_2$, l'alcool éprouve une oxydation partielle : il se dégage de l'aldéhyde, de l'éther acétique, de l'éther chlorhydrique, et il reste dans la liqueur un composé $C^4H^4, PtCl_2$. Ce corps, soumis à l'action de certains oxydes, de la magnésie par exemple, forme du chlorure de magnésium et donne un corps qui a pour formule C^4H^4, PtO^2 .

Si l'on traite le composé $C^4H^4, PtCl_2$ par de l'azotate d'argent, la moitié du chlore se précipite à l'état de chlorure d'argent, et il se produit un nouveau corps qui a pour formule $C^4H^4, PtCl$.

Le composé $C^4H^4, PtCl$ se combine avec le chlorure de potassium et le chlorhydrate d'ammoniaque, et forme les corps suivants :



ALDÉHYDE VINIQUE. $C^4H^4O^2$.

C^4	400,00	54,54
H^4	54,00	9,09
O^2	200,00	36,37
	<u>654,00</u>		<u>100,00</u>

Ce corps a été découvert par M. Dœbereiner ; mais c'est M. Liebig qui a fait connaître sa composition et ses principales propriétés. Le nom d'aldéhyde signifie alcool déshydrogéné. En effet, l'aldéhyde $C^4H^4O^2$ diffère de l'alcool $C^4H^6O^2$ par 2 équivalents d'hydrogène.

PROPRIÉTÉS. — L'aldéhyde est liquide, incolore, très-limpide, d'une odeur éthérée et suffocante ; il bout à 21°. Sa densité est égale à 0,790. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther ; il est combustible et brûle avec une flamme pâle. Il dissout le phosphore, le soufre et l'iode ; le chlore et le brome le transforment en *chloral* et en *bromal*. L'aldéhyde se change, au contact des alcalis, en une substance résineuse brune (*résine-aldéhyde*).

L'aldéhyde est remarquable par son affinité pour l'oxygène; il réduit plusieurs sels métalliques. Lorsqu'il est mis en contact avec l'azotate d'argent, il détermine presque immédiatement la décomposition du sel; le métal se précipite avec son éclat métallique, et vient tapisser l'intérieur des vases dans lesquels la réaction s'est faite. Cette propriété, qui est caractéristique, sert à reconnaître de petites quantités d'aldéhyde. L'aldéhyde peut absorber 1 équivalent d'oxygène et se transformer en *acide acéteux* qui a pour formule $C^4H^3O^2,HO$. L'acide acéteux se forme également lorsqu'on fait réagir l'oxyde d'argent sur l'aldéhyde; il est nommé quelquefois *acide aldéhydique*.

C'est encore cet acide qui a reçu le nom d'*acide lampique* ou *acide de la lampe sans flamme*, et qui prend naissance lorsque la vapeur d'alcool éprouve une combustion incomplète, sous l'influence des corps divisés, comme la mousse ou le fil de platine. L'acide acéteux peut absorber 1 équivalent d'oxygène et se transformer complètement en acide acétique.

L'alcool, soumis à l'influence d'agents oxydants, donne donc naissance aux corps suivants :

Alcool.....	$C^4H^6O^2$.
Aldéhyde.....	$C^4H^4O^2$.
Acide acéteux.....	$C^4H^3O^3$.
Acide acétique.....	$C^4H^4O^4$.

Dans la fabrication de l'acide acétique, lorsque l'alcool s'acidifie, il se forme probablement de l'aldéhyde et de l'acide acéteux qui donnent quelquefois au vinaigre une saveur particulière.

L'acide aldéhydique forme avec la potasse un sel blanc très-soluble dans l'eau.

L'aldéhydate d'ammoniaque cristallise en rhomboèdres aigus, d'un volume assez considérable. Ces cristaux fondent à 70° et distillent sans altération. Ils sont très-solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool et peu solubles dans l'éther.

Les sels d'argent sont réduits à l'état métallique par une dissolution bouillante d'aldéhydate d'ammoniaque.

Lorsqu'un mélange d'aldéhydate d'ammoniaque, d'acide chlorhydrique et d'acide cyanhydrique est abandonné à lui-même, il se dépose dans la liqueur une substance particulière, qui a été nommée *hydrocyanaldine*.

Le même mélange, chauffé au bain-marie, donne du chlorhydrate d'ammoniaque et une matière nouvelle, l'*alanine*. (M. STRECKER.)

L'aldéhydate d'ammoniaque, en se décomposant par l'action de la chaleur, donne naissance à une base particulière qui a reçu le nom de *tétréallylamine*. (MM. HEINTZ et WISLICENUS.)

Quand on suspend dans un flacon qui contient une petite quantité d'alcool, une capsule remplie de noir de platine, la vapeur alcoolique éprouve,

sous l'influence du métal divisé, une oxydation lente, et se transforme en un liquide qui a reçu le nom d'*acétal*. L'acétal est formé par la combinaison de 2 équivalents d'éther avec 1 équivalent d'aldéhyde.

(M. STAS.)

Si l'on fait passer des vapeurs d'acide cyanique dans de l'aldéhyde anhydre, l'action est très-vive, et il se dégage de l'acide carbonique. En ayant soin de refroidir, on obtient un acide particulier qui a été nommé *acide trigénique* $C^6H^6Az^3O^3,HO$.

(MM. WÖHLER et LIEBIG.)

L'acide trigénique est à peine soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau ; la chaleur le décompose ; ses cristaux ont la forme de prismes.

Le trigénate d'argent a pour formule $AgO, C^6H^6Az^3O^3$.

A la température ordinaire, l'aldéhyde éprouve une transformation isomérique, et se change en un corps cristallisant en aiguilles blanches prismatiques, qui a été nommé *métaldéhyde*. Ce corps se volatilise à 120° sans éprouver la fusion.

(M. LIEBIG.)

L'aldéhyde, exposé pendant un certain temps à la température de 0° , éprouve une nouvelle modification isomérique, et se transforme en un produit blanc, cristallin, qui a reçu le nom d'*élaldéhyde*.

L'élaldéhyde fond à 2° , est très-inflammable, ne brunit pas par l'action de la potasse, ne réduit pas les sels d'argent, et ne se combine pas avec les alcalis.

La potasse, en réagissant sur l'aldéhyde, donne du formiate, de l'acétate, et peut-être de l'aldéhydate de potasse. Il se produit en outre une huile particulière, d'une odeur piquante, qui se résinifie à l'air, et une résine d'un jaune orangé, soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau, à peine soluble dans les alcalis. (M. WEIDENBUSCH.)

L'acide sulfurique et l'acide azotique ne paraissent exercer sur l'aldéhyde qu'une action de contact. L'aldéhyde pur, étendu de la moitié de son volume d'eau, et mis en contact, au-dessous de 0° , avec une trace d'acide sulfurique ou d'acide azotique, dépose de petites aiguilles qui paraissent consister en métaldéhyde de la modification insoluble. Le liquide surnageant contient un nouvel isomère de l'aldéhyde $C^{12}H^{12}O^6$, qui a été nommé *paraldéhyde*.

Ce corps est très-fluide, limpide, d'une odeur aromatique, d'une saveur âcre et brûlante ; sa densité est égale à 4,583. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement ; il est moins soluble dans l'eau ; son point d'ébullition est à 125° ; il s'acidifie à l'air et se convertit en aldéhyde par l'action de l'acide sulfurique.

L'aldéhyde forme, en présence de l'eau et de l'hydrogène sulfuré, une huile épaisse et limpide, d'une odeur d'ail fort pénétrante, qui est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle bout à 180° . Elle a pour formule $C^{12}H^{12}S^7$. L'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, en réagissant sur ce corps, produisent de l'hydrogène sulfuré et une substance cristalline $C^4H^4S^2$, nommée *mercaptan acétylique*.

(M. WEIDENBUSCH.)

Le mercaptan acétylique cristallise en aiguilles blanches, d'une odeur alliacée désagréable; il se sublime à 45°. Il est soluble dans l'alcool, dans l'éther, peu soluble dans l'eau. Quand on le met en contact avec l'acide sulfhydrique, il régénère le composé $C^{12}H^{13}S^7$ qui lui a donné naissance; si on le soumet à l'action d'une solution alcoolique d'azotate d'argent, il forme un précipité blanc qui, par la chaleur, laisse déposer du sulfure d'argent: l'alcool retient en solution un composé $C^{12}H^{12}S^6$, $2(AgO, AzO^5)$.

L'ammoniaque convertit le corps $C^{12}H^{13}S^7$ en un alcaloïde appelé *thialdine*. La thialdine se produit aussi par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une dissolution alcoolique d'aldéhydate d'ammoniaque contenant un excès d'ammoniaque. L'hydrogène sélénié, en réagissant sur l'aldéhydate d'ammoniaque, donne la *séléaldine*. (MM. WÖHLER et LIEBIG.)

L'action du sulfure de carbone sur l'aldéhydate d'ammoniaque donne une troisième base appelée *carbothialdine*.

(MM. LIEBIG et REDTENBACHER.)

L'aldéhyde est vivement attaqué par le perchlorure de phosphore: il se forme ainsi un produit chloré qui a pour formule $C^4H^4Cl^3$. Ce produit est isomère avec le chlorure d'éthylène (liqueur des Hollandais) et a reçu le nom de *chlorure d'éthylidène*. (MM. WURTZ, GEUTHER.)

Le chlorure d'éthylidène, en réagissant sur l'éthylate de soude, donne du chlorure d'aldéhydène C^4H^3Cl .

Les vapeurs d'aldéhyde, en réagissant sur le pentabromure de phosphore refroidi, donnent naissance à un composé bromé analogue, le *bromure d'éthylidène*, qui a pour formule $C^4H^4Br^2$.

Le bromure d'éthylidène, distillé avec de l'éthylate de soude, donne de l'acétal.

L'acide chlorhydrique, en passant dans un mélange de 1 partie d'aldéhyde et de 2 parties d'alcool, produit un composé chloré qui a pour formule $C^8H^9ClO^3$, et qui, distillé avec de l'éthylate de soude, donne de l'acétal.

(MM. WURTZ et FRAPOLI.)

L'action d'un courant de gaz chlorhydrique bien desséché sur l'aldéhyde pur, placé dans un mélange réfrigérant, donne naissance à du *chlorure d'éthylidène* (M. LIEBEN), qui paraît être un hydrate du composé C^4H^3Cl obtenu par l'action de l'oxychlorure de carbone sur l'aldéhyde.

(M. HARNITZ-HARNITZKI.)

Les deux dernières substances sont décomposées par l'eau seule, tandis que le chlorure d'éthylidène est beaucoup plus stable et de nature étherée.

Cette substance paraît identique avec l'éther chlorhydrique chloré: elle présente la même composition centésimale que le chlorure d'éthylène. Ces deux substances, décomposées par une dissolution alcoolique de potasse, produisent un seul et même dérivé, l'éthylène monochloré C^4H^3Cl .

Le chlorure d'acétyle, en réagissant sur l'aldéhyde, donne naissance

à une combinaison que l'on rencontre encore parmi les produits de l'action du chlore sur l'aldéhyde et qui a pour composition $C^8H^7ClO^4$.

(M. MAXWELL SIMPSON.)

Lorsqu'on chauffe au bain d'huile à 180° , dans un tube scellé, un mélange de 1 équivalent d'aldéhyde avec 2 équivalents d'acide acétique anhydre, on réalise une combinaison de ces deux corps, combinaison isomérique avec le glycol diacétique. Cette combinaison peut être isolée en soumettant à la distillation fractionnée le liquide brun qui reste dans le tube. Lorsque l'excès d'aldéhyde et d'acide acétique anhydre a passé à la distillation, la température s'élève rapidement de 140° à 160° , et les dernières portions passent à 170° . On lave à l'eau chaude tout ce qui a passé au-dessus de 140° ; on déshydrate sur le chlorure de calcium et l'on rectifie. On obtient ainsi un liquide bouillant à $168^\circ,8$, doué d'une odeur à la fois alliécée et empyreumatique et d'une faible réaction acide. Ce produit paraît se décomposer par des distillations répétées. Chauffé avec de l'hydrate de potasse, il brunit en formant de l'acétate de potasse et en répandant l'odeur que dégage l'aldéhyde lui-même lorsqu'il se résinifie par l'action de la potasse. La baryte anhydre est sans action sur ce corps; mais lorsqu'on y ajoute un peu d'eau, le mélange brunit comme avec la potasse caustique. La nouvelle substance, chauffée avec l'ammoniaque et l'azotate d'argent, donne un dépôt d'argent métallique.

Sa composition est exprimée par la formule $C^{12}H^{10}O^6$. (M. GEUTHER.)

Si l'on chauffe à 100° dans un tube scellé un mélange d'aldéhyde et d'iodure d'éthyle, ce dernier n'est pas altéré; mais l'aldéhyde se transforme en une modification isomérique présentant tous les caractères du paraldehyde. La substance qui est obtenue ainsi bout de 123° à 124° ; elle possède une densité de vapeur triple de celle de l'aldéhyde.

Le cyanogène gazeux est absorbé en quantité considérable par l'aldéhyde bien refroidi. Si l'on abandonne ensuite cette solution de cyanogène dans l'aldéhyde, dans un tube scellé, à la température ordinaire, on trouve, au bout de quelque temps, l'aldéhyde converti en paraldehyde. Le cyanogène n'a pas subi de transformation notable.

Lorsqu'on chauffe au bain-marie et dans un tube scellé de l'aldéhyde avec une dissolution aqueuse et concentrée de formiate de potasse, il se forme deux couches. La couche inférieure est une couche de formiate de potasse inaltéré. La couche supérieure est formée d'un liquide jaune, un peu visqueux, possédant une odeur pénétrante, qui ne peut être distillé sans altération: ce liquide est constitué essentiellement par un seul corps dont la composition est exprimée par la formule $C^8H^6O^2$.

Cette substance à l'état pur constitue un liquide incolore, neutre, plus léger que l'eau et doué d'une odeur pénétrante. Ce liquide, exposé à l'air, s'épaissit. Il réduit l'oxyde d'argent; il est résinifié par la potasse et noirci par l'acide sulfurique. L'acide azotique l'attaque énergiquement avec dégagement de gaz et formation d'une matière résineuse. Chauffé au-dessus de 200° dans un tube scellé, il se transforme en

une masse noire, presque solide, que surnage une petite quantité d'eau.

Le corps $C^8H^6O^2$ se forme par la soustraction de l'eau des éléments de l'aldéhyde, sous l'influence d'une dissolution de formiate de potasse.

Un examen attentif des propriétés de la substance $C^8H^6O^2$ et des circonstances dans lesquelles elle se forme, conduit à penser qu'elle présente certaines relations de composition et de propriétés avec la résine-aldéhyde. (M. LIEBEN.)

PRÉPARATION. — L'aldéhyde se produit dans un grand nombre de circonstances : il existe parmi les produits de la préparation de l'éther azoteux ; il se forme dans la préparation du fulminate de mercure, dans les combustions incomplètes de l'alcool, dans les produits de la décomposition de l'alcool, et de l'éther par la chaleur ; mais l'aldéhyde se forme surtout en distillant 6 parties d'acide sulfurique, 4 parties d'eau, 4 parties d'alcool et 6 parties de peroxyde de manganèse. La liqueur distillée est mélangée avec de l'éther ammoniacal ; il se forme une combinaison cristalline d'aldéhyde et d'ammoniaque, que l'on nomme *aldéhydate d'ammoniaque*, et qui a pour formule $C^4H^4O^2, AzH^3$. L'aldéhydate d'ammoniaque, distillé avec de l'acide sulfurique étendu, fournit de l'aldéhyde qui est rendu anhydre par une rectification sur du chlorure de calcium.

THIALDINE. $C^{12}H^{13}AzS^4$.

C^{12}	900,00	44,17
H^{13}	162,50	7,97
Az.	175,00	8,58
S^4	800,00	39,28
	<hr/>		<hr/>
	2037,50		100,00

La thialdine est une base cristallisable, d'une densité de 1,191 à 18°, réfractant fortement la lumière, volatile sans décomposition, fusible à 43°, fort peu soluble dans l'eau, très-soluble, au contraire, dans l'alcool et dans l'éther. Elle n'agit pas sur les couleurs végétales, mais se dissout aisément dans les acides et forme des sels cristallisables.

Lorsqu'on fait réagir à 100° l'oxyde d'argent humide sur la thialdine, cette base échange son soufre pour de l'oxygène et se convertit en *leucine*. (MM. CAHOURS, GOESSMANN.)

Les sels de thialdine, chauffés avec une solution d'azotate d'argent, se décomposent comme la thialdine même, en produisant du sulfure d'argent et un gaz inflammable qui présente les propriétés et l'odeur de l'aldéhyde.

La thialdine, calcinée avec de la chaux hydratée, donne de la quino-
léine.

MM. Wœhler et Liebig ont examiné :

Le chlorhydrate de thialdine. $C^{12}H^{12}AzS^4, HCl$.
L'azotate de thialdine $C^{12}H^{13}AzS^4, AzO^5, HO$.

SÉLÉNALDINE. $C^{12}H^{13}AzSe^4$.

La sélénaldine a une odeur faible et désagréable ; elle est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau ; elle s'altère au contact de l'air. (MM. WœHLER et LIEBIG.)

CARBOTHIALDINE. $C^5H^5AzS^2$.

C ⁵	375,00	37,03
H ⁵	62,50	6,17
Az	175,00	17,28
S ²	400,00	39,52
	<hr/>	
	1012,50	100,00

La carbothialdine est insoluble dans l'eau et dans l'éther, peu soluble à froid dans l'alcool, et très-soluble dans l'alcool bouillant.

Cette base, dissoute dans l'alcool, donne avec l'azotate d'argent, un précipité noir verdâtre qui s'altère peu à peu, et se convertit entièrement en sulfure d'argent. Le bichlorure de mercure précipite la carbothialdine en flocons blancs, épais et caillottés. (MM. LIEBIG et REDTENBACHER.)

HYDROCYANALDINE. $C^{18}H^{12}Az^4$.

C ¹⁸	1350,00	61,36
H ¹²	150,00	6,81
Az ⁴	700,00	31,83
	<hr/>	
	2200,00	100,00

Cette substance est cristalline, incolore, inodore, insipide, fusible, volatile, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

La dissolution d'hydrocyanaldine, chauffée en présence de la potasse, dégage de l'ammoniaque et dépose de la *résine-aldéhyde*. Elle ne précipite pas à froid l'azotate d'argent.

L'hydrocyanaldine ne paraît avoir aucune tendance à se combiner avec les acides. (M. STRECKER.)

ALANINE. $C^6H^7AzO^4$.

C ⁶	450,00	40,44
H ⁷	87,50	7,86
Az	175,00	15,73
O ⁴	400,00	35,97
	<hr/>	
	1112,50	100,00

L'alanine a été découverte par M. Strecker.

Cette substance cristallise en prismes obliques à base rhomboïdale. Elle est fusible, inflammable, et brûle avec une flamme violette. Lorsqu'elle est soumise à la distillation, elle se sublime en partie et se dépose sous la forme d'aiguilles dans le col de la cornue.

L'alanine est assez soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. La dissolution aqueuse est neutre aux papiers réactifs et possède une saveur très-sucrée.

Quand on fait agir l'acide azoteux sur l'alanine, il se produit un liquide sirupeux, qui présente les caractères de l'acide lactique obtenu par la fermentation du sucre.

L'alanine s'unit facilement aux acides.

Nous donnons ici la composition de deux sels d'alanine :

Chlorhydrate d'alanine. .	$C^6H^7AzO^4, HCl.$
Azotate d'alanine.	$C^6H^7AzO^4, AzO^5, HO.$

On connaît aussi plusieurs combinaisons d'alanine avec les bases. L'alannate de cuivre a pour formule : $CuO, C^6H^6AzO^3, HO.$

TÉTRÉLALLYLAMINE. $C^{16}H^{13}AzO^4.$

Cette base se présente sous la forme d'une masse résineuse rouge-brun, vue par transparence, et rouge légèrement violette, vue par réflexion. Sa poudre est jaune; elle est plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude, et la dissolution mousse comme de l'eau de savon.

La tétréallylamine est insoluble dans l'éther; elle est très-soluble dans l'alcool, qui en acquiert une réaction alcaline.

Il est difficile de la débarrasser des dernières fractions d'eau; car elle se décompose à 180°.

PRÉPARATION. — La tétréallylamine est obtenue en décomposant l'aldéhydate d'ammoniaque au bain-marie à 100°, dans un ballon surmonté d'un long tube de condensation. Une bonne partie de l'ammoniaque se dégage, et il reste une masse résineuse qui représente la base à l'état impur. On fait dissoudre la masse impure dans l'acide sulfurique, et l'on précipite par l'alcool concentré; le sel est mélangé de sulfate d'ammoniaque qui est éliminé au moyen de potasse: cette dernière dégage l'ammoniaque et précipite la nouvelle base en flocons bruns que l'on fait dissoudre dans l'alcool. En soumettant la dissolution à un courant d'acide carbonique, on précipite la potasse sans toucher à la base organique; enfin on évapore, on fait sécher, et l'on traite par l'alcool absolu, qui ne dissout pas cette dernière et qui est pure quand elle a subi deux ou trois traitements analogues à celui qui vient d'être indiqué.

(MM. HEINTZ et WISLIGENUS.)

ACÉTAL. ALDÉHYDE DIÉTHYLIQUE. $C^{12}H^{14}O^4$.

C^{12}	900,00	61,01
H^{14}	175,00	11,86
O^4	400,00	27,13
	<hr/>		<hr/>
	1475,00		100,00

L'acétal est un des produits de l'oxydation de l'alcool.

L'acétal est liquide, incolore, d'une odeur agréable et d'une saveur caractéristique. Sa densité, prise à 22°,4, est de 0,821. Il bout entre 104° et 106°; la densité de sa vapeur est égale à 4,24. Il est inflammable et brûle avec une flamme brillante. L'eau en dissout 6 fois son volume. Il est miscible en toutes proportions avec l'alcool et l'éther.

Les corps oxydants transforment l'acétal en acide acétique.

Le chlore lui enlève successivement son hydrogène et donne une série de composés chlorés.

L'acétal, chauffé au contact de l'air avec une dissolution de potasse caustique, se convertit en *résine-aldéhyde*.

M. Stas, qui a donné le premier la véritable formule de l'acétal, l'a envisagé comme une combinaison d'une molécule d'aldéhyde avec 2 molécules d'éther.

Les expériences suivantes prouvent que l'acétal renferme en effet deux groupes éthyliques.

Lorsqu'on le traite par l'acide chlorhydrique concentré, il s'y dissout. La liqueur, abandonnée à elle-même, noircit au bout de quelques jours, et tient alors en dissolution une quantité notable d'éther chlorhydrique.

L'acétal, chauffé au bain d'huile dans un tube fermé, avec plusieurs fois son poids d'acide acétique monohydraté, donne de l'éther acétique dont il se forme plus de 1 équivalent pour 1 équivalent d'acétal.

L'acétal peut être envisagé comme la diéthylène du glycol, c'est-à-dire comme du glycol dans lequel 2 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 2 équivalents d'éthyle.

Si cette hypothèse est exacte, l'un et l'autre des groupes éthyliques doit pouvoir être remplacé par du méthyle. L'expérience a montré qu'il en est véritablement ainsi. En distillant un mélange d'alcool et d'esprit de bois avec de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse, on obtient les composés $C^{10}H^{12}O^4$ et $C^8H^{10}O^4$.

PRÉPARATION. — Pour obtenir l'acétal, on dispose au-dessus d'une soucoupe contenant de l'alcool absolu des verres de montre remplis de noir de platine : la distance ménagée entre le noir de platine et la surface de l'alcool doit être seulement de quelques millimètres. Le tout est recouvert d'une cloche dont les bords reposent sur la soucoupe, afin que les vapeurs qui se condensent sur les parois puissent retomber

dans l'alcool. L'appareil est abandonné à lui-même dans un lieu dont la température est de 20° à 25°. Au bout de quelques jours, si l'on a eu le soin de renouveler de temps à autre l'air de la cloche, l'alcool est transformé en un liquide visqueux et acide, qui doit être rectifié sur du carbonate de potasse. Le produit de la distillation est mis en contact avec du chlorure de calcium qui détermine la séparation d'une certaine quantité d'acétal.

L'acétal est purifié par la rectification sur du chlorure de calcium.

(M. STAS.)

L'acétal se forme en quantité notable lorsqu'on distille l'alcool avec un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique. On emploie, pour faire cette opération, les proportions indiquées par M. Liebig : 3 parties de peroxyde de manganèse, 3 parties d'acide sulfurique, 2 parties d'eau et 2 parties d'alcool. Lorsque l'effervescence produite dans les premiers moments de la réaction s'est calmée, on distille et l'on recueille 3 parties de liquide. Les produits de plusieurs opérations ayant été réunis, l'aldéhyde et l'acétal en sont extraits de la manière suivante. Le liquide est introduit dans un grand ballon surmonté d'un tube à boules et mis en communication avec un réfrigérant de Liebig. On distille et l'on recueille à part ce qui passe au-dessous et au-dessus de 80°. La distillation est arrêtée dès que le thermomètre marque 95°.

La première portion est mise en contact pendant quelques heures avec du chlorure de calcium pulvérisé, puis distillée au bain-marie. Ce qui passe avant 60° est employé pour la préparation de l'aldéhyde. Le liquide qui distille entre 60° et 80° est recueilli ensuite et mélangé avec une solution concentrée de chlorure de calcium. Il se sépare une couche abondante d'un liquide étheré qui est mis de côté. Dans le ballon, on trouve quelquefois au-dessus de la solution sirupeuse de chlorure de calcium une certaine quantité du même liquide étheré : ce liquide est réuni au précédent.

La seconde portion du liquide primitif, qui a passé entre 80° et 95°, est soumise de nouveau à la distillation. Le premier tiers du liquide est seul recueilli, puis mis en contact avec du chlorure de calcium. Au bout de quelques heures, on rectifie au bain-marie, et l'on continue cette opération tant que le liquide qui passe, est troublé par une solution concentrée de chlorure de calcium. La couche étherée est séparée et réunie aux liquides étherés précédemment obtenus.

Ces liquides étherés, séparés par le chlorure de calcium, renferment de l'aldéhyde, beaucoup d'éther acétique et de l'acétal. Ce dernier produit, malgré son point d'ébullition assez élevé, est entraîné avec les autres substances plus volatiles que lui. Pour l'en séparer, on agite avec précaution le liquide avec une solution de potasse caustique qui résinifie l'aldéhyde et décompose la majeure partie des éthers composés, à cause de l'élévation de température qui se produit. Au bout de quelques heures de contact, le liquide brun qui surnage la dissolution de

potasse, considérablement augmentée de volume, est décanté et distillé. Le produit de la distillation est mélangé avec une solution de chlorure de calcium qui en sépare une couche d'un liquide étheré renfermant beaucoup d'acétal. La purification en est achevée en l'enfermant dans un tube avec deux fois son volume de potasse caustique, en plaçant le tube horizontalement dans un bain-marie, et en le chauffant pendant vingt-quatre heures.

Pendant cette opération, il diminue encore de volume et se colore légèrement en brun. Après le refroidissement, il est séparé, puis distillé; le produit distillé est agité avec une solution de chlorure de calcium, séparé du liquide étheré qui surnage, et mis en digestion pendant quelque temps avec du chlorure de calcium grossièrement pulvérisé. Quand on le rectifie après l'avoir décanté, la plus grande partie, qui est de l'acétal, passe entre 100° et 105°. (M. WURTZ.)

L'acétal peut encore être obtenu en traitant l'éthylate de soude par le bromure d'éthylidène. La réaction s'accomplit avec une grande énergie.

La difficulté de l'expérience consiste dans la préparation du bromure d'éthylidène. Ce corps prend naissance lorsqu'on fait arriver des vapeurs d'aldéhyde dans du pentabromure de phosphore refroidi. Il se forme du bromoxyde de phosphore et du bromure d'éthylidène. Il ne faut point essayer de séparer ces deux corps par distillation fractionnée: le bromure organique se décomposerait. Le bromoxyde est séparé en introduisant dans le mélange des morceaux de glace avec lesquels il est agité et qui sont renouvelés à mesure qu'ils fondent; on obtient ainsi un liquide jaune, dense, insoluble dans l'eau, se décomposant rapidement au contact de ce liquide, pour peu que la température s'élève, et qu'il est impossible, en raison de cette facile altération, non-seulement de préparer à l'état de pureté, mais même de conserver sans décomposition. Il noircit au bout de quelques jours. Ce liquide renferme du bromure d'éthylidène mélangé avec une certaine quantité de bromoxyde de phosphore et un composé plus riche en carbone, résultant, soit de la décomposition spontanée, soit de l'action de l'eau.

Lorsque ce composé, ou plutôt ce mélange, est ajouté par petites portions à de l'éthylate de soude sec et renfermé dans un ballon refroidi à — 12°, une réaction très-vive se manifeste: une petite quantité d'acétal peut être séparée par distillation du produit de cette réaction.

La production de l'acétal réussit mieux au moyen du procédé suivant:

On ajoute à de l'aldéhyde deux fois son volume d'alcool absolu; on place dans un mélange réfrigérant le vase renfermant le liquide, et l'on y fait passer jusqu'à refus un courant de gaz chlorhydrique. L'opération terminée, on trouve deux couches dans le vase, une couche étherée supérieure et une couche aqueuse inférieure, saturée d'acide chlorhydrique, qui est rejetée. Cette dernière noircit au bout de quelques heures.

Le liquide étheré, distillé sur du marbre en poudre, commence à passer

vers 56°; mais le point d'ébullition s'élève continuellement jusqu'au delà de 100°. A chaque distillation, le produit se décompose : il se dégage de l'acide chlorhydrique et il reste un résidu charbonneux assez considérable.

Lorsqu'on chauffe le chlorure C^8H^9ClO impur, ainsi obtenu, pendant trois à quatre heures au bain-marie et en vase clos avec de l'éthylate de soude, et qu'on distille le produit au bout de ce temps, on obtient un liquide sirupeux. Une solution de chlorure de calcium, agitée avec ce liquide, en sépare une couche abondante d'acétal qu'il est très-facile de purifier par distillation sur du chlorure de calcium en poudre et finalement sur du sodium.

(MM. WURTZ et FRAPOLI.)

L'expérience, ainsi que nous l'avons dit précédemment, a montré que, dans l'acétal, l'un et l'autre des groupes éthyliques peut être remplacé par du méthyle, et que, en distillant un mélange d'alcool et d'esprit de bois avec de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse, on obtient les composés $C^{10}H^{12}O^4$ et $C^8H^{10}O^4$.

Ces composés sont préparés et purifiés de la manière suivante :

On introduit dans une cornue spacieuse 300 parties d'acide sulfurique, 300 parties d'eau, 200 parties de peroxyde de manganèse, et l'on y ajoute un mélange de 110 parties d'alcool et 90 parties d'esprit de bois. Quand l'effervescence produite par la première réaction s'est calmée, on distille de manière à recueillir une quantité de liquide égale à celle du mélange spiritueux qui a été employé. On rectifie ce liquide en ayant soin de recueillir séparément ce qui passe au-dessus et au-dessous de 68°. La distillation est arrêtée à 85°. Les deux portions ainsi obtenues sont traitées comme nous l'avons indiqué pour la préparation de l'acétal, avec cette différence cependant qu'il faut renoncer à extraire l'aldéhyde de la partie la plus volatile. Après avoir rectifié, puis agité avec une solution de chlorure de calcium, le liquide traité à deux reprises par la potasse caustique, on obtient un produit éthéré, d'une odeur particulière, qui renferme une trace de méthylal, de l'acétal et les composés intermédiaires. Ces derniers sont séparés à l'aide de la distillation fractionnée. On remarque, pendant cette opération, que le thermomètre, qui monte presque immédiatement à 60°, se maintient pendant quelque temps entre 60° et 70°, et qu'une autre portion notable du liquide passe entre 80° et 90°.

Après avoir purifié par de nouvelles distillations fractionnées, les portions de liquide qui ont passé entre ces limites de température, on obtient un produit bouillant vers 65° et un autre bouillant vers 85°.

La composition du premier peut être représentée par la formule $C^8H^{10}O^4$. Il est formé par un liquide mobile et incolore, d'une odeur éthérée, pénétrante et rappelant celle des composés méthyliques. Sa densité à 0° est de 0,8555. Il se dissout dans une grande quantité d'eau. Il brûle avec une flamme blanche, bordée de bleu et assez éclai-

Le produit bouillant vers 85° a pour composition $C^{10}H^{12}O^4$. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 3,475.

L'acétal méthylé, ou méthylacétal, est un liquide très-mobile, d'une odeur étherée pénétrante, et analogue à celle de l'acétal lui-même. Il se dissout dans l'alcool en toutes proportions et dans environ quinze fois son volume d'eau. L'eau, et surtout la solution aqueuse de chlorure de calcium, précipitent la solution alcoolique; lorsque l'alcool y prédomine, l'eau ne précipite plus rien de cette solution.

La densité de l'acétal méthylé à zéro a été trouvée de 0,8535. Il est inflammable et brûle avec une flamme éclairante. La potasse caustique ne le décompose pas. (M. WURTZ.)

ACÉTONE.

Nous avons déjà fait observer que les acétones qui sont obtenues par la distillation des acides, se rapprochent des aldéhydes par plusieurs de leurs propriétés, et qu'elles peuvent être considérées comme les éthers des aldéhydes. Nous avons ajouté que dans cette hypothèse, l'acétone serait de l'acétylméthyle et devrait être obtenu par l'action du chlorure d'acétyle sur le zinc-méthyle : c'est ce qui a lieu en effet.

Lorsqu'on fait réagir le chlorure d'acétyle sur le zinc-méthyle, une réaction énergique se produit; il se dégage de l'hydrure de méthyle, et l'on obtient une liqueur sirupeuse d'un rouge foncé. On ajoute de l'eau et l'on distille. Le produit distillé est formé de deux couches. La couche supérieure est en quantité très petite : sa nature n'a pas été déterminée. La couche inférieure aqueuse, traitée par le chlorure de calcium, donne de l'acétylméthyle (acétone), qui est séché sur du chlorure de calcium et purifié par distillation fractionnée.

Le produit pur possède la composition et les propriétés de l'acétone (M. FREUND), dont nous avons déjà examiné les principaux caractères lorsque nous avons considéré l'acétone comme dérivé de l'acide acétique (tome IV, p. 216).

L'acétone, traitée par le sodium, puis soumise à la distillation, donne une huile jaunâtre, très-épaisse, qui se prend au bout de deux heures en une masse cristalline. Cette substance peut être purifiée par dissolution dans une petite quantité d'eau bouillante. Elle se sépare de cette solution en belles tables carrées parfaitement isolées et transparentes. Ces cristaux renferment de l'eau de cristallisation, qu'ils perdent avec leur transparence lorsqu'ils sont exposés pendant quelques instants à l'air. Il est impossible de les dessécher au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique; car ils se volatilisent dans ces conditions : ils ont été desséchés par plusieurs expressions entre des feuilles de papier.

Leur composition est exprimée par la formule $C^6H^{12}O^8$.

Ils contiennent donc de l'acétone ou une modification-isomérique de l'acétone, combinée avec 6 équivalents d'eau de cristallisation. Ces cristaux ne peuvent pas être déshydratés en les laissant séjourner sur de

l'acide sulfurique, ou en les distillant sur du chlorure de calcium. Ils semblent d'ailleurs absorber les éléments de l'eau qu'ils renferment au moment où l'acétone se décompose par l'action du sodium, et non lorsqu'on les fait cristalliser dans l'eau. (M. FITTIG.)

ACTION DE LA CHAUX CAUSTIQUE SUR L'ACÉTONE.

MM. Lœwig et Weidmann ont étudié les produits de la décomposition de l'acétone sous l'influence des alcalis. D'après ces chimistes, le principal produit de la réaction est un corps oléagineux, bouillant au-dessus de 200°, renfermant $C^{12}H^{10}O$, qu'ils ont désigné sous le nom d'*huile de xylite*. Des expériences plus récentes ont montré qu'il se forme, par l'action prolongée de la chaux caustique sur l'acétone, une huile bouillant au-dessus de 200° (M. VOELCKEL). L'action de la chaux sur l'acétone paraît du reste donner naissance à divers produits qui peuvent être séparés par la méthode des distillations fractionnées.

L'acétone est abandonnée pendant plusieurs semaines au contact de la chaux vive. Le liquide est soumis au bout de ce temps à la distillation fractionnée et fournit un produit passant de 100° à 250°. Plusieurs distillations fractionnées permettent d'isoler d'abord un produit bouillant à 129°, qui est identique avec l'oxyde de mésityle. Il constitue un liquide incolore, limpide, doué d'une forte odeur de menthe poivrée et d'une saveur piquante. Il brûle avec une flamme éclairante ; il est insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Sa densité à 23° est de 0,848 ; son point d'ébullition est situé à 131°.

Sa composition est représentée par la formule $C^{12}H^{10}O^2$.

Sa densité de vapeur a été trouvée de 3,673. L'acide azotique résinifie l'oxyde de mésityle. Le chlore forme avec cette substance des produits de substitution.

L'oxyde de mésityle ne se combine pas avec les bisulfites alcalins, ce qui le distingue nettement de son isomère, la dumasine.

En soumettant à la distillation fractionnée la portion, bouillant au-dessus de 200°, du liquide formé par l'action de la chaux sur l'acétone, on obtient un produit oléagineux, bouillant vers 220°, dont la composition est exprimée par la formule $C^{18}H^{14}O^2$. Ce corps, qui est peut-être identique avec la phorone, est formé comme l'oxyde de mésityle par la déshydratation de l'acétone.

L'acétone, en se déshydratant sous l'influence de l'acide sulfurique ou de la chaux, forme la série des produits suivants :

			Points d'ébullition.	
Oxyde de mésityle.	$C^{12}H^{10}O^2$	$= 2(\text{Acétone}) - 2HO$	131°	(FITTIG).
Mésitylène.	$C^{18}H^{12}$	$= 3(\text{Acétone}) - 6HO$	155° à 160°	(HOFMANN).
Phorone?	$C^{18}H^{14}O^2$	$= 3(\text{Acétone}) - 4HO$	210° à 220°	(FITTIG).
Naphte de xylite ..	$C^{14}H^{22}O^6$	$= 4(\text{Acétone}) - 2HO$	110° à 120°	(VOELCKEL).
Huile de xylite . . .	$C^{24}H^{18}O^2$	$= 4(\text{Acétone}) - 6HO$	au-dessus de 200°	(LÖWIG et WEIDMANN).

ACTION DU CHLORE SUR L'ACÉTONE.

L'acétone parfaitement pure et anhydre, soumise à l'action du chlore à la lumière diffuse, absorbe ce gaz avec une telle énergie, qu'il faut refroidir le liquide au commencement de l'opération. On fait passer le chlore tant qu'il réagit à la température ordinaire, et l'on obtient un liquide oléagineux, jaune verdâtre, qui est lavé à l'eau, déshydraté par le chlorure de calcium et distillé. Ce liquide, qui distille entièrement entre 110° et 175° , donne par la rectification un produit passant vers 120° et dont la composition peut être représentée par la formule $C^6H^4Cl^2O^2$.

Cette substance est l'acétone bichlorée (chloral méstitique, M. KANE.) Sa densité à 21° est de 1,236. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 4,32.

L'acétone bichlorée est décomposée par les alcalis caustiques avec dégagement de chaleur et formation de chlorures et de substances brunes résineuses. Elle se combine avec les bisulfites alcalins en formant des composés cristallins.

PRODUITS QUI ACCOMPAGNENT L'ACÉTONE DANS LA DISTILLATION DES ACÉTATES.

L'acétone n'est pas le seul produit qui se forme dans la distillation des acétates.

Lorsqu'on soumet à la distillation fractionnée de grandes quantités d'acétone du commerce, on peut en isoler divers liquides possédant un point d'ébullition plus élevé que celui de l'acétone. Pour obtenir ces liquides aisément et en quantité suffisante, il convient d'opérer sur l'huile brune qui se forme dans la préparation en grand de l'acétone et qui surnage les produits aqueux. Un grand nombre de distillations fractionnées ont permis de séparer de cette huile les trois produits suivants :

	Points d'ébullition.
Méthylacétone.....	$C^3H^8O^2$ de 75° à 77° .
Éthylacétone.....	$C^{10}H^{10}O^2$ de 90° à 95° .
Dumasine.....	$C^{12}H^{10}O^2$ de 120° à 125° .

MÉTHYLACÉTONE. $C^3H^8O^2$.

La méthylacétone est un liquide incolore, doué d'une odeur analogue à celle de l'acétone, miscible en toutes proportions à l'eau et à l'alcool, bouillant entre 75° et 77° , et possédant à 19° une densité de 0,838.

Cette substance forme avec le bisulfite de soude une combinaison définie.

ÉTHYLACÉTONE. $C^{10}H^{10}O^2$.

L'éthylacétone est un liquide limpide, doué d'une faible odeur d'acétone, difficilement soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, bouillant

entre 90° et 95°, et possédant à 19° une densité de 0,842. Ce liquide se mêle au bisulfite de soude avec dégagement de chaleur et donne ainsi une combinaison qui se dépose bientôt sous forme de paillettes nacrées.

DUMASINE. $C^{12}H^{10}O^2$.

Cette substance a été découverte par sir R. Kane. Elle a été observée de nouveau par M. Heintz, qui lui a assigné la formule $C^{12}H^{10}O^2$.

La dumasine est liquide, plus légère que l'eau, dans laquelle elle ne se dissout pas. Elle est miscible en toutes proportions avec l'alcool. Son point d'ébullition est situé entre 120° et 125°.

Lorsqu'on agite la dumasine pendant quelque temps avec une dissolution concentrée de bisulfite de soude, elle finit par se prendre en une masse cristalline qui constitue une combinaison des deux corps. Cette combinaison se dissout dans l'eau froide; mais l'eau chaude en sépare instantanément la dumasine.

L'acide azotique transforme la dumasine en acide oxalique. Lorsqu'on la distille avec un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide chlorhydrique, il passe une huile incolore, plus dense que l'eau, bouillant entre 150° et 155° et renfermant $C^{12}H^8Cl^2O^2$. (M. FITTIG.)

ACTION DE L'AMALGAME DE SODIUM SUR L'ALDÉHYDE ET SUR L'ACÉTONE.

L'action de l'amalgame de sodium sur l'aldéhyde et sur l'acétone présente des résultats remarquables.

En effet il est facile, avec l'amalgame de sodium, de convertir l'aldéhyde en alcool. L'expérience réussit dans les plus mauvaises conditions, c'est-à-dire en mettant simplement une solution aqueuse et étendue d'alcool au contact de l'amalgame de sodium. La soude, formée dans ce cas, résinifie une portion de l'aldéhyde, mais une autre portion de ce corps se convertit en alcool.

La quantité d'alcool formée est notable lorsqu'on a soin d'ajouter à la liqueur, convenablement refroidie, de l'acide chlorhydrique par petites portions, de manière que le liquide conserve toujours une légère réaction acide. Dans ce cas, la transformation s'accomplit rapidement.

La réaction terminée, si l'on soumet le produit à la distillation, on ne retrouve plus une trace d'aldéhyde; mais on peut séparer des premiers produits qui ont passé, à l'aide du carbonate de potasse sec, une couche d'un liquide qui renferme une quantité notable d'alcool. Celui-ci passe d'abord lorsqu'on rectifie le produit, mais, à la fin, le thermomètre s'élève peu à peu au-dessus de 90°, et il reste une petite quantité d'un liquide offrant l'odeur et la saveur de l'acraldéhyde de M. Bauer ou du corps obtenu par M. Lieben par l'action de certains sels sur l'aldéhyde.

(M. WURTZ.)

L'amalgame de sodium, en réagissant sur l'acétone, la transforme en un alcool qui paraît identique avec l'alcool propylique.

(M. FRIEDEL.)

ACIDE ACÉTIQUE.

Nous avons donné, en examinant précédemment les propriétés des acides organiques, les propriétés de l'acide acétique qui se produit par l'oxydation de l'alcool ainsi que de l'aldéhyde.

Nous examinerons encore ici quelques-uns de ses dérivés.

ACIDE THIACÉTIQUE. $C^4H^3OS^2,HO$.

L'acide thiacétique constitue un liquide incolore, doué d'une odeur désagréable, piquante et rappelant en même temps celle de l'acide acétique et celle de l'hydrogène sulfuré. Sa densité est de 1,074 à 10°. Il ne se solidifie pas à 17°. Son point d'ébullition est à 93°. Sa densité de vapeur, déterminée à 180°, a été trouvée égale à 2,465 : elle est égale à 3,04 à 130°, c'est-à-dire à une température assez rapprochée de son point d'ébullition.

L'acide thiacétique se dissout dans l'eau, surtout lorsqu'elle est chaude, et mieux encore dans l'alcool. Lorsqu'on le maintient pendant longtemps à une température de 180° à 200°, il éprouve une décomposition partielle : il se sépare du soufre et il se dégage de l'hydrogène sulfuré.

Le chlore décompose l'acide thiacétique avec dégagement de chaleur et en formant du chlorure de soufre, de l'acide chlorhydrique et du chlorure d'acétyle.

L'acide azotique le décompose à une douce chaleur avec explosion. L'acide sulfurique concentré le décompose, avec production de chaleur, dégagement d'hydrogène sulfuré, et plus tard d'acide sulfureux, et avec dépôt de soufre.

Les *thiacétates* sont obtenus en dissolvant les oxydes et les carbonates dans l'acide libre ; ils peuvent également se produire par double décomposition au moyen du thiacétate de baryte et des sulfates solubles.

Les *thiacétates de potassium, de sodium, de baryum, de strontium, de calcium*, sont solubles dans l'eau et cristallisables.

Lorsqu'on traite l'acide thiacétique par l'oxyde de mercure, la masse s'échauffe à tel point, qu'une portion de l'acide se volatilise et que le sel de mercure formé se réduit partiellement en sulfure ; on obtient du thiacétate de mercure, sous la forme d'un précipité blanc, très-abondant, en ajoutant du sublimé corrosif à une solution de thiacétate de potasse. La réaction de l'aniline sur l'acide thiacétique donne naissance à de l'acétanilide et à un dégagement d'hydrogène sulfuré.

L'acide thiacétique a été obtenu en traitant l'acide acétique concentré par le pentasulfure de phosphore : il est à l'acide acétique ce que le mercaptan est à l'alcool.

(MM. KÉKULÉ, ULRICH.)

PEROXYDE D'ACÉTYLE.

Le peroxyde d'acétyle est un liquide visqueux, doué d'une saveur très-âcre : la plus petite goutte, déposée sur la langue, y développe le goût du piment. Ce liquide, délayé dans de l'eau, décolore instantanément le sulfate d'indigo ; il suroxyde le protoxyde de manganèse et transforme le cyanoferrure de potassium en cyaniferrure. Traité par l'eau de baryte, il forme du bi-oxyde de baryum et de l'acétate de baryte. Une seule goutte de peroxyde d'acétyle, chauffée sur un verre de montre, le brise avec une violente explosion.

Sa composition est représentée par la formule $C^4H^3O^4$.

Le peroxyde d'acétyle est préparé en mélangeant des quantités équivalentes d'acide acétique anhydre et de peroxyde de baryum délayé dans l'éther anhydre. Ce mélange, qui donne lieu à un dégagement de chaleur, doit se faire graduellement. La solution éthérée, séparée de l'acétate de baryte par filtration, est distillée au bain-marie, et le résidu est lavé avec de l'eau à plusieurs reprises. On obtient ainsi un liquide visqueux qui constitue le peroxyde d'acétyle. (M. BRODIE.)

ÉTHER VINIQUE. C^4H^5O .

C ⁴	300,00	64,86
H ⁵	62,50	13,51
O.....	100,00	21,63
	<u>462,50</u>		<u>100,00</u>

PROPRIÉTÉS. — L'éther est incolore, très-fluide, d'une odeur forte et d'une saveur brûlante. Il est tout à fait neutre. Sa densité, à la température de 12°, est de 0,7237. Son pouvoir réfringent est considérable. Il ne conduit pas l'électricité. Il entre en ébullition à 35°,6.

(GAY-LUSSAC.)

L'éther produit un grand froid en s'évaporant ; la température s'abaisse de plusieurs degrés au-dessous de zéro. Un froid considérable peut solidifier l'éther. La densité de sa vapeur est de 2,565. 2 volumes de vapeur représentent 1 équivalent d'éther. La vapeur d'éther est lourde ; il arrive fréquemment qu'en tombant sur des corps enflammés ou des charbons rouges, elle prend feu et peut devenir la cause d'accidents graves.

L'éther produit en brûlant une belle flamme blanche, fuligineuse, beaucoup plus éclairante que celle de l'alcool.

La vapeur d'éther, mélangée avec l'oxygène ou avec l'air, forme un véritable mélange détonant.

L'éther se dissout dans 10 parties d'eau, et en toute proportion dans l'alcool. L'eau saturée d'éther est plus lourde que ce liquide, et quand on mêle avec 10 parties d'eau plus d'une partie d'éther, on voit surnager au-dessus de l'eau saturée d'éther une couche bien distincte d'éther qui

contient elle-même une certaine quantité d'eau. L'éther du commerce est souvent altéré par de l'alcool; on reconnaît facilement la présence de ce dernier liquide en mêlant dans un tube gradué l'éther avec une petite quantité d'eau qui dissout surtout l'alcool et diminue le volume de l'éther impur dans des proportions beaucoup plus considérables que s'il était pur.

L'oxygène, à la température ordinaire, acidifie lentement l'éther; l'oxydation est plus rapide par l'intervention de la chaleur. Si l'on suspend, au-dessus d'une lampe qui contient de l'éther, un fil de platine très-fin, on forme ce qu'on appelle une *lampe sans flamme*: le fil de platine devient incandescent; par sa présence, il détermine l'oxydation de l'éther, et cette action chimique développe assez de chaleur pour faire rougir le fil métallique. Il se forme dans ce cas de l'acide acétique, de l'aldéhyde et de l'acide aldéhydique.

On décompose facilement l'éther en le faisant passer à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge: il se produit alors des carbures d'hydrogène et de l'aldéhyde.

L'éther dissout $\frac{1}{80}$ de soufre et $\frac{1}{37}$ de phosphore. L'action prolongée du phosphore sur l'éther donne naissance à des corps organiques phosphorés.

(M. ZEISE.)

L'iode et le brome se dissolvent avec facilité dans l'éther. En réagissant sur l'éther, l'acide sulfurique produit de l'acide sulfovinique.

L'acide azotique décompose l'éther à chaud et donne de l'acide carbonique, de l'acide acétique et de l'acide oxalique. ;

Si l'on soumet à la distillation de l'éther saturé de gaz acide chlorhydrique, on obtient de l'éther chlorhydrique.

Le potassium et le sodium attaquent lentement l'éther et dégagent de l'hydrogène.

L'éther absorbe le gaz ammoniac et dissout certains chlorures métalliques, tels que ceux de zinc, de mercure, d'or, etc. M. Kuhlmann a obtenu une combinaison cristalline d'éther et de perchlorure de fer. L'éther forme également des composés définis en s'unissant à d'autres chlorures.

PRÉPARATION. — L'éther se produit dans un grand nombre de circonstances; sa formation a été surtout signalée dans les produits de l'action réciproque de l'alcool et des acides sulfurique, phosphorique, arsénique, du fluorure de bore, des chlorures de zinc et d'étain, et du potassium, etc.

De tous ces corps, celui qui transforme le plus facilement l'alcool en éther, est l'acide sulfurique concentré; aussi l'emploie-t-on pour ainsi dire exclusivement dans cette préparation.

On obtient l'éther en faisant réagir l'acide sulfurique sur l'alcool à l'aide de la chaleur. L'opération se fait avec facilité dans l'appareil de Scottmann (*fig. 18*), pharmacien de Berlin.

Cet appareil se compose: 1° d'une grande cornue de verre, tubulée, que l'on enterre dans un bain de sable jusqu'à la hauteur où le mélange doit s'élever dans la cornue; 2° d'une allonge qui éloigne la cornue du

réfrigérant ; 3° d'un ballon qui reçoit le bout de l'allonge et dont le col est adapté, au moyen d'un bouchon, à un réfrigérant (le serpentín d'un alambique ordinaire peut être avantageusement employé). A une certaine distance de la cornue se trouve un grand flacon rempli d'alcool, qui porte latéralement à sa base une tubulure : cette tubulure doit être plus élevée que celle de la cornue. La tubulure du flacon reçoit un tube qui est mis

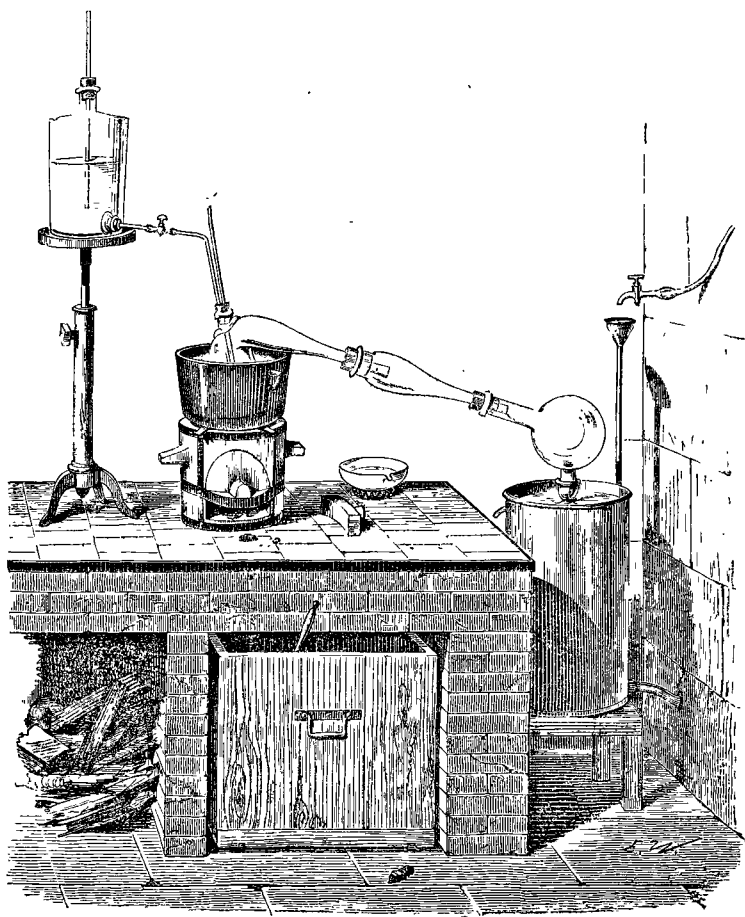


Fig. 18.

en communication avec la cornue et pénètre, par la tubulure de celle-ci, dans le mélange d'acide sulfurique et d'alcool qui doit fournir l'éther. L'appareil étant disposé, on mêle dans une terrine l'alcool avec l'acide sulfurique, en ayant la précaution d'y introduire d'abord l'alcool et d'y verser peu à peu l'acide en agitant sans cesse. Ce mélange, après son refroidissement, est introduit dans la cornue : on l'y porte à l'ébullition ; on ouvre ensuite le robinet adapté au tube de verre, et l'on fait arriver

continuellement de l'alcool dans la cornue, de manière que ce liquide remplace, pendant toute la durée de l'opération, la portion du produit qui a été distillée.

Les proportions d'alcool et d'acide sulfurique qui réussissent le mieux, dans la préparation de l'éther, sont les suivantes :

Alcool à 32° centésimaux . .	70 parties.
Acide sulfurique concentré.	100 parties.

(M. SOUBEIRAN.)

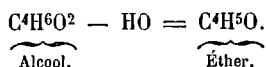
On introduit dans la cornue un thermomètre qui est maintenu à 140° pendant la durée de l'opération. Le même acide sulfurique peut servir pendant plusieurs jours à la conversion de l'alcool en éther.

L'éther qui a distillé est mêlé d'eau, d'alcool, d'une petite quantité d'huile douce de vin, d'acide sulfurique et d'acide sulfovinique. Il est mis en digestion pendant vingt-quatre heures avec une dissolution de potasse ou de soude caustique, en ayant soin d'agiter de temps en temps le mélange. L'éther vient surnager la dissolution alcaline, et peut être rectifié par une ou par deux nouvelles distillations sur de la chaux vive.

Quand on ne veut préparer qu'une petite quantité d'éther à la fois, on peut employer une simple cornue de verre communiquant avec un récipient que l'on a soin de maintenir constamment froid, à l'aide d'un courant d'eau de puits.

L'éther peut être obtenu par l'action de l'oxyde d'argent sur l'iodeure d'éthyle. Lorsqu'on traite l'oxyde d'argent sec par une quantité équivalente d'iodure d'éthyle, ces deux corps réagissent immédiatement l'un sur l'autre. Il se forme par double décomposition de l'iodure d'argent et de l'oxyde d'éthyle (éther vinique). On opère dans un ballon dont le col est fermé à la lampe et qui est plongé dans l'eau froide pour modérer la réaction; sans cette précaution, cette dernière serait tellement violente, et il en résulterait un si grand dégagement de chaleur, que le ballon ferait explosion au bout de quelques minutes. A froid, la décomposition se fait lentement, et, au bout d'un ou deux jours, il s'est formé une quantité d'éther correspondante à la quantité d'iodure d'éthyle employée. L'éther obtenu par distillation au bain-marie renferme encore une trace d'iodure qui est enlevée en faisant digérer le produit avec une petite quantité d'oxyde d'argent. (M. WURTZ.)

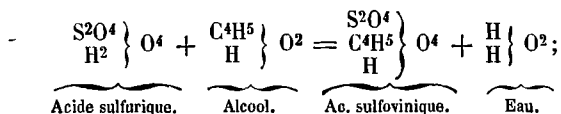
THÉORIE DE L'ÉTHÉRIFICATION. — La transformation de l'alcool en éther est restée longtemps inexplicquée. Ces deux composés ne diffèrent entre eux que par les éléments de 1 équivalent d'eau; on a d'abord pensé que l'acide sulfurique, en réagissant sur l'alcool, éliminait simplement 1 équivalent d'eau :



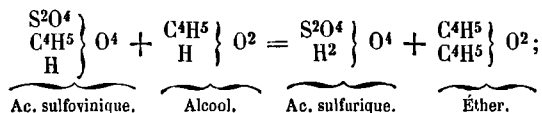
L'affinité de l'acide sulfurique pour l'eau était considérée comme la cause déterminante de cette réaction ; mais en remarquant que la présence d'une quantité d'eau assez considérable ne s'opposait pas à la formation de l'éther, et que l'on retrouvait de l'eau dans les produits de la distillation, M. Mitscherlich a émis l'opinion que l'acide sulfurique agissait sur l'alcool comme le platine divisé sur un mélange d'oxygène et d'hydrogène. L'éthérification pour ainsi dire indéfinie de l'alcool aqueux par une même quantité d'acide sulfurique, et la production de certains éthers composés, comme l'éther butyrique, sous l'influence du même acide étendu d'une grande quantité d'eau, semblaient confirmer cette opinion.

La question en était à ce point lorsque M. Williamson, à l'aide d'expériences fort ingénieuses, démontra que la production continue de l'éther sous l'influence d'une quantité limitée d'acide sulfurique est le résultat de deux doubles décompositions successives.

Considérant l'alcool, l'éther et l'acide sulfurique comme des corps binaires, c'est-à-dire comme des combinaisons résultant de l'union de deux parties pouvant être remplacées par double décomposition, M. Williamson pense que l'acide sulfurique $\frac{\text{H}}{\text{H}}\text{S}^2\text{O}^4$, mis en présence d'une première molécule d'alcool $\frac{\text{C}^4\text{H}^5}{\text{H}}\text{O}^2$, échange une molécule d'hydrogène contre de l'éthyle C^2H^5 , et forme ainsi de l'eau et de l'acide sulfovinique :



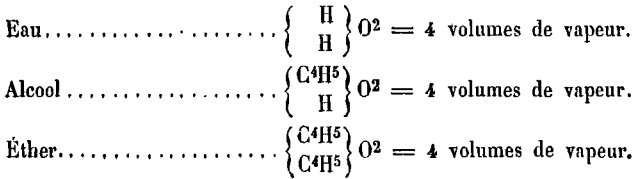
qu'une seconde molécule d'alcool, en agissant sur l'acide sulfovinique qui a pris naissance, s'empare de l'éthyle, substitue de l'hydrogène à la place de l'éthyle enlevé, et produit de l'acide sulfurique et de l'éther :



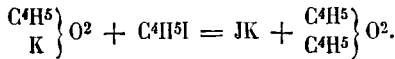
que l'acide sulfurique régénéré, se trouvant en contact avec une troisième molécule d'alcool, se convertit en acide sulfovinique, et complète ainsi le cercle des réactions qui donnent lieu à un dégagement simultané de vapeurs d'eau et d'éther.

Cette théorie de l'éthérification ne repose pas sur une hypothèse gratuite ; elle est le résultat de l'expérience. En effet, M. Williamson, ayant préparé de l'acide sulfovinique et l'ayant fait réagir sur de l'alcool pur, a pu se convaincre de la transformation de ce dernier en éther en se plaçant dans des circonstances analogues à celles de la production de cette substance. Dans cette manière de voir, il existerait entre l'alcool et l'éther une relation des plus simples que nous retrouvons entre les

acides hydratés et les mêmes acides considérés à l'état anhydre. Si nous supposons, en effet, que l'alcool dérive d'une double molécule d'eau dans laquelle 1 équivalent d'hydrogène serait remplacé par 1 molécule du carbone d'hydrogène, C⁴H⁴, l'éther deviendra le résultat de la substitution d'un nouvel équivalent de ce carbure d'hydrogène à la seconde molécule d'eau, de telle sorte qu'on devra représenter la composition de l'alcool et de l'éther au moyen des formules suivantes :



Ce qui donne gain de cause à cette dernière manière de voir, c'est la formation remarquable de l'éther dans l'action réciproque de l'iode d'éthyle et de l'alcool potassé. En effet, on a :

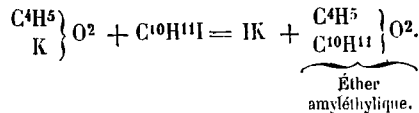
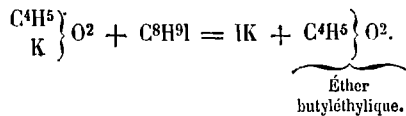
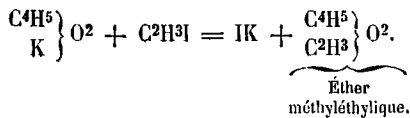


On pourrait objecter que, dans cette circonstance, il s'est produit 2 molécules d'éther :



Mais il est facile de lever cette objection et de prouver d'une manière incontestable que la formule de l'éther doit bien être représentée telle que nous l'avons écrite plus haut.

En effet, si l'on remplace l'iode d'éthyle par les iodures des différents radicaux alcooliques, tels que le méthyle, le butyle, l'amyle, etc., on obtient une série de composés parfaitement définis, véritables éthers mixtes, analogues par leurs propriétés à l'éther ordinaire, et dont la génération s'explique d'une manière toute semblable. On aurait, dans ces diverses circonstances :



On pourrait également obtenir ces éthers mixtes, ainsi que l'a constaté M. Williamson, en faisant réagir sur l'alcool de l'acide sulfométhylrique, de l'acide sulfobutylrique ou de l'acide sulfamylrique.

USAGES. — L'éther doit être considéré comme un dissolvant très précieux pour l'analyse immédiate ; il sert à préparer un grand nombre de bases organiques, à purifier les corps gras, à dissoudre le caoutchouc, etc., etc.

L'éther est employé en médecine, principalement comme antispasmodique. Appliqué sur le front, il y produit un froid considérable qui le fait employer dans le traitement des céphalalgies.

L'histoire de l'éther se rattache, comme tout le monde le sait, à l'une des plus belles applications qui aient jamais été faites dans l'art médical. Introduit dans les organes de la respiration, il détruit la sensibilité, et permet au chirurgien de pratiquer des opérations qui, le plus souvent, ne causent aucune douleur aux malades qui les subissent.

COMBINAISONS DE L'ÉTHER AVEC LES BROMURES.

Parmi les combinaisons que l'éther forme avec les différents sels, les combinaisons qu'il forme avec les bromures ont été l'objet d'une étude spéciale : nous les examinerons avec détail.

Le bromure d'antimoine et celui d'arsenic se dissolvent dans l'éther anhydre, et donnent lieu à deux couches de liquide dont l'inférieure, plus visqueuse, représente une combinaison de bromure et d'éther. Le bromure de bismuth ne s'unit pas dans ces conditions ; pour qu'il forme une combinaison pareille, il faut recourir, soit à la pression, soit à l'action indirecte.

Les composés ainsi obtenus sont insolubles ou peu solubles dans l'éther et le sulfure de carbone, solubles dans l'alcool. Ils se décomposent par l'action de l'eau, en donnant naissance à de l'alcool et à un oxybromure ; ils se décomposent aussi sous l'influence de la chaleur et même à la température ordinaire, lorsqu'ils sont abandonnés sous une cloche sur l'acide sulfurique : le résidu est du bromure plus ou moins pur.

Ils décomposent les carbonates avec effervescence, sont précipités par le gaz sulfhydrique, même sec, absorbent l'ammoniacque, soit gazeuse, soit en dissolution dans l'alcool absolu, et donnent lieu à du bromure ammoniacal amorphe et exempt de matière organique.

ÉTHER BROMOBISMUTHIQUE.

Le bromure de bismuth, Br^3Bi , chauffé en vases clos à 100° centigrades avec de l'éther anhydre, se dissout et forme deux couches, dont

l'inférieure est colorée : cette deuxième couche est l'éther bromobismuthique.

Ce corps peut encore être obtenu en agitant l'éther sulfurique avec du brôme et du bismuth en poudre.

Ces deux couches peuvent ne pas se produire quand l'éther renferme de l'alcool, de même qu'elles disparaissent en présence de ce liquide.

La couche supérieure, traitée séparément par du brôme et du bismuth en poudre, devient à son tour huileuse, et susceptible dès lors de se mêler en toute proportion avec la couche inférieure avec laquelle elle s'est complètement identifiée.

Cette couche huileuse perd promptement dans le vide l'excédant d'éther qu'elle renferme et cristallise en beaux prismes rhomboïdaux contenant 2 équivalents d'éther pour 1 de bromure; ces prismes, très-déliquescents, se liquéfient à l'air en peu de minutes.

Leur composition peut être représentée par la formule :



Ce composé étheré n'est pas volatil; il se décompose par l'action de la chaleur et donne de l'acide bromhydrique, de l'éther bromhydrique, de l'éther, un peu d'alcool et un résidu jaune de bromure de bismuth contenant un peu d'oxyde.

Une décomposition pareille s'opère spontanément à la longue : l'éther bromobismuthique, abandonné à l'air, en été, se dessèche petit à petit et se transforme en une masse jaune, ambrée, de bromure de bismuth recouvert d'écailles d'oxybromure.

Ce composé absorbe le gaz ammoniac : le précipité qui en résulte se décompose à chaud en un sublimé blanc de bromure d'ammonium et en un liquide rouge, volatil et soluble dans l'éther, qui l'abandonne ensuite en une masse cristalline, déliquescente.

L'éther bromobismuthique désorganise à chaud le papier, surtout lorsqu'il contient de l'acide bromhydrique.

Le sulfure de carbone, qui est sans action sur cet éther, n'en empêche pas la formation lorsque, après avoir été mêlé avec de l'éther, il est additionné de brôme et de bismuth en poudre; les deux couches se produisent sans difficulté; le sulfure de carbone se rend à la partie supérieure.

Des combinaisons semblables peuvent être obtenues avec les alcools et avec d'autres éthers : la combinaison obtenue avec l'alcool absolu s'épaissit dans le vide, se couvre d'une pellicule noire, et se prend en une bouillie d'aiguilles prismatiques, déliquescentes, très-molles, baignées d'une eau mère visqueuse.

Le chlorure de bismuth produit un éther chlorobismuthique; il n'en est pas de même de l'iodure.

ÉTHER BROMO-ANTIMONIQUE.

L'éther bromo-antimonique ne se décompose que partiellement sous l'influence de la chaleur, sans doute parce que le bromure d'antimoine est plus volatil que celui de bismuth. Cet éther, préparé par union directe ou bien au moyen de l'éther, du brôme et de l'antimoine en poudre, constitue un liquide plus ou moins huileux. A 91° centigrades, il commence à bouillir ; le thermomètre monte ensuite jusqu'à 140° ; il se dégage du brôme dans l'intervalle, et l'on trouve de l'acide bromhydrique, de l'éther, ainsi que l'éther bromo-antimonique à l'état de couche inférieure dans le récipient.

Le résidu refroidi se compose de bromure d'antimoine cristallisé et coloré par du charbon.

L'éther bromo-antimonique, obtenu avec l'éther, le brôme et l'antimoine, offre une coloration rouge, occasionnée par un peu d'hydrocarbure de brôme $C^4H^4Br^2$ qui s'est formé pendant la réaction aux dépens des éléments de l'éther.

L'éther bromo-antimonique, traité jusqu'à saturation par du brôme et de l'antimoine, et filtré, donne un liquide jaune foncé, ne se solidifiant pas dans la glace, dont la composition peut être représentée par la formule $Br^3Sb + 2(C^4H^5O)$.

Le composé à 4 équivalents d'éther s'enflamme au contact du feu, brûle avec une flamme blanche et laisse un résidu huileux qui cristallise par le refroidissement.

Le composé à 2 équivalents d'éther ne brûle que lorsqu'on le chauffe.

ÉTHER BROMO-ARSÉNIQUE.

Les propriétés de l'éther bromo-arsénique se calquent sur celles de l'éther bromo-antimonique ; l'éther bromo-arsénique, plus volatil que ses deux congénères, n'est cependant pas plus stable : en effet, sous une cloche et sur l'acide sulfurique, il perd, en peu de temps, les éléments de l'oxyde éthylique, et forme de longs prismes brillants, formés d'aiguilles accolées, de bromure d'arsenic. Le zinc est sans action sur l'éther bromo-arsénique.

L'éther bromo-arsénique se volatilise en partie sous l'influence de la chaleur : toutefois une notable portion du produit se décompose, et il reste comme résidu une grande quantité de bromure d'arsenic.

ÉTHER BROMO-ALUMINIQUE.

L'éther bromo-aluminique s'obtient facilement en traitant l'éther anhydre par du brôme et de la limaille d'aluminium. L'attaque se fait avec

une grande énergie, et, pour la modérer, il est nécessaire de plonger le ballon dans l'eau froide; on ne tarde pas à obtenir les deux couches caractéristiques : l'éther cherché se trouve dans la couche inférieure.

De toutes les combinaisons analogues obtenues jusqu'ici, l'éther bromo-aluminique est le seul qui soit volatil sans décomposition notable; en ne recueillant que les derniers produits de la distillation, on obtient un sublimé jaune, très-fusible, très-déliquescent, qui devient blanc sous une cloche et sur l'acide sulfurique, et qui se dissout imparfaitement dans l'eau, en laissant, à la longue, un dépôt d'alumine hydratée.

La composition de l'éther bromo-aluminique peut être représentée par la formule $\text{Br}^3\text{Al}^2 + 2(\text{C}^4\text{H}^6\text{O})$.

L'éther bromo-aluminique désorganise la cellulose : le papier qui avait servi à filtrer cet éther, a été transformé ainsi, en peu de jours, en glucose. Est-ce le brôme lui-même qui occasionne cette transformation, ou bien ne la produit-il que médiatement en ce qu'il constitue une source d'acide bromhydrique qui peut se dégager à l'état naissant? Des expériences ultérieures peuvent seules le décider.

Un éther *iodo-aluminique* a été obtenu également par voie indirecte.

ÉTHER BROMOSTANNIQUE.

L'éther bromostannique désorganise également la substance ligneuse. Cet éther est moins stable que l'éther bromo-aluminique, et se réduit assez promptement en bromure d'étain. Il cristallise dans son eau mère par refroidissement; les cristaux sont déliquescents, ils se subliment dans le flacon même. Ils se décomposent par l'action de la chaleur; l'éther et le bromure d'étain se dégagent séparément : ce dernier se condense en prismes qui paraissent appartenir au système hexagonal. L'éther bromostannique est très-soluble dans l'eau, comme le bromure d'étain, et tournoie avec force à la surface de l'eau avant de se dissoudre.

AUTRES ÉTHERS BROMOMÉTALLIQUES.

Les éthers bromozincique et bromocadmique offrent peu de stabilité; leur formation se complique de celle de l'hydrocarbure de brôme.

Mais le fer est énergiquement attaqué par l'éther bromuré; il se produit un *éther bromoferrique*, d'un rouge intense, qui se décompose par l'action de la chaleur. Il se dissout dans l'eau qu'il colore en jaune plus ou moins foncé; la dissolution possède les propriétés des sels de fer.

Dans les mêmes circonstances, le mercure donne promptement naissance à deux couches; l'*éther bromomercurique*, qui se trouve dans la couche inférieure, se décompose en peu de temps, et abandonne une cristallisation de bromure de mercure, d'ailleurs assez soluble dans l'éther et régénérant les deux couches avec cet éther:

Les eaux mères dans lesquelles le bromure de mercure excédant s'est déposé, possèdent une composition définie qui peut être représentée par la formule $\text{BrHg} + 3(\text{C}^4\text{H}^5\text{O})$.

L'or et le palladium se dissolvent un peu ; le liquide rouge qui se forme ainsi, est, en majeure partie, de l'hydrocarbure de brome.

Le platine n'est pas altéré.

L'argent est attaqué peu à peu et se transforme en bromure d'argent, qui reste à l'état de poudre blanche au fond du vase.

Le plomb se combine plus rapidement et forme, au bout de quelques heures, du bromure de plomb. Comme ce bromure est assez soluble dans l'eau bouillante, on peut ainsi, en très-peu de temps, obtenir une abondante cristallisation de ce bromure. L'éther n'en dissout aucune trace, pas plus que l'alcool.

Le bismuth étant soluble dans ces conditions, on pourra probablement tirer parti de ce fait dans l'analyse des alliages de bismuth et d'antimoine.

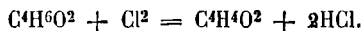
Dans la préparation des éthers bromo-métalliques indiqués, il n'est pas indifférent de projeter le métal dans l'éther bromuré ou de le plonger d'abord dans le brome, et d'ajouter ensuite l'éther ; l'attaque se fait bien mieux dans le premier cas que dans le second, et tel métal, le cadmium ou le mercure par exemple, donne promptement naissance aux deux couches lorsqu'on verse le brome sur le métal trempé dans l'éther, tandis que, par l'opération inverse, les deux couches ne se produisent qu'au bout de quelques heures.

Cette attitude des métaux à l'égard du brome rappelle la passivité du fer, du nickel et du cobalt en présence de l'acide azotique fumant.

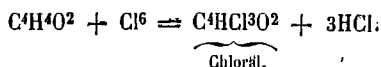
(M. Negules.)

ACTION DU CHLORE SUR L'ALCOOL.

Si l'on fait arriver du chlore dans de l'alcool humide, on obtient certains produits de l'oxydation de l'alcool que nous avons décrits précédemment, ou bien des produits chlorés que nous examinerons plus loin. Mais lorsque l'alcool est anhydre, 2 équivalents de chlore lui enlèvent 2 équivalents d'hydrogène et le transforment en aldéhyde :



En continuant à faire agir le chlore sur l'alcool, 6 équivalents de ce gaz entrent dans la réaction, et forment de l'acide chlorhydrique et un nouveau corps qui a reçu le nom de *chloral* :



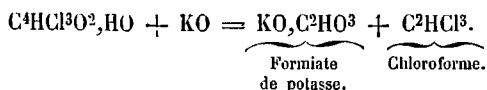
CHLORAL. $C^4HCl^3O^2$.

C ⁴	300,00	16,28
H.....	12,50	0,67
Cl ³	1329,60	72,17
O ²	200,00	10,88
	1842,10		100,00

Le chloral peut être considéré comme de l'aldéhyde dans lequel 3 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 3 équivalents de chlore. Le chloral est liquide, oléagineux ; son odeur pénétrante provoque le larmolement ; sa saveur est caustique. Il bout à 94° et distille sans altération ; sa densité, prise à 18°, est égale à 1,502. Il se dissout en grande quantité dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

Lorsqu'on fait chauffer le chloral avec de l'acide azotique fumant, ou bien encore avec un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, il se convertit en acide trichloracétique. (M. KOLBE.)

On connaît un hydrate de chloral $C^4HCl^3O^2,HO$, qui est cristallisé et soluble dans l'eau. Cet hydrate se décompose, en présence des alcalis, en formiate et en chloroforme :



Dans quelques circonstances, le chloral se combine avec 2 équivalents d'eau et forme un nouvel hydrate, qui cristallise en rhomboèdres.

L'hydrate de chloral, traité par l'acide sulfurique, se change en une substance blanche et cristallisable qui a été nommée *chloralide*.

(M. STÆDELER.)

Le chloral éprouve spontanément une modification isomérique, et se transforme en un corps blanc amorphe, que l'on nomme *chloral insoluble*.

Le chloral insoluble, soumis à l'action de la chaleur, reproduit le chloral liquide.

L'acide azotique fumant convertit le chloral insoluble en acide trichloracétique.

L'action du chlore sur l'alcool humide peut donner naissance, non-seulement aux produits d'oxydation qui ont été indiqués précédemment, mais aussi à des combinaisons chlorées formées par substitution.

Un courant de gaz chlore que l'on fait passer dans de l'alcool à 80 pour 100, en évitant avec soin qu'il ne se produise une élévation de température, donne une liqueur acide : cette liqueur, agitée avec une dissolution de chlorure de calcium de moyenne concentration, laisse séparer un liquide huileux qui, après avoir été desséché au moyen du

chlorure de calcium, passe en très-grande partie à la distillation entre 170° et 180°. Plusieurs distillations fractionnées permettent d'en séparer un liquide huileux, d'une saveur aromatique; agréable, d'une pesanteur spécifique de 1,1583 à 14°, dont le point d'ébullition se trouve à 180° environ.

Lorsqu'on tient compte de l'observation de M. Stas relative à la production de l'acétal par l'action du chlore sur l'alcool humide, et des recherches de M. Wurtz sur l'acétal, il est facile de voir que cette substance peut être considérée comme de l'*acétal bichloré* $\left\{ \begin{array}{l} C^4H^2Cl^2 \\ (C^4H^5)^2 \end{array} \right\} O^4$. Cette combinaison n'est pas attaquée par une dissolution de potasse : chauffée avec de l'azotate d'argent, elle donne un abondant précipité de chlorure d'argent.

Les portions du produit huileux qui ont passé à la distillation au-dessous de 170°, lorsqu'elles sont réunies et traitées à chaud par une dissolution de potasse caustique, laissent séparer une matière huileuse qui, purifiée par des distillations fractionnées, présente une odeur éthérée agréable : la pesanteur spécifique de cette substance est de 1,0195 ; sa densité de vapeur est de 5,38 : son point d'ébullition se trouve entre 150° et 160°. Sa composition peut être exprimée par la formule $C^{12}H^{13}ClO^4$, ou $\left\{ \begin{array}{l} C^4H^3Cl \\ (C^4H^5)^2 \end{array} \right\} O^4$, et la substance peut par conséquent être considérée comme de l'*acétal monochloré*. (M. LIEBEN.)

L'*acétal trichloré* $C^{12}H^{14}Cl^3O^4 = \left\{ \begin{array}{l} C^4HCl^3 \\ (C^4H^5)^2 \end{array} \right\} O^4$ peut se produire, d'autre part, par l'action du chlore sur l'alcool très-concentré. (M. DUMAS.)

En outre, par l'action du chlore sur l'alcool très-étendu (44 pour 100) dont on laisse la température s'élever, il se produit une action vive, et il passe, à la distillation, de l'aldéhyde, du formiate d'éthyle, de l'acétate d'éthyle, de l'acétal et de l'acétal monochloré; le résidu acide contient, outre l'acide chlorhydrique, un acide non volatil qui est probablement l'acide glycolique. (M. LIEBEN.)

ACTION DE L'EAU RÉGALE SUR L'ALCOOL.

Si l'on traite l'alcool à 36° par un même volume d'eau régale préparée au moyen d'acide chlorhydrique pur et d'acide azotique monohydraté, il se produit, au bout de dix à quinze minutes seulement, une réaction qui est accompagnée d'un dégagement de bulles, et la température s'élève jusqu'à l'ébullition de la liqueur. Il se volatilise, dans ce cas, de l'aldéhyde, de l'éther azotique, de l'éther formique, du chloral, de l'acide formique et peut-être aussi du chloroforme, et il se dégage en même temps du protoxyde et du bioxyde d'azote. La liqueur qui reste, donne, par la distillation, de l'alcool, de l'acide acétique, de l'éther acétique, de l'éther oxalique, de l'acétal ou une liqueur analogue qui

distille à 102°; enfin, le résidu contient de l'acide oxalique, de l'acide azotique, de l'acide chlorhydrique, de l'acide glyoxylique et d'autres substances combustibles dont l'étude n'a pas été faite.

(M. H. BONNET.)

ACTION DU BROME ET DE L'IODE SUR L'ALCOOL.

BROMAL. C⁴HBr³O². — IODAL.

Le brôme et l'iode forment avec l'alcool des composés qui correspondent exactement au chloral et qui ont reçu les noms de *bromal* et d'*iodal*.

Le bromal C⁴HBr³O² est liquide, huileux, d'une odeur pénétrante; sa densité est égale à 3,34. Il bout vers 100° et distille sans altération. Il se dissout dans l'alcool, dans l'éther. Les alcalis le décomposent en formiate et en bromoforme.

Le bromal est obtenu en ajoutant, par petites portions, 3 ou 4 parties de brôme dans 1 partie d'alcool anhydre. Le mélange est abandonné à lui-même pendant dix à douze jours, puis soumis à la distillation. Lorsque les trois quarts du liquide ont passé dans le récipient, on dissout le résidu dans l'eau distillée et l'on évapore doucement la liqueur. Il se dépose alors des cristaux d'hydrate de bromal, qui, rectifiés sur de l'acide sulfurique, donnent du bromal anhydre.

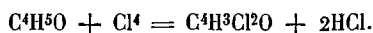
Le bromal est aussi préparé en traitant l'éther par le brôme.

(M. LÆWIG.)

L'iodal est liquide; il bout à + 25°. Ce corps se produit quand on ajoute, par petites portions, de l'iode dans un mélange d'alcool et d'acide azotique.

ACTION DU CHLORE SUR L'ÉTHÉR.

Lorsqu'on fait agir, à la lumière diffuse, le chlore sur l'éther, il se produit un composé chloré découvert par M. Malaguti, et qui a été nommé *éther bichloré*:

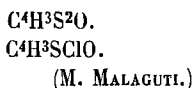


L'éther bichloré est liquide, incolore, de consistance oléagineuse, sans action sur les couleurs végétales; il bout à 140° en se décomposant partiellement; il se transforme en acide acétique sous l'influence d'une dissolution alcoolique de potasse:

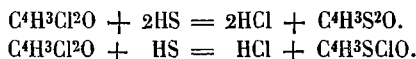


L'éther bichloré, chauffé avec du potassium, cède à ce métal 1 équivalent de chlore et donne un nouveau composé C⁴H³ClO.

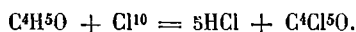
L'éther bichloré, soumis à l'action de l'acide sulfhydrique, donne naissance à deux corps sulfurés :



La production de ces deux corps est représentée par les formules suivantes :

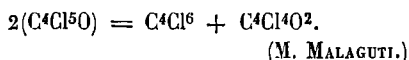


Sous l'influence de la radiation solaire, le chlore enlève à l'éther tout son hydrogène et produit un composé cristallin C^4Cl^5O qui a été nommé *éther perchloré* :

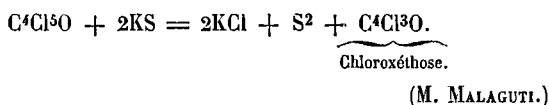


L'éther perchloré est solide ; il cristallise en octaèdres réguliers ; il fond à 69° et se volatilise à 280° . (M. REGNAULT.)

Sous l'influence d'une température de 300° , les vapeurs d'éther perchloré se dédoublent en sesquichlorure de carbone et en aldéhyde perchloré $C^4Cl^4O^2$:



L'éther perchloré, soumis à l'influence du monosulfure de potassium, donne naissance à un corps nouveau nommé *chloroxéthose* :



Le chloroxéthose est liquide, oléagineux, incolore, d'une odeur agréable, d'une saveur sucrée. Sa densité est de 1,654. Il bout à 210° . Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Le chloroxéthose, traité par le chlore, régénère de nouveau l'éther perchloré C^4Cl^5O .

Le brome se combine avec le chloroxéthose, et produit le *bromure de chloroxéthose* $C^4Cl^3OBr^2$, qui a la même forme cristalline que l'éther perchloré.

ALDÉHYDE PERCHLORÉ. $C^4Cl^4O^2$.

Ce corps a été découvert par M. Malaguti en examinant l'action de la chaleur sur l'éther perchloré. Il est liquide, volatil et fumant ; il bout vers 105° . Son odeur est suffocante et insupportable ; il tache la peau en

blanc. Sous l'influence de l'eau, l'aldéhyde perchloré se change en acide chlorhydrique et en acide chloracétique.

L'alcool transforme l'aldéhyde perchloré en acide chlorhydrique et éther chloracétique.

ACTION DES ACIDES SUR L'ALCOOL.

En traitant des généralités sur les éthers, nous avons dit que les acides, relativement à leur action sur l'alcool, pouvaient être partagés en quatre classes :

1° Acides qui produisent de l'éther C^4H^5O : ces acides ont, en général, une grande affinité pour l'eau.

2° Acides formant des éthers acides (acides viniques) : les acides qui appartiennent à cette classe sont souvent polybasiques.

3° Acides qui forment des éthers dans lesquels l'équivalent d'oxygène de l'éther ordinaire C^4H^5O , se trouve remplacé par 1 équivalent d'un autre métalloïde : les acides qui donnent naissance à cette classe d'éthers, sont les hydracides.

4° Acides qui produisent des éthers neutres (éthers composés) formés par la combinaison de 1 équivalent de l'acide anhydre avec l'éther ordinaire C^4H^5O .

On sait depuis longtemps que certains acides présentent des aptitudes diverses à l'éthérification ; mais cette notion est demeurée très-vague, et l'on ne saurait conclure de l'énoncé des faits assez peu précis sur lesquels elle s'appuie, jusqu'à quel point il est permis de s'en servir, soit pour prévoir la rapidité des réactions, soit pour calculer les proportions pondérales qui répondent à l'état d'équilibre.

Des expériences récentes ont conduit aux conclusions suivantes :

1° La combinaison de l'alcool avec l'acide acétique s'effectue beaucoup plus rapidement que celle du même alcool avec l'acide butyrique.

2° Il existe entre l'acide acétique et l'acide valérique une différence encore plus sensible qu'entre le premier de ces acides et l'acide butyrique.

3° Enfin on sait, par une expérience déjà ancienne, que l'acide stéarique et l'alcool, chauffés à 100° pendant une centaine d'heures, n'ont fourni que des traces à peine sensibles d'éther neutre.

D'après ces faits, la vitesse de combinaison des acides d'une même série, $C^{2n}H^{2n}O^4$, avec l'alcool est d'autant moindre que leur équivalent est plus considérable et leur point d'ébullition plus élevé.

Des acides de séries différentes, tels que l'acide benzoïque et l'acide acétique, ont été également comparés : l'acide acétique se combine également, dans ce cas, avec plus de rapidité.

Enfin la combinaison des acides polybasiques avec l'alcool s'opère plus rapidement que celle des acides monobasiques dont l'équivalent

leur est comparable. Le fait a été vérifié par des expériences comparatives faites sur les acides acétique et citrique.

La combinaison de divers alcools avec un même acide donne également des résultats très-intéressants.

Les acides acétique et valérique, d'une part ($C^4H^4O^4$ et $C^{10}H^{10}O^4$), les alcools éthylique et amylique, d'autre part ($C^4H^6O^2$ et $C^{10}H^{12}O^2$) sont les termes correspondants de deux séries entièrement parallèles, la série acide $C^{2n}H^{2n}O^4$ et la série alcoolique $C^{2n}H^{2n+2}O^2$. Or, si l'on se reporte à la comparaison que nous avons faite entre les vitesses de combinaison des acides acétique et valérique à la température ambiante, on constate entre ces acides une différence profonde qui ne se retrouve plus entre les deux alcools correspondants. Il résulte de là que la formation des éthers éthylvalérique et amylicacétique, qui présentent la même composition centésimale, s'opère avec des vitesses très-dissemblables.

A la température de 100° , l'analogie se reproduit avec la même netteté qu'à la température ambiante.

La comparaison de l'alcool éthylique avec un autre alcool plus éloigné encore dans la même série $C^{2n}H^{2n+2}O^2$, tel que l'alcool éthérique, conduit au même résultat.

Il n'en est plus de même si l'on compare des alcools appartenant à des séries différentes, tels que les alcools éthylique, cholestérique, mentholique.

Si l'on compare la glycérine, alcool polyatomique avec l'alcool ordinaire, on observe que l'affinité de la glycérine pour l'acide acétique s'exerce bien plus rapidement à la température ordinaire que celle de l'alcool.

Les expériences relatives à la décomposition des éthers sont plus délicates et moins concluantes que celles relatives à leur formation, en raison de la difficulté qu'on éprouve à obtenir des systèmes homogènes. Cependant quelques résultats généraux semblent suffisamment établis.

1° Les éthers formés par les acides monobasiques paraissent résister à l'action de l'eau plus longtemps que les éthers formés par les acides polybasiques dont l'équivalent leur est comparable.

2° La résistance plus ou moins grande qu'un éther oppose à l'action décomposante de l'eau, est déterminée par la nature de l'acide générateur de cet éther, et non par celle de l'alcool. En général, les éthers correspondants aux acides les plus lents à étherifier, sont aussi ceux qui opposent le plus de résistance à l'action de l'eau et même à celle des alcalis. Cette différence est surtout frappante, si l'on compare les corps d'une même série, celle des éthers des acides $C^{2n}H^{2n}O^4$, par exemple. L'éther butyrique est plus difficile à dédoubler que l'éther acétique, et l'éther acétique plus difficile que l'éther formique.

(MM. BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES.)

Nous avons déjà parlé de l'éther ordinaire : il nous reste à parler des éthers qui appartiennent aux trois autres groupes.

ACIDES VINIQUES.

ACIDE SULFOVINIQUE. $C^4H^5O^7S^2,HO = C^4H^5O,(SO^3)^2,HO.$

C ⁴	300,00	19,04
H ⁵	62,50	3,96
O ⁷	700,00	44,44
S ²	400,00	25,39
HO.....	112,50	7,17
	<hr/>		<hr/>
	1575,00		100,00

PROPRIÉTÉS. — L'acide sulfovinique est incristallisable ; il possède une réaction très acide ; il se décompose facilement par l'ébullition, régénère de l'acide sulfurique et donne naissance à de l'alcool et à de l'éther. Cet acide joue, ainsi que nous l'avons fait voir, un rôle dans l'éthérification ; il prend naissance toutes les fois que l'alcool est en contact avec l'acide sulfurique ; l'éther même provient de la décomposition de l'acide sulfovinique. Il est à remarquer que, dans l'acide sulfovinique, et dans tous les acides *viniques*, les propriétés de l'acide qui est en combinaison avec la molécule d'éther, se trouvent complètement masquées : ainsi l'acide sulfovinique ne précipite pas les sels de baryte.

L'acide sulfovinique, soumis à la distillation, produit de l'éther, de l'acide sulfureux et une substance huileuse encore peu connue, à laquelle on a donné le nom d'*huile de vin*. Cette huile se forme également dans la distillation des sulfovinates.

PRÉPARATION. — L'acide sulfovinique est préparé directement, en faisant arriver de la vapeur d'éther dans de l'acide sulfurique hydraté, ou, plus facilement, en chauffant des poids égaux d'acide sulfurique et d'alcool. Ce mélange ne doit pas être chauffé au delà de 125° ; à partir de cette température, et surtout vers 140°, l'acide sulfovinique se décompose et donne naissance à de l'eau et à de l'éther qui distillent. (M. LIEBIG.)

L'acide sulfurique, en réagissant sur l'alcool, se divise en deux parties, dont l'une s'unit à l'éther pour produire l'acide sulfovinique, tandis que l'autre, qui a absorbé l'eau abandonnée par l'alcool, reste à l'état de liberté dans le mélange. La liqueur est saturée par du carbonate de baryte ; l'acide sulfurique, qui est libre, forme un sulfate de baryte insoluble, tandis que le sulfovinat de baryte reste en dissolution ; on décompose ce sel par l'acide sulfurique étendu, et l'on évapore la liqueur au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse.

SULFOVINATES.

Tous les sulfovinates sont solubles et cristallisent souvent avec facilité. Ces sels sont décomposés à la température de l'ébullition de l'eau, régé-

nèrent de l'acide sulfurique et un sulfate métallique, en donnant naissance à de l'alcool et à de l'éther.

M. Marchand a soumis les sulfovinates à une étude complète, et a déterminé leur composition; nous donnerons ici la formule des principaux sulfovinates :

Sulfovinatc de potasse	$\text{KO}, \text{C}^4\text{H}^5\text{O}, (\text{SO}^3)^2.$
Sulfovinatc de soude	$\text{NaO}, \text{C}^4\text{H}^5\text{O}, (\text{SO}^3)^2, 2\text{HO}.$
Sulfovinatc d'ammoniaque	$\text{AzH}^3, \text{HO}, \text{C}^4\text{H}^5\text{O}, (\text{SO}^3)^2.$
Sulfovinatc de lithine	$\text{LiO}, \text{C}^4\text{H}^5\text{O}, (\text{SO}^3)^2, 2\text{HO}.$
Sulfovinatc de baryte	$\text{BaO}, \text{C}^4\text{H}^5\text{O}, (\text{SO}^3)^2, 2\text{HO}.$
Sulfovinatc de strontiane	$\text{StO}, \text{C}^4\text{H}^5\text{O}, (\text{SO}^3)^2, 2\text{HO}.$
Sulfovinatc de chaux	$\text{CaO}, \text{C}^4\text{H}^5\text{O}, (\text{SO}^3)^2, 2\text{HO}.$
Sulfovinatc de magnésie	$\text{MgO}, \text{C}^4\text{H}^5\text{O}, (\text{SO}^3)^2, 4\text{HO}.$
Sulfovinatc de manganèse	$\text{MnO}, \text{C}^4\text{H}^5\text{O}, (\text{SO}^3)^2, 4\text{HO}.$
Sulfovinatc de zinc	$\text{ZnO}, \text{C}^4\text{H}^5\text{O}, (\text{SO}^3)^2, 2\text{HO}.$
Sulfovinatc de cadmium	$\text{CdO}, \text{C}^4\text{H}^5\text{O}, (\text{SO}^3)^2, 2\text{HO}.$
Sulfovinatc de cobalt	$\text{CoO}, \text{C}^4\text{H}^5\text{O}, (\text{SO}^3)^2, 2\text{HO}.$
Sulfovinatc de nickel	$\text{NiO}, \text{C}^4\text{H}^5\text{O}, (\text{SO}^3)^2, 2\text{HO}.$
Sulfovinatc de cuivre	$\text{CuO}, \text{C}^4\text{H}^5\text{O}, (\text{SO}^3)^2, 4\text{HO}.$
Sulfovinatc de plomb	$\left\{ \begin{array}{l} \text{PbO}, \text{C}^4\text{H}^5\text{O}, (\text{SO}^3)^2, 2\text{HO}. \\ \text{PbO}, \text{C}^4\text{H}^5\text{O}, (\text{SO}^3)^2. \end{array} \right.$
Sulfovinatc d'argent	$\text{AgO}, \text{C}^4\text{H}^5\text{O}, (\text{SO}^3)^2.$

Sulfovinatc de potasse. — Le sulfovinatc de potasse se présente en lamelles incolores, qui sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et dans l'éther. Ce sel tombe en déliquescence à l'air humide.

Sulfovinatc de baryte. — Le sulfovinatc de baryte forme en cristallisant des prismes à base rhombe, inaltérables à l'air, solubles dans l'eau, dans l'alcool, et qui perdent dans le vide leur eau de cristallisation.

La dissolution de sulfovinatc de baryte s'altère par une ébullition prolongée et dépose du sulfate de baryte.

Sulfovinatc de chaux. — Le sulfovinatc de chaux cristallise en tables hexagonales minces et allongées, qui sont solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Ce sel devient anhydre quand on l'expose dans le vide au-dessous de l'acide sulfurique; il commence à se décomposer vers 140°.

Sulfovinatc de plomb. — Le sulfovinatc de plomb s'obtient en tables incolores, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Ce sel perd son eau de cristallisation lorsqu'on l'expose dans le vide ou bien qu'on le soumet à l'action de la chaleur.

En faisant digérer une dissolution de ce sel avec de l'oxyde de plomb

récemment préparé, on obtient un sous-sulfovinat de plomb incristallisable.

Sulfovinat d'argent. — Ce sel est blanc, cristallin, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

ACTION DE L'AZOTATE DE POTASSE SUR LE SULFOVINAT DE POTASSE.

Un mélange d'équivalents égaux de sulfovinat de potasse et d'azotate de potasse bien secs donne par la distillation un liquide oléagineux, dense, d'une couleur jaune-verdâtre qui, lavé avec de l'eau, rectifié sur du carbonate de magnésie et desséché sur du chlorure de calcium, distille en très-grande partie au-dessus de 80°. Le liquide qui passe au-dessous de 80°, présente une odeur qui rappelle beaucoup celle de l'aldéhyde ; la portion du liquide qui passe au-dessus de 80°, donne, lorsqu'elle est traitée de nouveau par le carbonate de magnésie et le chlorure de calcium et rectifiée de nouveau, un liquide neutre, incolore, d'une odeur aromatique, d'une saveur douce, qui n'est pas miscible avec l'eau, dont le point d'ébullition se trouve entre 84° et 86°, qui possède à 19° une pesanteur spécifique de 1,0451 : ce liquide présente une composition qui peut être exprimée par la formule $C^{12}H^{14}Az^2O^{14}$. Cette substance, qui a été désignée sous le nom d'*azotate d'acéto-éthyle*, peut être considérée comme une combinaison double de 2 équivalents d'azotate d'éthyle et de 1 équivalent d'aldéhyde.

L'azotate d'acéto-éthyle brûle avec une flamme colorée en jaune verdâtre pâle sur les bords : chauffé un peu vivement au-dessus de son point d'ébullition, il se décompose en produisant une violente explosion.

Lorsque l'azotate d'acéto-éthyle est mélangé avec de l'eau ou de l'alcool, lorsque le tout est additionné d'azotate d'argent et d'un peu d'ammoniaque et soumis à l'ébullition, l'argent est réduit lentement et se sépare à l'état floconneux : si l'on chauffe à 100° avec de l'alcool étendu dans un tube fermé le mélange préalablement additionné d'une petite quantité de potasse, l'azotate d'acéto-éthyle se décompose et donne de la résine-aldéhyde et de l'azotate de potasse. (M. G. NADLER.)

ACIDE ALTHIONIQUE. — SULFATE DE CARBYLE. — ACIDE ÉTHIONIQUE. — ACIDE ISÉTHIONIQUE.

L'hydrogène bicarboné, traité par l'acide sulfurique anhydre, donne un acide présentant une grande analogie avec l'acide sulfovinique et qui a reçu le nom d'*acide althionique*. (M. REGNAULT.)

Si l'on fait réagir 4 équivalents d'acide sulfurique sur 1 équivalent d'hydrogène bicarboné, il se produit un composé cristallisé qui se

dissout dans l'alcool et dans l'éther anhydres avec dégagement de chaleur, mais qui ne se sépare plus de ces dissolutions sous forme de cristaux : il a été nommé *sulfate de carbyle*, et présente une composition qui peut être représentée par la formule $C^4H^4(SO^3)^4$.

Le sulfate de carbyle dans son contact avec l'eau donne naissance à un acide, l'*acide éthionique*, qui a pour formule $C^4H^4(SO^3)^4, 2HO$. L'acide éthionique forme avec les bases des sels qui sont complètement neutres. Ces combinaisons salines ne supportent généralement pas une température supérieure à 100° , sans se décomposer en sulfate et en un acide nouveau, l'*acide iséthionique*. Les éthionates secs charbonnent par l'action de la chaleur en se boursoufflant, et répandent une odeur empyreumatique : il se sublime du soufre, mais il ne se produit ni alcool, ni éther, ni huile de vin. L'éthionate de baryte a pour formule $(BaO)^2, C^4H^4, (SO^3)^4, HO$.

Lorsqu'on fait bouillir l'acide éthionique ou les éthionates dans l'eau, une partie de l'acide sulfurique se trouve éliminée et on l'obtient de l'*acide iséthionique* qui a pour formule $C^4H^4O, (SO^3)^2, HO$. Les acides éthionique et iséthionique se produisent encore lorsqu'on fait agir l'acide sulfurique en excès sur l'alcool et sur l'éther. (M. MAGNUS.)

L'acide iséthionique, qui prend naissance lorsqu'on fait bouillir avec de l'eau le sulfate de carbyle ou l'acide éthionique, peut également être obtenu par l'action prolongée de l'acide sulfurique sur l'alcool. Il se trouve encore dans les résidus de la préparation de l'éther.

Cet acide peut être préparé en forte proportion en faisant arriver avec précaution des vapeurs d'acide sulfurique anhydre dans de l'alcool absolu, maintenu dans un mélange de glace et de sel, de manière à obtenir un liquide jaunâtre et huileux. On ajoute alors de l'eau, puis on fait bouillir pendant quelque temps. Enfin la liqueur est sursaturée par le carbonate de baryte.

L'iséthionate de baryte permet d'obtenir les autres iséthionates par double décomposition au moyen des sulfates solubles.

L'acide iséthionique libre peut être préparé en décomposant avec précaution le sel de baryte par une dose convenable d'acide sulfurique étendu, filtrant la liqueur et évaporant d'abord à une douce chaleur, puis dans le vide au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique.

L'acide iséthionique est un liquide visqueux, très-acide, qui décompose le sel marin ainsi que les acétates. Cet acide est très-stable : il supporte une température de 150° sans se décomposer ; mais il noircit lorsqu'on le chauffe plus fortement. Il déplace l'acide carbonique des carbonates et forme avec les différents oxydes des sels solubles et cristallisables.

Les iséthionates se distinguent des sulfovinates par une stabilité beaucoup plus grande. Ils peuvent en général être chauffés jusqu'à 200° sans se décomposer.

Lorsqu'on fait fondre un iséthionate avec de l'hydrate de potasse, il se dégage de l'hydrogène et il se produit un mélange de carbonate,

d'oxalate, de sulfate et de sulfite dont la proportion varie suivant la température à laquelle le mélange des matières réagissantes a été porté.

L'*iséthionate de potasse* forme des prismes rhomboïdaux qui se conservent parfaitement à l'air et qui commencent seulement à s'altérer à la température de 350°.

L'*iséthionate de baryte* se présente sous la forme de prismes hexagones, anhydres, qui fondent à 320° en un liquide incolore, sans se décomposer. Une température plus élevée détruit cet iséthionate en dégageant un liquide d'une odeur pénétrante.

L'*iséthionate de baryte* est très-soluble dans l'eau, mais peu soluble dans l'alcool qui le précipite à l'état pulvérulent de sa dissolution aqueuse concentrée.

L'*iséthionate de cuivre* forme des octaèdres réguliers, inaltérables à l'air, qui perdent environ 20 pour 100 d'eau de cristallisation à 140°.

L'*iséthionate d'ammoniaque* affecte la forme d'octaèdres très-bien définis, solubles dans l'eau et dans l'alcool, qui conservent leur transparence dans le vide et n'éprouvent pas de perte à 120°. Une température d'environ 230° détermine la séparation de 2 équivalents d'eau : le sel ammoniacal se transforme alors en amide iséthionique, qui n'est autre chose que la taurine.

HUILE DE VIN LÉGÈRE. — HUILE DE VIN PESANTE.

Lorsqu'on distille l'alcool avec un grand excès d'acide sulfurique, ou qu'on chauffe des sulfovinates, on obtient des corps huileux mal déterminés qui ont été désignés sous le nom d'*huile douce de vin*, et d'*huile de vin pesante*. Ce dernier corps possède une odeur aromatique agréable ; il est plus pesant que l'eau ; il entre en ébullition à 280° ; il paraît avoir pour formule $C^4H^5O, C^4H^4, (SO^2)^2$. L'huile de vin pesante se décompose dans l'eau bouillante en acide sulfovinique et en une substance qui a reçu le nom d'*huile de vin légère*.

L'huile de vin légère est un mélange de deux carbures d'hydrogène découverts par Serullas, et isomériques avec l'hydrogène bicarboné. L'un de ces carbures est solide, on le nomme *éthérine* ; l'éthérine forme de longs prismes incolores, durs, cassants, qui craquent sous la dent : elle est sans saveur, et exhale, mais seulement par l'action de la chaleur, une odeur semblable à celle de l'éthérole. Son poids spécifique est de 0,980 ; son point de fusion est à 110°. L'éthérine entre en ébullition à 160° et se volatilise sans altération. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'autre carbure d'hydrogène est liquide, on lui a donné le nom d'*éthérole*. L'éthérole est faiblement jaunâtre, un peu épaisse, et présente l'aspect d'huile d'olive. Elle a une odeur particulière, aromatique, assez désagréable. Elle entre en ébullition à + 280° ; à - 250°, elle a la consistance de la térébenthine, et à - 35° elle se solidifie. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

ACIDE PHOSPHOVINIQUE. $C^4H^5O^6Ph, 2HO = C^4H^5O, PhO^5, 2HO$.

C ⁴	300,00	18,89
H ⁵	62,50	3,93
O ⁶	600,00	37,79
Ph.....	400,00	23,29
(HO) ²	223,00	14,10
	<hr/>		<hr/>
	1587,50		100,00

PROPRIÉTÉS. — L'acide phosphovinique est incristallisable; il agit fortement sur la teinture de tournesol. On peut faire bouillir sa dissolution, quand elle est étendue, sans la décomposer; mais quand elle est concentrée, elle se détruit en régénérant de l'acide phosphorique et en dégageant de l'alcool, de l'éther et de l'huile de vin.

Tous les phosphovinates sont solubles dans l'eau; plusieurs cristallisent avec facilité, et présentent une grande analogie avec les sulfovinates.

Le phosphovinate de baryte a pour formule $(BaO)^2, C^4H^5O, PhO^5, 12HO$. Il est beaucoup plus soluble à froid qu'à chaud.

PRÉPARATION. — L'acide phosphovinique s'obtient en mêlant ensemble 100 parties d'alcool à 95° et 100 parties d'acide phosphorique sirupeux; on chauffe le mélange jusqu'à 80° et on le maintient pendant quelque temps à cette température; il est abandonné à la température ordinaire pendant vingt-quatre heures, étendu d'eau, puis saturé par du carbonate de baryte; on filtre et l'on évapore la liqueur jusqu'à ce qu'elle laisse déposer des cristaux de phosphovinate de baryte. Ce sel de baryte, décomposé par l'acide sulfurique, donne de l'acide phosphovinique. Cet acide doit être évaporé dans le vide jusqu'à consistance sirupeuse.

(M. PELOUZE.)

ACIDE PHOSPHOBIVINIQUE. $(C^4H^5O^2)^2, PhO^5, HO$.

Lorsqu'on met l'acide phosphorique anhydre sous une cloche en contact avec des vapeurs d'éther, il se forme une masse jaune, visqueuse, qui se liquéfie à la longue. La liqueur, étendue d'eau et traitée par l'acétate de plomb, donne un précipité de phosphovinate de plomb insoluble, tandis qu'il reste, dans la dissolution, du phosphobivinate de plomb que l'on peut faire cristalliser par évaporation. En traitant ce sel par l'hydrogène sulfuré, on met en liberté l'acide phosphobivinique. Cet acide est huileux. Il produit avec la chaux un sel cristallisable qui a pour formule : $CaO, (C^4H^5O)^2, PhO^5$.

A 180°, le phosphobivinate de plomb entre en fusion, et, à une chaleur plus élevée, il se décompose, en donnant naissance à un liquide

incolore, neutre, que l'on considère comme l'éther phosphorique neutre $(C^4H^5O)^3,PhO^5$.

L'alcool absolu donne aussi, par l'action de l'acide phosphorique anhydre, de l'acide phosphovinique et de l'acide phosphobivinique.

(M. WEGELI.)

ACIDE ÉTHÉROPHOSPHOREUX. $C^4H^5O,PhHO^4,HO$.

L'acide éthérophosphoreux a été découvert par M. Wurtz, qui l'a obtenu par la réaction du protochlorure de phosphore sur l'alcool. Il présente peu de stabilité à l'état isolé. Il forme des sels en s'unissant aux bases. M. Wurtz a analysé les éthérophosphites de baryte, de potasse, de plomb et de cuivre.

ACIDE SULFOXYPHOSPHOVINIQUE. C^4H^5O,PhS^3O^2,HO .

Cet acide a été découvert par M. Cloëz. Il est obtenu par l'action du chlorosulfure de phosphore sur l'alcool ordinaire.

Les sulfoxyphosphovinates de potasse et de soude sont solubles dans l'alcool.

ACIDE ARSÉNOVINIQUE. $(C^4H^5O)^2,AsO^5,HO$.

M. F. Darcet a obtenu un acide arséniovinique en chauffant l'acide arsénique avec l'alcool concentré. L'arsénioviniate de baryte a pour formule : $BaO,(C^4H^5O^2,(AsO^5))$. L'acide arséniovinique peut donc être comparé à l'acide phosphobivinique.

ACIDE CARBOVINIQUE. $C^6H^5O^5,HO = C^4H^5O,(CO^2)^2,HO$.

C^6	450,00	40,00
H^5	62,50	5,55
O^5	500,00	44,44
HO	112,50	10,01
	<hr/>		<hr/>
	1125,00		100,00

Le carboviniate de potasse $KO,C^4H^5O(CO^2)^2$ est préparé en faisant arriver de l'acide carbonique dans un mélange de potasse et d'alcool anhydre. Il se précipite un mélange de carbonate, de bicarbonate et de carboviniate de potasse. On traite le mélange par l'alcool absolu, qui ne dissout que le carboviniate de potasse. Ce sel cristallise en belles paillettes nacrées; on peut en retirer l'acide carbovinique en le traitant par l'acide hydrofluosilicique.

L'acide carbovinique est à peine connu. (MM. DUMAS et PÉLIGOT.)

ACIDE OXALOVINIQUE. $C^4H^5O, (C^2O^3)^2, HO.$

L'acide oxalovinique est peu stable : il supporte cependant une température de 100° sans se décomposer. Les oxalovinates sont en général solubles dans l'eau.

L'oxalovinate de potasse est préparé en traitant avec précaution l'éther oxalique par l'alcool et par une petite quantité de potasse.

Ce sel cristallise en paillettes comme le précédent, et donne de l'acide oxalovinique quand on le traite par l'acide hydrofluosilicique.

(M. MITSCHERLICH.)

ACIDE CHLOROXYALOVINIQUE. $C^4Cl^5O, (C^2O^3)^2, HO.$

M. Malaguti a obtenu l'acide chloroxalovinique, dans lequel tout l'hydrogène de l'éther est remplacé par du chlore, en dissolvant dans l'ammoniaque l'éther oxamique perchloré $C^4Cl^5O, C^4O^5, AzH^2.$

Après avoir fait agir l'ammoniaque sur l'éther oxamique perchloré, on ajoute à la dissolution un léger excès de carbonate de soude; on évapore à siccité dans le vide; l'ammoniaque se trouve ainsi déplacée par la soude. On reprend par l'eau; on sature la soude par l'acide sulfurique, on évapore au bain-marie, et l'on traite le résidu par l'alcool absolu qui dissout l'acide chloroxalovinique. Cet acide cristallise en aiguilles incolores : il blanchit la langue; sa saveur est brûlante; il est déliquescent et se dissout facilement dans l'alcool et l'éther. Il forme avec les bases des sels cristallisables.

ACIDE BISULFOCARBOVINIQUE, ACIDE XANTHIQUE. $C^6H^5OS^4, HO$
= $C^4H^5O, (CS^2)^2, HO.$

C^6	450,00	29,50
H^5	62,50	4,09
O	100,00	6,55
S^4	800,00	52,45
HO	112,50	7,41
	<hr/>		<hr/>
	1525,00		100,00

Le sulfure de carbone CS^2 , qui présente, comme on le sait, une certaine analogie avec l'acide carbonique CO^2 , peut, comme ce dernier acide, réagir sur l'alcool en présence de la potasse, et former un sel $KO, C^4H^5O, (CS^2)^2$, qui a été nommé xanthate ou mieux bisulfocarbovinat de potasse. Ce sel correspond en effet au carbovinat de potasse $KO, C^4H^5O, (CO^2)^2$; le soufre du sulfure de carbone remplace l'oxygène de l'acide carbonique.

L'acide bisulfocarbovinique s'obtient en versant de l'acide chlorhydrique étendu sur du bisulfocarbovinate de potasse. Cet acide est liquide, oléagineux, incolore, plus pesant que l'eau; son odeur est forte et désagréable; il rougit d'abord le papier de tournesol et le décolore ensuite. Il est combustible et répand en brûlant une odeur d'acide sulfureux; il se décompose facilement sous l'influence de la chaleur. L'eau ne le dissout pas.

Les bisulfocarbovinates alcalins sont solubles dans l'eau; les autres bisulfocarbovinates sont jaunes et insolubles. Le sel de potasse est remarquable par sa belle cristallisation; il forme de longues aiguilles brillantes et incolores, qui jaunissent au contact de l'air.

Le sel de baryte forme une masse visqueuse qui, sous l'influence de l'eau, se convertit en un sel cristallin ayant pour formule : $BaO, C^4H^5O, (CS^2)^2, 2HO$. (M. ZEISE.)

Les bisulfocarbovinates de potasse ou de plomb, soumis à l'action de la chaleur, donnent un gaz et deux corps sulfurés liquides mal déterminés (M. COUERBE). Il se forme en outre, dans ces distillations, un composé très-fétide qui sera étudié plus loin, sous le nom de *mercaptan*.

L'iode, en réagissant sur le sulfocarbovinate de potasse, le transforme en *bioxydsulfocarbonate d'éthyle* que nous étudierons plus loin.

ACIDE TARTROVINIQUE. $C^{12}H^9O^{11}, HO = C^4H^5O, C^8H^4O^{10}, HO$.

C ¹²	900,00	40,44
H ⁹	112,50	5,04
O ¹¹	1100,00	49,48
HO.....	112,50	5,04
	<u>2225,00</u>		<u>100,00</u>

L'acide tartrovinique se produit en chauffant de l'acide tartrique et de l'alcool. On sature le mélange par le carbonate de baryte, on filtre, et l'on fait cristalliser le tartrovinat de baryte $BaO, C^4H^5O, C^8H^4O^{10}$. Ce sel, traité par l'acide sulfurique, donne l'acide tartrovinique, qui cristallise en prismes allongés à base rhombe. Cet acide est très-soluble dans l'eau et l'alcool, et insoluble dans l'éther. Il se décompose, par l'action prolongée de l'eau, en alcool et en acide tartrique.

Les tartrovinates cristallisent facilement et se changent en tartrates quand ils sont soumis à l'action prolongée de l'eau bouillante.

(M. GUÉRIN-VARRY.)

ACIDE PARATARTROVINIQUE. $C^4H^5O, C^8H^4O^{10}, HO$.

L'acide paratartrique, chauffé avec l'alcool, donne l'acide paratartrovinique, isomère de l'acide tartrovinique.

L'acide paratartrovinique forme des prismes rhomboïdaux, déliquescents à l'air, solubles dans l'eau et l'éther.

Les paratartrovinates sont cristallins et présentent les mêmes propriétés que les tartrovinates correspondants. (M. GUÉRIN-VARRY.)

ACIDE MÉCONOVINIQUE. $C^{18}H^{60}O^{12}, 2HO = C^4H^5O, C^{14}HO^{11}, 2HO.$

C ¹⁸	1350,00	47,36
H ⁶	75,00	2,63
O ¹²	1200,00	42,10
(HO ²).....	225,00	7,91
	<hr/>		<hr/>
	2850,00		100,00

L'acide méconovinique forme des aiguilles incolores, qui fondent à 158° et se dissolvent dans l'eau, l'alcool et l'éther.

La dissolution d'acide méconovinique colore les sels de peroxyde de fer en rouge de sang.

Les méconovinates sont remarquables par leur stabilité. Le sel de baryte est cristallin et de couleur jaune. Le méconovinate d'argent a pour formule : $AgO, HO, C^4H^5O, C^{14}HO^{11}, 2HO.$

L'acide méconovinique est obtenu en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique sec à travers une dissolution d'acide méconique dans l'alcool absolu. La liqueur, abandonnée à elle-même, dépose des aiguilles d'acide méconovinique, qui sont purifiées par de nouvelles cristallisations.

Les eaux mères de ces cristaux, soumises à l'évaporation, donnent un liquide huileux qui se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline.

Ce produit est un acide nouveau qui a pour formule $(C^4H^5O)^2, C^{14}HO^{11}, HO,$ et que l'on a nommé *acide méconobivinique*.

ACIDE COMÉNOVINIQUE. $C^{16}H^{70}O^9, HO = C^4H^5O, C^{12}H^2O^8, HO.$

C ¹⁶	1200,00	52,17
H ⁷	87,50	3,80
O ⁹	900,00	39,13
HO.....	112,50	4,90
	<hr/>		<hr/>
	2300,00		100,00

L'acide coménovinique forme des aiguilles anhydres qui fondent vers 135° et se subliment en partie à cette température.

L'acide coménovinique est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il coagule l'albumine et colore en rouge les sels de peroxyde de fer.

Il est préparé en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans

de l'alcool qui tient de l'acide coménique en suspension. Lorsque cet acide est dissous, on évapore la liqueur à sec et l'on reprend le résidu par l'eau chaude, qui dépose, en se refroidissant, de beaux cristaux d'acide coménovinique.

Les coménovinates sont peu stables.

Nous donnons ici une liste des principaux acides vinques :

Acide arséniovinique	$(C^4H^5O)^2AsO^5, HO.$
Acide camphovinique.	$C^4H^5O, (C^{10}H^7O^3)^2, HO.$
Acide carbovinique	$C^4H^5O, (CO^2)^2, HO.$
Acide carbamovinique.	$C^4H^5O, C^2H^2AzO^3.$
Acide chloroxalovinique.	$C^4Cl^5O, (C^2O^3)^2, HO.$
Acide coménovinique.	$C^4H^5O, C^2H^2O^8, HO.$
Acide cyanurobivinique.	$(C^4H^5O)^2, C^6Az^3O^3HO.$
Acide éthérophosphoreux.	$C^4H^5O, PhHO^4, HO.$
Acide méconovinique.	$C^4H^5O, C^{14}HO^{11}, 2HO.$
Acide méconobivinique	$(C^4H^5O)^2, C^{14}HO^{11}, HO$
Acide mellovinique.	$C^4H^5O, (C^4O^3)^2, HO.$
Acide mucovinique.	$C^4H^5O, C^{12}H^8O^{14}, HO.$
Acide oxalovinique.	$C^4H^5O, (C^2O^3)^2, HO.$
Acide oxamovinique.	$C^4H^5O, C^4H^5AzH^2.$
Acide phosphovinique	$C^4H^5O, PhO^5, 2HO.$
Acide phosphobivinique.	$(C^4H^5O)^2, PhO^5, HO.$
Acide sulfacétovinique.	$C^4H^5O, C^4H^2O^2, (SO^3)^2, HO.$
Acide sulfocarbovinique.	$C^4H^5O, CO^2, CS^2, HO.$
Acide bisulfocarbovinique (xanthique).	$C^4H^5O, (CS^2)^2, HO.$
Acide trisulfocarbovinique.	$C^4H^5S, (CS^2)^3, HO.$
Acide sulfovinique.	$C^4H^5O, (SO^3)^2, HO.$
Acide sulfoxyphosphovinique.	$C^4H^5O, PbS^2O^3, 2HO.$
Acide tartrovinique	$C^4H^5O, C^8H^4O^{10}, HO.$
Acide paratartrovinique.	$C^4H^5O, C^8H^4O^{10}, HO.$

ACTION DES HYDRACIDES SUR L'ALCOOL.

ETHER CHLORHYDRIQUE. $C^4H^5Cl.$

C^4	300,00	37,23
H^5	62,50	7,75
Cl	443,20	55,02
	<hr/>	<hr/>
	805,70	100,00

PROPRIÉTÉS. — L'éther chlorhydrique est liquide, incolore, soluble dans 24 parties d'eau. Sa densité, à 5°, est de 0,874. Il bout à 41°; aussi sa tension est-elle considérable. Lorsqu'on le verse sur la main, il s'évapore subitement et produit une vive impression de froid. Si les bouchons des appareils qui en contiennent, perdent un peu et s'ils sont légèrement humides et froids, il se produit, à leur surface, une espèce de

neige blanche, cristalline, exhalant l'odeur de l'éther chlorhydrique, et qui paraît être un hydrate de cet éther. (M. I. PIERRE.)

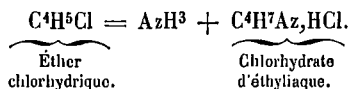
L'éther chlorhydrique se décompose au rouge et donne des volumes égaux d'hydrogène carboné et d'acide chlorhydrique. (THENARD.)

Cet éther se combine avec un certain nombre de sels. (M. KUHLMANN.)

Les propriétés du chlore se trouvent dissimulées dans l'éther chlorhydrique ; il ne précipite pas l'azotate d'argent. Il brûle avec une flamme verte fuligineuse et donne naissance à une liqueur acide, dans laquelle la présence de l'acide chlorhydrique est facile à constater.

L'éther chlorhydrique présente une grande stabilité ; il peut, en effet, être distillé sur la potasse, sans s'altérer sensiblement.

L'ammoniaque convertit lentement l'éther chlorhydrique en chlorhydrate d'éthyliaque :



Un courant de chlore enlève successivement à l'éther chlorhydrique ses équivalents d'hydrogène, et le transforme finalement en sesquichlorure de carbone de Faraday. M. Regnault a obtenu à l'état de pureté toute la série de composés chlorés qui prennent naissance dans ce cas ; il a pu déterminer leur densité, leur point d'ébullition et leur densité de vapeur. Ces résultats sont indiqués dans le tableau suivant :

		Densité.	Ébullition.	Densité de vapeur.	Volumes.
Éther chlorhydrique	C^4H^5Cl	0,874	11°	2,219	4
Éther bichloré	$C^4H^4Cl^2$	1,174	64°	3,478	4
Éther trichloré	$C^4H^3Cl^3$	1,372	75°	4,530	4
Éther quadrichloré	$C^4H^2Cl^4$	1,539	102°	5,799	4
Éther quintichloré	C^4HCl^5	1,640	146°	6,974	4
Sesquichlorure de carbone . .	C^4Cl^6				

La densité, le point d'ébullition et la densité de vapeur des éthers chlorhydriques chlorés augmentent donc avec la proportion de chlore. Quoique les propriétés de ces substances soient essentiellement différentes, leur molécule ne change pas, car la condensation reste toujours la même. Les formules correspondent toutes à 4 volumes de vapeur. Si la condensation varie dans le sesquichlorure de carbone de Faraday C^4Cl^6 , c'est que ce dernier corps n'appartient plus à la série de l'éther chlorhydrique.

PRÉPARATION. — L'éther chlorhydrique prend naissance toutes les fois que l'acide chlorhydrique se trouve en présence de l'éther.

Il peut être préparé en distillant dans une cornue de verre des volumes égaux d'acide chlorhydrique du commerce et d'alcool ; on fait commu-

niquer la cornue avec deux flacons ; le premier flacon est plein d'eau, et sert à laver l'éther chlorhydrique : ce dernier vient se condenser dans le second flacon, qui est entouré de glace. (THENARD.)

L'éther chlorhydrique s'obtient encore en distillant de l'alcool saturé de gaz chlorhydrique. L'éther chlorhydrique traverse un premier flacon qui contient un peu d'eau, puis un second flacon plein d'acide sulfurique, et enfin un troisième flacon laveur qui est plein d'eau. L'éther sortant du dernier flacon passe dans un tube rempli de chlorure de calcium, et vient se condenser dans un petit ballon entouré d'un mélange réfrigérant.

ÉTHER BROMHYDRIQUE. C^4H^5Br .

C^4	300,00	22,01
H^5	62,50	4,58
Br.....	1000,00	73,41
	<u>1362,50</u>		<u>100,00</u>

L'éther bromhydrique est préparé en mettant l'alcool en contact avec du bromure de phosphore, qui, en présence de l'eau, donne naissance, comme on le sait, à de l'acide bromhydrique ; ce mélange, soumis à la distillation, donne un liquide très-volatil, soluble dans l'alcool et insoluble dans l'eau, qui est l'éther bromhydrique. (SERULLAS.)

Cet éther peut encore être obtenu en mettant dans une cornue tubulée 150 parties d'alcool, 12 parties de phosphore et 100 de brôme. Le brôme et le phosphore doivent être introduits par petites portions à cause de la vivacité de la réaction. On distille ensuite. Le produit distillé est repris par l'eau. L'éther se précipite ; on décante et l'on distille sur du chlorure de calcium fondu.

L'éther bromhydrique bout à $40^{\circ},7$, sous la pression de $0^m,757$; sa densité est de 1,43. La densité de sa vapeur est égale à 3,754.

Lorsqu'on fait passer sa vapeur à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, il se décompose en acide bromhydrique et en gaz oléfiant.

Il brûle difficilement avec une flamme verte en dégageant beaucoup d'acide bromhydrique ; il a une odeur vive, éthérée, suffocante et se décompose à une température voisine du rouge sombre. L'éther bromhydrique, traité par l'ammoniaque, se transforme en bromhydrate d'éthyliaque.

ÉTHER IODHYDRIQUE. C^4H^5I .

C^4	300,00	15,39
H^5	62,50	3,20
I.....	1586,00	81,41
	<u>1948,50</u>		<u>100,00</u>

L'éther iodhydrique a été découvert par Gay-Lussac. Il est obtenu en distillant de l'alcool saturé de gaz iodhydrique.

Il est préparé plus facilement en introduisant dans une cornue tubulée 12 parties d'alcool, de phosphore, d'iode, et en opérant comme pour l'éther bromhydrique. Dans ces deux opérations, il est bon, pour éviter tout accident, d'employer du phosphore rouge.

L'éther iodhydrique est liquide, incolore, neutre aux réactifs colorés ; son odeur est éthérée et pénétrante ; il bout à 64°,8. Sa densité est égale à 1,975 à 0° ; la densité de sa vapeur est égale à 5,47 ; il brûle difficilement en répandant des vapeurs abondantes d'iode ; il se colore rapidement à l'air, surtout sous l'influence de la lumière solaire.

L'éther iodhydrique, chauffé avec de l'eau à 150° dans un tube scellé à la lampe, se transforme en éther et en acide iodhydrique. En faisant passer sa vapeur à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge sombre, M. E. Kopp a obtenu le composé C⁴H⁴I². Cet éther se transforme en éther chlorhydrique sous l'influence du chlore. (M. I. PIERRE.)

Le chlore attaque très-facilement l'éther iodhydrique : il se dépose de l'iode et l'on obtient de l'éther chlorhydrique. La potasse en dissolution aqueuse n'agit pas immédiatement sur l'éther chlorhydrique : lorsqu'elle est en dissolution alcoolique, elle l'attaque au contraire très-rapidement.

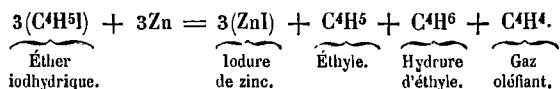
L'oxyde d'argent agit promptement sur l'éther iodhydrique à la température de l'ébullition : si l'on fait intervenir l'eau, l'éther se convertit en alcool et en iodure d'argent.

L'ammoniaque, surtout en dissolution alcoolique, attaque l'éther iodhydrique à l'aide de la chaleur en produisant des bases qui n'en diffèrent que par la substitution de l'éthyle à l'hydrogène.

L'éther iodhydrique, en agissant sur les sels anhydres d'argent, produit de l'iodure d'argent et un éther composé.

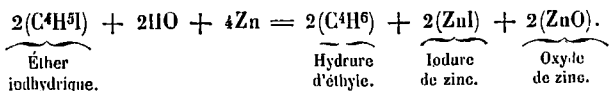
Les métaux exercent sur l'éther iodhydrique une action toute particulière.

L'éther iodhydrique, chauffé en présence du zinc, à la température de 150°, se convertit en un mélange d'éthyle, d'hydrure d'éthyle et de gaz oléfiant :

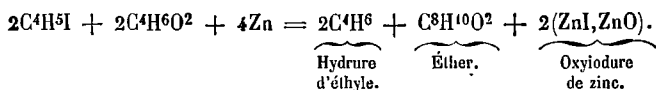


Le cadmium réagit d'une manière semblable sur l'éther iodhydrique. (M. SCHULER.)

Si l'on traite l'éther iodhydrique par le zinc, en présence de l'eau, on obtient de l'hydrure d'éthyle, de l'iodure et de l'oxyde de zinc :



Si la réaction a lieu en présence de l'alcool :



L'étain attaque l'éther iodhydrique et donne une masse cristalline d'iode de stannéthyle. (MM. CAHOURS ET RICHE.)

Enfin l'alliage de potassium et d'antimoine transforme l'éther iodhydrique en stibéthyle. (M. FRANKLAND.)

L'éther iodhydrique peut être obtenu directement par la combinaison du gaz oléfiant et de l'acide iodhydrique : l'opération doit être conduite de la manière suivante :

Dans un ballon d'un litre, à long col, on introduit un tube scellé renfermant 20 centimètres cubes environ d'une solution aqueuse saturée d'acide iodhydrique, on étrangle le col du ballon à la lampe ; on déplace l'air qu'il renferme à l'aide d'un courant prolongé de gaz oléfiant sec et pur ; puis on scelle le col du ballon à la lampe. On l'agite alors avec précaution, de façon à briser le tube d'acide iodhydrique qui se trouve dans son intérieur et à mettre l'hydracide en contact avec le carbure d'hydrogène. Pour effectuer la réaction, on place le ballon dans un bain-marie et on le maintient à 100° pendant cinquante heures. Au bout de ce temps, la combinaison est accomplie : le vide s'est produit à l'intérieur du vase, par suite de l'absorption du gaz oléfiant.

On ouvre le ballon ; on y introduit une solution alcaline, afin de saturer l'excès d'hydracide : l'éther iodhydrique se précipite au fond du vase sous la forme d'une couche huileuse et incolore ; on le décante à l'aide d'un tube effilé. (M. BERTHELOT.)

ETHER FLUORHYDRIQUE. C⁴H⁵F¹.

C ⁴	300,00	50,17
H ⁵	62,50	10,45
F ¹	233,43	39,38
	<u>597,93</u>		<u>100,00</u>

L'éther fluorhydrique est liquide, incolore, fluide et très-volatil. Il brûle avec une flamme bleue en dégageant de l'acide fluorhydrique.

L'éther fluorhydrique attaque le verre ; aussi doit-on le conserver dans un vase de platine.

Pour l'obtenir, on fait rendre des vapeurs d'acide fluorhydrique dans de l'alcool absolu et refroidi. Cet alcool, soumis ensuite à la distillation, fournit un liquide incolore qui abandonne l'éther fluorhydrique lorsqu'il est mis en contact avec l'eau. (M. REINSCH.)

ÉTHÉR CYANHYDRIQUE. $C^6H^5Az = C^4H^5Cy$.

C^6	450,00	65,45
H^5	62,50	9,09
Az	175,00	25,46
	<hr/>		<hr/>
	687,50		100,00

PROPRIÉTÉS. — L'éther cyanhydrique est liquide, incolore, très-vénéneux, d'une odeur alliécée; il bout à 82°. Sa densité est de 0,787. Il est inflammable, insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther.

Le potassium attaque vivement l'éther cyanhydrique; il se produit, dans cette réaction, une certaine quantité d'hydrure d'éthyle C^4H^6 , du cyanure de potassium et un alcaloïde $C^{18}H^{15}Az$, polymère de l'éther cyanhydrique, qui a été nommé *cyanéthine*.

La cyanéthine est blanche, sans odeur et presque sans saveur : son point de fusion est à 180°, et son point d'ébullition à 280°. Mais, à cette température, elle commence à se décomposer. Cette base est soluble dans l'alcool, très-peu soluble dans l'eau froide et un peu plus soluble dans l'eau bouillante.

L'azotate, le sulfate, le chlorhydrate, le chloroplatinate et l'acétate de cyanéthine ont été obtenus. (MM. FRANKLAND et KOLBE.)

L'éther cyanhydrique, versé dans une solution bouillante de potasse, se transforme en métacétate de potasse; il se dégage de l'ammoniaque : $C^6H^5Az + KO + 4HO = KO, C^6H^5O^3 + HO + AzH^3$. L'acide sulfurique étendu d'eau agit comme la potasse.

PRÉPARATION. — L'éther cyanhydrique a été obtenu en exposant à l'action d'une chaleur douce un mélange de parties égales de sulfoviniate de potasse et de cyanure de potassium.

L'éther cyanhydrique peut encore être produit en faisant réagir l'acide phosphorique anhydre sur la métacétamide et sur le métacétate d'ammoniaque. (M. PELOUZE.)

ÉTHÉR SULFHYDRIQUE. C^4H^5S .

C^4	300,00	53,33
H^5	62,50	11,11
S	200,00	35,56
	<hr/>		<hr/>
	562,50		100,00

M. Regnault a obtenu l'éther sulfhydrique par double décomposition, en faisant réagir sur l'éther chlorhydrique le monosulfure de potassium

en dissolution dans l'alcool. Cette réaction peut se représenter par la formule suivante : $C^4H^5Cl + KS = KCl + C^4H^5S$.

L'éther sulfhydrique doit être lavé avec de l'eau à plusieurs reprises, puis desséché sur du chlorure de calcium.

L'éther sulfhydrique est incolore; il bout à 75°. Sa densité est égale à 0,825; sa densité de vapeur est de 3,13. La formule C^4H^5S correspond à 2 volumes de vapeur. Son odeur est excessivement désagréable.

L'éther sulfhydrique, traité par le chlore, donne naissance à un produit huileux, très-fétide, qui a pour formule C^4HCl^2S .

Le bichlorure de mercure et le bichlorure de platine forment avec l'éther sulfhydrique des composés cristallisables.

MERCAPTAN. $C^4H^6S^2 = C^4H^5S, HS$.

C ⁴	300,00	38,70
H ⁶	75,00	9,67
S ²	400,00	51,63
	<u>775,00</u>		<u>100,00</u>

L'éther sulfhydrique peut se combiner avec 1 équivalent d'hydrogène sulfuré et donner naissance à un corps qui a été nommé *mercaptan*, et qui a pour formule C^4H^5S, HS . Les partisans de la théorie de l'éthyle donnent à ce corps le nom de *sulphhydrate de sulfure d'éthyle*.

Le mercaptan est obtenu : 1° en chauffant un mélange de sulfovinat de chaux et de sulfure de potassium (M. ZEISE); 2° en distillant l'éther chlorhydrique sur un sulphhydrate de sulfure alcalin. (M. REGNAULT.)

Le mercaptan est liquide, incolore, fluide; son odeur est alliagée et insupportable; il bout à 36°. Sa densité est égale à 0,842. Il est insoluble dans l'eau et soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Lorsqu'on le met en contact avec les oxydes métalliques, il se forme 1 équivalent d'eau, et l'hydrogène de l'acide sulfhydrique est remplacé par 1 équivalent de métal.

La formule suivante représente l'action de l'oxyde de plomb sur le mercaptan : $C^4H^5S, HS + PbO = HO + PbS, C^4H^5S$. Quelques chimistes considèrent ce composé comme formé par la combinaison du sulfure d'éthyle avec du sulfure de plomb; d'autres l'envisagent comme une combinaison de plomb et de mercaptan et lui donnent le nom de *mercapture de plomb*.

La facilité avec laquelle le mercaptan agit sur le mercure, lui a fait donner son nom, tiré de *mercurium captans*. Le mercaptan a été aussi comparé à un alcool dans lequel l'oxygène serait remplacé par du soufre. En effet, l'alcool a pour formule C^4H^5O, HO , et le mercaptan peut être représenté par C^4H^5S, HS .

La découverte du mercaptan et l'étude des mercaptures sont dues à M. Zeise.

Un mélange de sulfovinat de potasse et de persulfure de potassium

donne par la distillation un composé qui a pour formule $C^2H^5S^2$. Ce composé est liquide, insoluble dans l'eau; son point d'ébullition est à 51° . Vers la fin de la distillation, il se forme un liquide jaunâtre, très-peu volatil, qui a pour formule $C^4H^5S^3$.

Enfin, l'action du sulfo-cyanure de potassium sur le sulfovinat de chaux donne le composé $C^4H^5CyS^2$, qui est l'éther sulfo-cyanhydrique de l'alcool. Cet éther est insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther, d'une densité de 1,020 à 16° .

(M. CAHOURS.)

Lorsqu'on fait réagir l'acide azotique sur le bisulfure d'éthyle, le mercaptan ou l'éther sulfo-cyanhydrique de l'alcool, on obtient un acide qui a pour formule $C^4H^5O,(SO^2)^2,HO$, et qu'on appelle *acide sulfo-éthylolique*.

(MM. CAHOURS, KOPP, MUSPRATT.)

Les sulfo-éthylolates sont cristallisables et solubles dans l'eau.

Nous donnons ici la formule des principaux sulfo-éthylolates :

Sulfo-éthylolate de potasse . .	$KO, C^4H^5O, (SO^2)^2$ (à 120°).
Sulfo-éthylolate de soude . .	$NaO, C^4H^5O, (SO^2)^2, HO$.
Sulfo-éthylolate de baryte . . .	$BaO, C^4H^5O, (SO^2)^2, HO$.
Sulfo-éthylolate de chaux . . .	$CaO, C^4H^5O, (SO^2)^2$ (à 100°).
Sulfo-éthylolate de cuivre . . .	$CuO, C^4H^5O, (SO^2)^2, 5HO$.
Sulfo-éthylolate d'argent	$AgO, C^4H^5O, (SO^2)^2$.

ETHER SÉLÉNYDRIQUE. $C^8H^{10}Se^2 = 4$ vol.

L'éther sélénydrique est liquide, de couleur jaune, d'une odeur désagréable, et plus pesant que l'eau. Il s'enflamme avec facilité et brûle en répandant des vapeurs rouges de sélénium.

On peut considérer l'éther sélénydrique comme du *sélénéthyle*, composé analogue au *stannéthyle*, au *bismuthéthyle*, au *stibéthyle*, etc. En effet, l'éther sélénydrique, mis en présence de l'oxygène, du chlore, du brome, de l'iode, de l'acide azotique, se comporte absolument comme un corps simple, et donne :

Un oxyde de sélénéthyle	$C^8H^{10}Se^2O^2$.
Un chlorure de sélénéthyle . . .	$C^8H^{10}Se^2O^{12}$.
Un bromure de sélénéthyle . . .	$C^8H^{10}Se^2Br^2$.
Un iodure de sélénéthyle	$C^8H^{10}Se^2I^2$.
Un azotate de sélénéthyle	$C^8H^{10}Se^2O^2, 2AzO^5, HO$.

Dans l'action de l'acide azotique sur le sélénéthyle, il se forme, outre l'oxyde $C^8H^{10}Se^2O^2$, un acide cristallisable plus riche en oxygène et qui présente la plus grande analogie avec l'acide éthylsulfureux.

(M. JOY.)

L'éther sélénydrique se prépare en soumettant à la distillation un mélange de parties égales de sulfovinat de potasse et de séléniure de potassium.

(M. LÖFWIG.)

MERCAPTAN SÉLÉNIÉ, C^4H^5Se, HSe .

Le mercaptan sélénié est incolore, très-fluide, d'une odeur très-dés-agréable, plus pesant que l'eau, insoluble dans ce liquide. Il se combine avec le mercure.

Le mercaptan sélénié est préparé en distillant du sulfovinat de chaux avec du sélénure de potassium : il se forme en même temps de l'éther sélénhydrique C^4H^5Se . (M. SIEMENS.)

ÉTHÉR TELLURHYDRIQUE. $C^8H^{10}Te^2 = 4$ vol.

Cet éther est rougeâtre ; il bout au-dessous de 100° ; il s'altère facilement au contact de l'air : sa coloration est due probablement à un commencement d'altération.

L'éther tellurhydrique se produit en distillant un mélange de sulfovinat de baryte et de tellure de potassium.

L'éther tellurhydrique peut être considéré comme du *telluréthyle*, radical composé jouant le rôle de corps simple. Il se combine, en effet, avec les métalloïdes et donne un oxyde, un chlorure, un bromure, un iodure, un fluorure et un sulfure de telluréthyle et divers autres composés.

En s'unissant aux acides, il forme des sels bien définis, sur lesquels nous reviendrons plus loin.

Nous donnerons la formule de plusieurs composés de telluréthyle :

Oxyde de telluréthyle	$C^8H^{10}Te^2, O^2$.
Sulfure de telluréthyle	$C^8H^{10}Te^2, S^2$.
Fluorure de telluréthyle	$C^8H^{10}Te^2, F^2$.
Chlorure de telluréthyle	$C^8H^{10}Te^2, Cl^2$.
Oxychlorure de telluréthyle	$C^8H^{10}Te^2, Cl^2, C^8H^{10}Te^2, O^2$.
Bromure de telluréthyle	$C^8H^{10}Te^2, Br^2$.
Oxybromure de telluréthyle	$C^8H^{10}Te^2, Br^2, C^8H^{10}Te^2, O^2$.
Iodure de telluréthyle	$C^8H^{10}Te^2, I^2$.
Oxyiodure de telluréthyle	$C^8H^{10}Te^2, I^2, C^8H^{10}Te^2, O^2$.
Sulfate de telluréthyle	$C^8H^{10}Te^2, O^2, SO^3, HO$.
Oxalate de telluréthyle	$C^8H^{10}Te^2, O^2, C^2O^3, HO$.

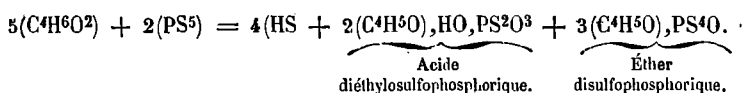
ACTION DU PERSULFURE DE PHOSPHORE SUR L'ALCOOL.

ÉTHÉR DISULFOPHOSPHORIQUE.

Lorsqu'on fait réagir le persulfure de phosphore sur l'alcool, il ne se produit que de très-petites quantités de mercaptan ; mais lors même que l'on évite avec beaucoup de soin toute trace d'eau, il se dégage toujours de l'hydrogène sulfuré : lorsqu'on chauffe au bain-marie la dissolution claire, d'une consistance épaisse, il ne distille aucune trace de mercaptan, et c'est seulement lorsqu'on chauffe à une température bien plus

élevée que la masse se boursoufle fortement et qu'il se volatilise une grande quantité d'une liqueur jaunâtre qui, par la distillation fractionnée, se sépare en mercaptan, éther sulfhydrique et bisulfure d'éthyle : après l'opération, il reste comme résidu de l'acide phosphorique et du soufre.

L'action du persulfure de phosphore sur l'alcool est comparable à celle de l'acide phosphorique anhydre et peut être exprimée par l'équation :

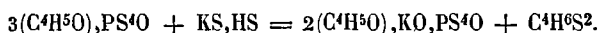


Dans cette réaction, les deux produits indiqués sont obtenus en quantité très-considérable et peuvent être facilement purifiés.

L'acide diéthylsulphosphorique constitue un liquide visqueux, possédant une saveur acide et un peu amère, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Ses dissolutions, lorsqu'elles sont étendues, peuvent être portées à l'ébullition sans que l'acide se décompose ; mais, par la distillation sèche, celui-ci se détruit et donne du mercaptan.

L'acide diéthylsulphosphorique forme des sels très-stables, dont la plupart se dissolvent dans l'eau, dans l'alcool et même dans l'éther. Le sel d'argent, presque insoluble dans l'eau, est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'éther disulphosphorique (disulphosphate triéthylrique) $3(\text{C}^4\text{H}^5\text{O}),\text{PS}^4\text{O}$ constitue un liquide oléagineux, d'une odeur à la fois aromatique et alliagée. Il peut être distillé sans altération avec les vapeurs d'eau. Traitée par une solution alcoolique de sulhydrate de potassium ou d'ammonium, il donne les sels d'un nouvel acide, l'acide diéthylsulphosphorique $2(\text{C}^4\text{H}^5\text{O}),\text{HO},\text{PS}^4\text{O}$ qui se forme en vertu de la réaction suivante :



Ce nouvel acide ressemble beaucoup, par ses propriétés physiques, sa solubilité et celle de ses combinaisons salines, à l'acide diéthylsulphosphorique. Il se forme à l'état de liberté par l'action du disulphosphate triéthylrique sur le mercaptan. Les deux corps, chauffés dans un tube fermé, réagissent et donnent du sulfure d'éthyle et de l'acide diéthylsulphosphorique sous forme d'une masse transparente et amorphe.

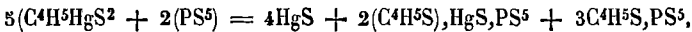
En substituant, dans cette réaction, le mercaptan méthylique au mercaptan ordinaire, on obtient, indépendamment de l'acide diéthylsulphosphorique, du sulfure double d'éthyle et de méthyle. Ces curieuses réactions, dans lesquelles l'analogie des composés oxygénés et des composés sulfurés de l'éthyle se manifeste d'une manière si évidente, sont exprimés par l'équation :



Lorsqu'on fait réagir le même éther disulfophosphorique sur l'alcool amylique, on obtient de l'acide diéthylsulfophosphorique et du sulfure double d'amyle et d'éthyle, conformément à l'équation :



Le *tétrasulfophosphate éthylique*, qui constitue l'éther phosphorique tribasique dans lequel tout l'oxygène a été remplacé par du soufre, se forme en quantité notable par l'action du persulfure de phosphore sur le mercaptan ou mieux sur le mercaptide de mercure :



L'éther tétrasulfophosphorique constitue un liquide oléagineux, jaune clair, qui ressemble beaucoup à l'éther disulfophosphorique, mais qui se décompose plus facilement que cet éther. Lorsqu'on le traite par une solution alcoolique de sulfhydrate de potasse, il donne du diéthylsulfophosphate de potassium. Le diéthylsulfophosphate de mercure, formé en même temps que l'éther tétrasulfophosphorique, constitue de petits prismes brillants qui ne peuvent pas être séparés, sans se décomposer, du sulfure de mercure qui prend naissance dans la même réaction. L'alcool absolu bouillant le dissout en le décomposant. Il se dégage du mercaptan, et, par le refroidissement, il se sépare des aiguilles d'un blanc d'argent qui ne sont autre chose que le sel de mercure de l'acide diéthylsulfophosphorique. (M. CARIUS.)

ÉTHERS FORMÉS PAR LES OXACIDES ET LES ACIDES ORGANIQUES.

ÉTHER SULFURIQUE NEUTRE. $\text{C}^4\text{H}^5\text{O}^4\text{S} = \text{C}^4\text{H}^5\text{O},\text{SO}^3.$

C ⁴	300,00	31,16
H ⁵	62,50	6,49
O ⁴	400,00	41,58
S.....	200,00	20,77
	<hr/>		<hr/>
	962,50		100,00

L'éther sulfurique neutre est un liquide oléagineux, incolore, d'une saveur âcre et brûlante, d'une odeur de menthe poivrée, d'une densité de 1,120. Il se décompose entre 130° et 140°, en donnant du gaz sulfureux, de l'alcool et du gaz oléfiant.

Le sulfhydrate de sulfure de potassium le convertit en mercaptan et en sulfate de potasse. L'éther sulfurique, mis en contact avec l'eau, disparaît, et il se forme une liqueur acide qui contient de l'acide méthionique, de l'acide iséthionique et de l'acide sulfovinique.

L'éther sulfurique neutre s'obtient en faisant réagir l'acide sulfurique anhydre sur l'éther ordinaire. (M. WETHERILL.)

Le gaz ammoniac sec réagit sur l'éther sulfurique neutre et donne un sel particulier, le *sulféthamate d'ammoniaque* $AzH^3, HO, C^{10}H^{22}AzS^4O^{15}$.

Ce sel, chauffé avec l'oxyde de plomb, se convertit en sulféthamate de plomb.

Le sulféthamate de plomb, décomposé par l'hydrogène sulfuré, donne l'acide sulféthamique $C^{10}H^{22}AzS^4O^{15}, HO$ (M. STRECKER).

ETHER SULFUREUX. $C^4H^5O^3S = C^4H^5O, SO^2$.

C ⁴	300,00	34,78
H ⁵	62,50	7,24
O ³	300,00	34,78
S.....	200,00	23,20
	<hr/>		<hr/>
	862,50		100,00

L'éther sulfureux est liquide, incolore ; son odeur a quelque analogie avec la menthe ; son point d'ébullition est à 160°,3. Sa densité est de 1,085 à 16°, et de 1,106 à 0°. Il conserve sa limpidité à 13°. Sa flamme est bleuâtre ; l'air humide le décompose. L'action du chlore sur l'éther sulfurique est très-vive ; elle donne des cristaux de sesquichlorure de carbone et un mélange d'acide chlorosulfurique et d'aldéhyde perchloré.

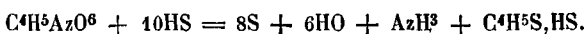
L'éther sulfureux s'obtient par la réaction du protochlorure de soufre sur l'alcool absolu. (MM. EBELMEN et BOUQUET.)

ETHER AZOTIQUE. $C^4H^5O^6Az = C^4H^5O, AzO^5$.

C ⁴	300,00	26,37
H ⁵	62,50	5,49
O ⁶	600,00	52,76
Az.....	175,00	15,38
	<hr/>		<hr/>
	1137,50		100,00

L'éther azotique, découvert par M. Millon, est liquide, d'une odeur suave et d'une saveur sucrée ; il est insoluble dans l'eau. Sa densité à 17° est de 1,112. Il bout à 85° ; lorsqu'on le porte à une température élevée, il détone violemment. Il est décomposé par une dissolution alcoolique de potasse, donne de l'azotate de potasse et régénère de l'alcool. La dissolution aqueuse de potasse est sans action sur l'éther azotique.

Si, après avoir dissous cet éther dans l'alcool ammoniacal, on fait passer un courant d'acide sulfhydrique dans la liqueur légèrement chauffée, il se dépose du soufre et l'on obtient de l'ammoniaque et du mercaptan :



Il existe une combinaison cristalline d'éther azotique et d'azotate basique de mercure.

Ce composé a pour formule $C^4H^5O, AzO^5 + 3HgO, AzO^5$; il est insoluble dans l'eau et l'alcool ; lorsqu'on le chauffe, il se décompose avec déflagration. (MM. SOBRERO et SELMI.)

L'éther azotique ordinaire résiste assez bien à l'action des alcalis hydratés, et fournit, suivant les conditions, tantôt de l'éther ordinaire, tantôt de l'alcool. Si l'alcali est très-étendu, la réaction opérée à 100° en vase scellé est encore incomplète au bout de trente-cinq heures, et elle fournit seulement de l'alcool. Mais, avec la potasse solide, on obtient de l'alcool, de l'éther ordinaire et une matière brune et humide fort abondante. (M. BERTHELOT.)

L'éther azotique est préparé en faisant réagir sur l'alcool de l'acide azotique débarrassé d'acide azoteux au moyen de l'urée. On mélange des poids égaux d'acide azotique d'une densité de 1,401 et d'alcool à 35°. 150 grammes de ce mélange sont introduits dans une cornue, et additionnés d'environ 2 ou 3 grammes d'azotate d'urée ; on distille avec précaution, et l'on obtient, dans le récipient, de l'éther azotique, qu'il faut laver à l'eau alcaline et distiller sur du chlorure de calcium. Il est important d'enlever à l'acide azotique qui doit servir à cette préparation, l'acide chlorhydrique qu'il contient, au moyen de l'azotate d'argent, car cet acide paralysait l'action de l'acide azotique.

ÉTHER AZOTEUX. $C^4H^5O^4Az = C^4H^5O, AzO^3$.

C ⁴	300,00	32,00
H ⁵	62,50	6,56
O ⁴	400,00	42,66
Az.....	175,00	18,68
	<u>937,50</u>		<u>100,00</u>

L'éther azoteux a une odeur de pomme de reinette ; il est rarement pur et contient presque toujours de l'aldéhyde ; il bout à 21°. Sa densité est de 0,886. Il se décompose spontanément et dégage du deutoxyde d'azote ; il n'est pas rare de voir un flacon dans lequel cet éther a été conservé, se briser à cause du dégagement de bioxyde d'azote.

La décomposition de l'éther azoteux devient très-active en présence de l'eau et surtout de l'eau rendue alcaline.

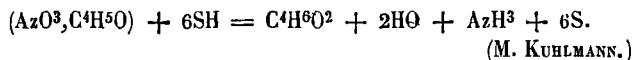
L'acide malique est un produit constant de cette décomposition.

(BERZELIUS.)

Lorsqu'on fait passer de l'éther azoteux à travers un tube de porcelaine, il se décompose et produit de l'eau, du bicarbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque, une matière huileuse et des gaz consistant en azote, bioxyde d'azote, oxyde de carbone et hydrogène carboné ; il se dépose aussi un peu de charbon.

Les vapeurs de cet éther, chauffées à 400° en présence de l'éponge de platine, donnent du bi-oxyde d'azote. A une température plus élevée, on obtient du gaz des marais, de l'oxyde de carbone, de l'acide cyanhydrique, de l'ammoniaque et du charbon.

L'acide sulfhydrique décompose énergiquement l'éther azoteux ; il se produit de l'eau, de l'ammoniaque, de l'alcool et du soufre qui se dépose :



L'éther azoteux peut être préparé par trois procédés différents : 1° en faisant arriver dans de l'alcool à 85°, étendu de 1 partie d'eau, de l'acide azoteux que l'on produit en dissolvant de l'amidon dans l'acide azotique ; 2° en distillant 3 parties d'alcool à 85° avec 2 parties d'acide azotique d'une densité de 1,244 ; 3° en chauffant un mélange de 11 grammes d'azotate d'ammoniaque, 8 grammes d'acide sulfurique et 9 grammes d'alcool. (M. PEDRONI.) La réaction de l'acide azotique sur l'alcool est excessivement violente ; il faut s'empresse d'enlever le feu dès qu'elle commence ; on adapte à la cornue une série de flacons dans lesquels l'éther vient se condenser.

DÉCOMPOSITION DE L'ÉTHER AZOTEUX.

D'après Berzelius, l'éther azoteux se décompose en présence de l'eau, de l'eau de chaux ou d'une dissolution de sulfite de protoxyde de fer, en acide malique, en bioxyde d'azote et en d'autres produits. Ce fait n'a pas été vérifié par l'expérience. Mais lorsqu'on examine le liquide acide dont l'éther azoteux a été séparé par le procédé de Black, on y trouve une certaine quantité d'un acide particulier, l'acide glyoxylique, qui peut être envisagé comme un produit d'oxydation de l'alcool et qui sera examiné plus loin. On y rencontre en outre de l'acide glycolique et du glyoxal. (M. DEBUS.)

ÉTHER PERCHLORIQUE. $C^4H^5O^8Cl = C^4H^5O, ClO^7$.

C ⁴	300,00	18,68
H ⁵	62,50	3,89
O ⁸	800,00	49,83
Cl.....	443,20	27,60
	4603,70		100,00

L'éther perchlorique a été découvert par M. Wœhler. MM. Clark Hare et Martin Boyé l'ont obtenu facilement en soumettant à la distillation un mélange de sulfovinat de potasse et de perchlorate de baryte.

L'éther perchlorique est liquide, d'une odeur agréable, d'une saveur piquante ; il est plus lourd que l'eau ; son point d'ébullition est plus élevé

que 100°. Il est très-dangereux à manier : il détone avec une violence extrême sous l'influence de la chaleur ou par le frottement ; souvent même il détone spontanément.

ÉTHÉR BORIQUE. $C^4H^5O^7B = C^4H^5O,BO^6$.

C ⁴	300,00	22,47
H ⁵	62,50	4,68
O ⁷	700,00	52,45
B.....	272,41	20,40
	<u>1334,91</u>		<u>100,00</u>

La découverte importante de l'éther borique est due à Ebelmen. Ce chimiste a reconnu que l'acide borique anhydre se dissout dans l'alcool absolu avec dégagement de chaleur ; en soumettant cette liqueur à la distillation, reprenant le résidu par l'éther, décantant la dissolution étherée et la distillant jusqu'à 200°, on obtient un liquide visqueux et transparent qui peut être considéré comme de l'éther borique.

Cet éther est vitreux ; chauffé à 50°, il peut s'étirer en fils très-déliés ; il a une faible odeur étherée ; sa saveur est brûlante. Chauffé à 300°, il se décompose en dégageant de l'alcool et du gaz oléfiant ; il brûle avec une flamme verte. Traité par l'eau bouillante, il se décompose en alcool et en acide borique. L'éther borique est soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther.

MM. Ebelmen et Bouquet ont obtenu un autre éther borique qui a pour formule : $(C^4H^5O)^6,BO^6$.

Ce dernier composé est liquide, incolore, d'une saveur chaude et amère. Sa densité à 0° est de 0,8849. Son point d'ébullition est à 119°. Il se produit en faisant agir de l'alcool absolu sur le chlorure de bore.

ÉTHERS SILICIQUES.

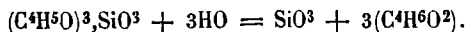
La découverte des éthers siliciques est due à Ebelmen. Ce chimiste est parvenu à préparer trois combinaisons distinctes de la silice avec l'éther, contenant, pour la même proportion d'éther, des quantités d'acide silicique croissant comme les nombres 1, 2 et 4. Ces composés prennent naissance dans la réaction du chlorure de silicium sur l'alcool.

ÉTHÉR SILICIQUE TRIBASIQUE. $C^{12}H^{15}O^6Si = (C^4H^5O)^3,SiO^3$.

C ¹²	900,00	46,05
H ¹⁵	187,50	9,59
O ⁶	600,00	30,70
Si.....	266,82	13,66
	<u>1954,32</u>		<u>100,00</u>

PROPRIÉTÉS. — L'éther silicique tribasique est liquide, incolore, lim-

pide, d'une odeur éthérée agréable, d'une saveur forte et poivrée, d'une densité de 0,933 à + 20°. Il nage à la surface de l'eau, comme une huile; mais, au bout de quelque temps, il se décompose en donnant de l'alcool et un dépôt de silice :



L'éther silicique, soumis à l'action prolongée de l'air humide, finit par se solidifier en une masse transparente, d'abord molle, qui durcit assez pour rayer faiblement le verre. Ce produit, dont l'éclat, la cassure et la transparence sont tout à fait comparables à ceux du cristal de roche, est un hydrate d'acide silicique qui a pour formule : $(SiO^3)^2, (HO)^3$.

L'éther silicique est soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther ; l'eau le précipite de cette dissolution : il brûle avec une flamme blanche, accompagnée de silice en poussière excessivement fine, qui appartient à la modification insoluble dans les acides.

Le chlore sec forme avec l'éther silicique des composés chlorés mal connus.

PRÉPARATION. — Quand on verse lentement de l'alcool absolu dans du chlorure de silicium, il se produit un dégagement abondant de gaz acide chlorhydrique et la température du mélange s'abaisse. Mais lorsque le poids de l'alcool est à peu près égal à celui du chlorure de silicium, la température de la masse s'élève.

Si, après avoir introduit ce dernier mélange dans une cornue tubulée portant un thermomètre, on chauffe graduellement, il se dégage une grande quantité de gaz acide chlorhydrique, et il distille entre 160° et 180° un produit qui est recueilli à part. Ce produit, qui représente la presque totalité du liquide contenu dans la cornue, étant redistillé avec quelques gouttes d'alcool absolu et soumis ensuite à une nouvelle rectification, donne, entre 165° et 170°, de l'éther silicique presque pur. Une troisième distillation fournit un éther pur dont le point d'ébullition est fixé entre 165° et 166°.

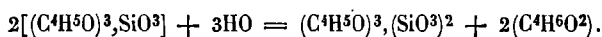
ÉTHER SILICIQUE SESQUIBASIQUE. $(C^4H^5O)^3, (SiO^3)^2$.

L'éther silicique sesquibasique est incolore, d'une densité de 1,079, d'une saveur et d'une odeur faibles. Il se décompose très-lentement au contact de l'eau; il est insoluble dans l'eau : l'éther et l'alcool le dissolvent en toutes proportions. Il est moins combustible que l'éther silicique tribasique et beaucoup plus difficile à décomposer par l'eau.

L'éther silicique sesquibasique se produit en même temps que l'éther $(C^4H^5O)^3, SiO^3$, par l'action du chlorure de silicium sur l'alcool absolu ; son point d'ébullition est environ à 320°. Il est préparé plus facilement en remplaçant l'alcool absolu par de l'alcool contenant 16 pour 100 d'eau.

Le mélange de cet alcool aqueux et de chlorure de silicium distille entre 160° et 350°. Lorsque le thermomètre marque 350°, on change de récipient et l'on continue la distillation à feu nu. Le liquide passe à la distillation en quelques minutes : c'est l'éther silicique sesquibasique $(C^4H^5O)^3, (SiO^3)^2$ qui est obtenu dans ce cas.

L'éther silicique tribasique est converti en éther sesquibasique, en lui ajoutant une quantité calculée d'alcool assez concentré pour dissoudre facilement cet éther; le mélange, soumis à la distillation, commence à bouillir à 90°, puis son point d'ébullition s'élève rapidement à 350°. A ce moment, une simple addition d'eau le dédouble en alcool et en éther sesquibasique. L'équation suivante rend compte de la transformation de l'éther silicique tribasique en éther sesquibasique :



ETHER SILICIQUE AVEC EXCÈS DE SILICE. $(C^4H^5O)^3, (SiO^3)^4$.

Cet éther se forme en ajoutant une petite quantité d'alcool aqueux à l'éther silicique sesquibasique, ou aux produits qui entrent en ébullition entre 200° et 360°, et qui résultent du mélange du chlorure de silicium avec de l'alcool aqueux. Quand le produit contenu dans la cornue, après le dégagement des liquides volatils, commence à devenir visqueux, l'opération est terminée. La matière se solidifie par le refroidissement; elle est transparente, d'une couleur un peu ambrée; elle constitue une combinaison d'acide silicique et d'éther contenant plus de silice que les deux précédentes, et ayant pour formule $(C^4H^5O)^3, (SiO^3)^4$.

Cet éther est inaltérable à l'air; il se ramollit à peine à 100°; une chaleur élevée le décompose en silice, et en éther sesquibasique qui distille.

ETHER CARBONIQUE. $C^5H^5O^3 = C^4H^5O, CO^2$.

C ⁵	375,00	50,84
H ⁵	62,50	8,47
O ³	300,00	40,69
	<u>737,50</u>		<u>100,00</u>

L'éther carbonique est liquide, incolore, très-fluide, d'une odeur douce et aromatique. Sa densité est égale à 0,965. Il bout à 125°. La formule C^4H^5O, CO^2 représente 2 volumes d'éther carbonique. Cet éther s'enflamme assez difficilement; il est insoluble dans l'eau; une dissolution alcoolique de potasse le décompose facilement.

Il est obtenu en soumettant à chaud l'éther oxalique à l'action du potassium ou du sodium; il se dégage de l'éther carbonique et de l'oxyde de carbone en abondance pendant toute la durée de la distillation. Le résidu de la cornue contient de l'oxalate de potasse. L'éther carbonique doit être rectifié sur du chlorure de calcium. (M. ETLING.)

ETHER CARBONIQUE BICHLORÉ. $C^4H^3Cl^2O, CO^2$.

Lorsqu'on fait passer à la lumière diffuse un courant de chlore sec dans l'éther carbonique, jusqu'à ce que le chlore cesse d'être absorbé, et que, pour terminer la réaction, on chauffe le liquide à 70° ou 80°, l'éther carbonique perd 2 équivalents d'hydrogène et gagne 2 équivalents de chlore. Cet éther chloré contient du chlore libre et de l'acide chlorhydrique, dont on le débarrasse en le chauffant à 70° ou 80°, et en faisant passer dans le liquide un courant d'acide carbonique sec.

L'éther carbonique bichloré $C^4H^3Cl^2O, CO^2$ est liquide, incolore, d'une odeur agréable; il est beaucoup plus lourd que l'eau, insoluble dans ce liquide, très-soluble dans l'alcool. (M. CAHOURS.)

ETHER CARBONIQUE PERCHLORÉ. C^4Cl^5O, CO^2 .

L'éther carbonique et l'éther carbonique bichloré absorbent du chlore sous l'influence de la radiation solaire, et se changent en un composé solide, cristallin, qui, comprimé entre des doubles de papier buvard, lavé rapidement à l'éther, et desséché dans le vide, constitue l'éther carbonique perchloré C^4Cl^5O, CO^2 .

Cet éther cristallise en petites aiguilles, d'une odeur faible, qui rappelle celle des produits chlorés; il fond à une douce chaleur, et se convertit par le refroidissement en une masse cristalline. Une température plus élevée le décompose.

Les trois autres éthers carboniques chlorés dont la théorie fait supposer l'existence, ne sont pas connus.

L'éther carbonique perchloré, traité par l'ammoniaque, se décompose en produits plus ou moins variés, suivant que l'ammoniaque est gazeuse ou liquide, et même suivant la quantité d'éther sur laquelle on opère. Si la quantité de l'éther est assez petite pour que l'action de l'ammoniaque gazeuse n'élève pas beaucoup la température, on obtient de la trichloracétamide, du sel ammoniac et un sel ammoniacal amidé, non encore isolé.

Si l'on opère, au contraire, sur une quantité assez forte pour que la température s'élève au point de brunir la matière, ce n'est plus de la trichloracétamide qui se produit, mais bien une amide particulière, la *chlorocarbéthamide*.

En faisant agir l'ammoniaque liquide, on obtient de la trichloracétamide, sans chlorocarbéthamide. Mais on rencontre, parmi les autres produits, non-seulement du chlorhydrate et du carbonate d'ammoniaque, ainsi que la théorie l'indique, mais aussi du formiate, ce qui paraît indiquer une décomposition de la chlorocarbéthamide.

La chlorocarbéthamide $C^{10}Cl^7H^6Az^3O^3$ se présente sous forme de lames très-blanches ou de paillettes, fusibles entre 138° et 140°, et dont le point d'ébullition est supérieur à 260°. Son goût est sucré; elle se dis-

sout dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante. Cette amide, broyée à froid avec les alcalis, ne dégage pas d'ammoniaque; elle en dégage beaucoup par l'action simultanée des alcalis et de la chaleur. La chlorocarbéthamide, mise en contact avec l'ammoniaque liquide, s'assimile 6 équivalents d'eau, et se transforme en trichloracétamate d'ammoniaque. La chlorocarbéthamide s'obtient par l'action de l'ammoniaque gazeuse sur l'éther carbonique et sur l'éther succinique chlorés; l'éther dissout la chlorocarbéthamide et l'abandonne par évaporation. Des cristallisations réitérées dans l'eau donnent la chlorocarbéthamide pure.

(M. MALAGUTI.)

ETHER CHLOROXYCARBONIQUE. C^4H^5O, C^2O^3Cl .

M. Dumas, en faisant agir le gaz chloroxycarbonique $COCl$ sur l'alcool absolu, a obtenu un composé étheré ayant pour formule C^4H^5O, C^2O^3Cl : on peut considérer ce composé comme formé par la combinaison de l'éther carbonique avec le gaz chloroxycarbonique: $C^4H^5O, C^2O^3Cl = C^4H^5O, CO^2 + COCl$.

L'éther chloroxycarbonique est liquide, incolore, neutre; son odeur est suffocante et excite le larmolement; sa densité est de 1,133; il bout à 90°.

L'ammoniaque décompose l'éther chloroxycarbonique, et produit un nouveau corps cristallin, l'uréthane. (M. DUMAS.)

L'uréthane est soluble dans l'eau, dans l'alcool; elle se dépose de ses dissolutions en cristaux volumineux; elle fond à 100°, et bout sans se décomposer à 180°. Les alcalis la décomposent facilement en dégageant de l'ammoniaque. L'uréthane peut être considérée comme l'éther d'un acide *carbamique* C^2O^3, AzH^2, HO .

ETHER OXALIQUE. $C^6H^5O^4 = C^4H^5O, C^2O^3$.

C ⁶	450,00	49,31
H ⁵	62,50	6,84
O ⁴	400,00	43,85
	<u>912,50</u>			<u>100,00</u>

Cet éther est le plus intéressant de tous les éthers formés par les acides organiques; il a été découvert par M. Thenard.

PROPRIÉTÉS. — L'éther oxalique est liquide, incolore, oléagineux, plus lourd que l'eau. Sa densité est égale à 1,0229; il bout à 184°. Son odeur est aromatique; il peut se conserver pendant un certain temps en contact avec l'eau, quand il est pur; mais lorsqu'il n'a pas été complètement purifié, il se décompose rapidement en alcool et en acide oxalique. La densité de sa vapeur est égale à 5,087.

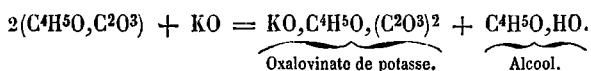
L'équivalent de l'éther oxalique ne représente que 2 volumes de

vapeur : ce mode de condensation se montre particulièrement dans les éthers dont les acides ont une grande tendance à former des sels acides et qui peuvent être considérés comme bibasiques. Le potassium, en réagissant sur l'éther oxalique, donne de l'éther carbonique.

(M. ETTLING.)

La potasse décompose l'éther oxalique et peut le transformer en oxalovinate de potasse :

(M. MITSCHERLICH.)



Un excès de potasse produit avec l'éther oxalique de l'oxalate de potasse et de l'alcool.

L'éther oxalique transforme en oxamide et en alcool l'ammoniaque en excès.

(M. LIEBIG.)

Cette réaction remarquable permet d'obtenir avec facilité l'oxamide, qui n'est préparée qu'avec difficulté par la distillation de l'oxalate d'ammoniaque.

Plusieurs autres éthers peuvent aussi se transformer en *amides* par l'action de l'ammoniaque.

L'ammoniaque en dissolution dans l'alcool, en réagissant sur l'éther oxalique, qui est lui-même dissous dans l'alcool, donne naissance à une substance cristalline découverte par M. Dumas et qui a reçu le nom d'*oxaméthane* ; ce corps a pour formule $\text{C}^4\text{H}^5\text{O}, \text{C}^2\text{O}^3, \text{C}^2\text{O}^2\text{AzH}^2$. L'oxaméthane a été considérée pendant longtemps comme une combinaison d'éther oxalique et d'oxamide ; mais M. Balard a fait connaître la véritable composition de l'oxaméthane en prouvant que cette substance n'était autre chose que l'éther de l'acide oxamique $\text{C}^4\text{O}^5\text{AzH}^2, \text{HO}$. La formule de l'oxaméthane est donc $\text{C}^4\text{H}^5\text{O}, \text{C}^4\text{O}^5\text{AzH}^2$. L'éther oxamique (oxaméthane) est solide ; ses cristaux sont gras, fusibles à 100° et distillent à 220° ; ils se dissolvent facilement dans l'eau et l'alcool ; ils se décomposent dans l'eau en bioxalate d'ammoniaque et en alcool.

PRÉPARATION. — L'éther oxalique s'obtient en distillant rapidement 4 parties de bioxalate de potasse avec 5 parties d'acide sulfurique et 4 parties d'alcool à 90° . Le liquide qui passe à la distillation n'est pas l'éther oxalique pur ; il est purifié au moyen de l'eau, qui enlève l'alcool et l'acide oxalique, puis chauffé légèrement pour séparer l'éther qu'il contient. L'éther oxalique est ensuite rectifié sur la litharge en poudre qui se combine avec l'excès de l'acide oxalique. La température peut être portée jusqu'à 184° ; l'eau, l'éther et l'alcool distillent d'abord, et l'éther oxalique pur, qui passe en dernier lieu à la distillation, peut alors être recueilli.

L'éther oxalique peut être obtenu par l'action de l'acide oxalique sur l'alcool.

On commence par déshydrater l'acide oxalique en le chauffant à une douce chaleur dans une capsule de porcelaine, jusqu'à ce que l'acide fondu dans son eau de cristallisation se soit solidifié de nouveau. 1 kilogramme d'acide oxalique du commerce donne environ 700 grammes d'acide sec. Cette quantité d'acide est introduite dans un ballon avec 750 à 800 grammes d'alcool absolu ou d'alcool à 97° ou 98° centésimaux; on distille au bain de sable jusqu'à ce que le thermomètre marque 110° à 112°. On laisse ensuite refroidir; on ajoute autant d'alcool qu'il en a passé, et l'on distille de nouveau. A 120°, on change de récipient et l'on pousse vivement l'opération. Lorsque le thermomètre s'est élevé à 140° ou 144°, on observe un bouillonnement considérable. A ce moment, il se forme une quantité notable d'éther formique qui passe à la distillation. Cet éther est recueilli dans un récipient bien refroidi. A 155°, la formation de cet éther cesse, et le thermomètre monte rapidement à 186°. Il passe alors de l'éther oxalique.

Ce qui a passé au-dessous de 186° est un mélange d'éther formique, d'éther oxalique, d'alcool et d'une petite quantité d'éther carbonique. Ces produits sont séparés par distillation fractionnée. L'éther formique passe entre 50° et 75°; l'éther oxalique à 185°.

4000 grammes d'éther oxalique du commerce ont fourni ainsi 1800 grammes d'éther oxalique pur et 600 grammes d'éther formique pur.

(M. C. Lœwig.)

ACTION DE L'AMALGAME DE SODIUM SUR L'ÉTHER OXALIQUE.

On introduit dans une éprouvette un amalgame de sodium pâteux, préparé avec 400 à 500 grammes de mercure et 15 grammes de sodium, et un volume égal d'éther oxalique. Le mélange doit occuper le quart du volume de l'éprouvette. On l'agite d'abord lentement, puis plus vivement, jusqu'à ce que l'amalgame commence à se diviser, et, dès qu'on remarque une élévation de température, on place l'éprouvette dans un vase rempli d'eau froide. Il est bon, en conséquence, d'opérer avec deux éprouvettes, et d'agiter l'une pendant que l'autre se refroidit. Peu à peu la masse s'épaissit; le mercure s'y divise, et le tout prend l'aspect de l'onguent gris. Si l'opération est conduite avec soin, aucun dégagement de gaz ne se manifeste, et la température ne s'élève pas au-dessus de 40°. Dans le cas contraire, il se dégage de l'oxyde de carbone. Après leur refroidissement complet, les éprouvettes sont remplies aux trois quarts avec de l'éther ordinaire; la masse visqueuse se divise et se dissout dans l'éther par l'agitation, et le mercure tombe au fond. Après avoir répété ce traitement à l'éther, on laisse reposer la solution éthérée, et on la décante lorsqu'elle s'est éclaircie. Elle est colorée en jaune. On y ajoute alors une petite quantité d'eau, et l'on agite vivement. Il se sépare une matière jaune, visqueuse, soluble dans l'eau. On continue à ajouter de petites quantités d'eau, jusqu'à ce que l'éther se soit décoloré. On a

alors : 1° une solution étherée, et 2° une masse jaunâtre, séparée par l'eau de l'éther. Cette dernière renferme, indépendamment de deux sels de soude, du sucre fermentescible.

La solution étherée abandonne, par l'évaporation, de gros cristaux, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Ces cristaux ressemblent à ceux du chlorate de soude, mais ne paraissent pas appartenir au système régulier. Ils sont sans odeur et possèdent une saveur franchement amère. Ils fondent à 85°, et le liquide se solidifie de nouveau à 80°. Lorsqu'on expose la substance fondue pendant quelque temps à la chaleur du bain-marie, on obtient, après le refroidissement, un liquide oléagineux, qui ne se solidifie qu'au bout d'un temps assez long. La substance, chauffée avec précaution dans un large tube de verre, se sublime. Elle ne peut pas être distillée dans une cornue. Lorsqu'on l'expose, pendant quelque temps, à une température de 140° à 150°, elle se transforme, sans perte de poids, en une masse amère qui ne se solidifie plus.

La solution aqueuse de ces cristaux offre une réaction faiblement acide ; néanmoins le composé ne forme point de combinaisons avec les bases. Il constitue l'éther d'un acide particulier, l'*acide désoxalique*, qui offre une certaine ressemblance avec l'acide malique. La composition de cet éther est exprimée par la formule $C^{22}H^{18}O^{16} = 3C^4H^5O, C^{10}H^3O^{13}$.

La solution de baryte, le carbonate de potasse, et surtout la potasse caustique, le décomposent avec facilité, avec formation d'alcool et de désoxalate de baryte ou de potasse.

La solution du sel de potasse ainsi obtenue, légèrement sursaturée par l'acide azotique, donne des précipités blancs avec l'azotate d'argent, l'azotate de plomb, l'azotate de protoxyde de mercure, le chlorure de baryum et le chlorure de calcium. Pour isoler l'acide désoxalique, on décompose le sel de plomb par l'hydrogène sulfuré.

Le sel de potasse peut être obtenu à l'état de pureté en saturant l'acide lui-même par le carbonate de potasse pur. Les sels d'argent, de plomb et de baryte se préparent par double décomposition avec le sel de potasse.

Le *désoxalate d'argent* est un précipité blanc, renfermant $C^{10}H^3Ag^3O^{16} = 3AgO, C^{10}H^3O^{13}$.

Le *désoxalate de plomb* se sépare sous la forme d'une poudre d'un blanc éclatant, $C^{10}H^3Pb^3O^{16} + HO = 3PbO, C^{10}H^3O^{13} + HO$.

Un *sel de plomb basique* est obtenu en chauffant pendant longtemps la solution aqueuse de l'éther avec une solution d'acétate de plomb.

Le *désoxalate de baryte* forme un précipité blanc renfermant $3BaO, C^{10}H^3O^{13}$.

Le *désoxalate de chaux* renferme 2 équivalents d'eau de cristallisation.

Le *désoxalate neutre de potasse* reste sous la forme d'une masse gommeuse après l'évaporation de sa solution aqueuse. Il renferme $3KO, C^{10}H^3O^{13}$.

Un *sel de potasse acide* est obtenu en décomposant l'éther par une

solution de potasse dans l'alcool absolu. Ce sel est d'un blanc éclatant. Il attire l'humidité de l'air. Il renferme $2\text{KO}, \text{HO}, \text{C}^{10}\text{H}^3\text{O}^{18}$.

L'acide *désoxalique pur* est obtenu par décomposition du sel de plomb au moyen de l'hydrogène sulfuré. La solution évaporée, d'abord au bain-marie, puis au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique, se prend en une masse cristalline, qui finit par se dessécher complètement. Dans cet état, l'acide peut être réduit en une poudre d'un blanc d'argent. Il est très-soluble dans l'alcool et dans l'eau, et attire l'humidité de l'air. Sa saveur est franchement acide, comme celle de l'acide tartrique. Chauffé au bain-marie, il se ramollit. A une température plus élevée, il se colore et se boursoufle en répandant une odeur analogue à celle que dégage l'acide tartrique dans les mêmes circonstances. La composition de l'acide séché à 100° est exprimée par la formule $\text{C}^{10}\text{H}^3\text{O}^{13}, 3\text{HO}$.

Il paraît certain que le nouvel acide se forme par désoxygénation de l'acide oxalique, et il est probable qu'il ne prend naissance que lorsque la masse résultant de l'action du sodium sur l'éther oxalique est mise en contact avec de l'éther aqueux et de l'eau.

La liqueur éthérée qui a laissé déposer les cristaux d'éther désoxalique, finit par abandonner une masse sirupeuse jaunâtre, dont on peut retirer, par un traitement convenable, un liquide oléagineux, faiblement coloré en jaune, dont la composition est exactement celle des cristaux d'éther désoxalique. Ce liquide est une modification isomérique de cet éther, qui prend aussi naissance par l'action d'une température de 140° à 150° sur les cristaux. (M. C. LÖEWIG.)

ACTION DU CHLORE SUR L'ÉTHÉR OXALIQUE.

Quand on fait agir du chlore sur l'éther oxalique, tout l'hydrogène se trouve éliminé à l'état d'acide chlorhydrique, et il se produit un éther oxalique chloré ayant pour formule $\text{C}^4\text{Cl}^5\text{O}, \text{C}^2\text{O}^3$. Cet éther est solide, cristallin, fusible à 144° . Traité par l'ammoniaque, il fournit un nouveau corps, la *chloroxaméthane*, qui n'est en réalité que l'éther oxamique perchloré ayant pour formule $\text{C}^4\text{Cl}^5\text{O}, \text{C}^4\text{O}^5\text{AzH}^2$. Ce corps a reçu également le nom de *chloroxéthamide*. L'éther oxamique perchloré fond à 134° et bout à 200° . (M. MALAGUTI.)

Les formes cristallines de l'éther oxalique et de l'éther oxamique perchloré sont identiques et appartiennent toutes deux au système rhomboédrique. Les éthers oxalique et chloroxalique se comportent donc de la même manière en présence de l'ammoniaque.

(M. DE LA PROVOSTAYE.)

Toutefois il se forme toujours de la trichlorocétamide, par l'action de l'ammoniaque sur l'éther oxalique perchloré. (M. MALAGUTI.)

L'éther chloroxalique, soumis à l'action d'une température de 290°

environ, forme de l'aldéhyde chloré $C^4Cl^4O^2$, du gaz chloroxycarbonique $COCl$ et de l'oxyde de carbone CO .

La potasse décompose l'éther chloroxalique en acide oxalique et en acide trichloracétique. L'action prolongée de l'ammoniaque liquide sur l'éther oxalique perchloré le transforme en acide chloroxalovinique.

L'éther chloroxalique se décompose au contact de l'alcool : on trouve dans les produits de cette décomposition, de l'éther trichloracétique $C^4H^2O, C^4Cl^3O^3$, et de l'acide chloroxalovinique anhydre.

ETHER ACÉTIQUE. $C^2H^4O^2 = C^2H^2O, C^2H^2O^3$.

C ²	600,00	54,54
H ²	100,00	9,09
O ⁴	400,00	36,37
	1100,00		100,00

L'éther acétique a été découvert, en 1759, par Lauraguais.

PROPRIÉTÉS. — Cet éther est liquide, incolore, d'une odeur douce et agréable ; il brûle avec une flamme jaune. Sa densité à + 15° est égale à 0,89. L'eau en dissout environ un septième de son volume. Les alcalis hydratés le changent rapidement en alcool et en acide acétique avec lequel ils se combinent. L'ammoniaque le transforme en alcool et en acétamide. L'éther acétique est soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'esprit de bois et l'éther. L'eau en dissout environ $\frac{1}{4}$ de son volume. Cet éther bout à 70°. Sa densité de vapeur est de 3,067. L'équivalent de l'éther acétique représente 4 volumes de vapeur. L'éther acétique dissout les résines, les huiles essentielles et, en général, les substances solubles dans l'éther ordinaire.

L'éther acétique, soumis à l'action du chlore, se transforme d'abord en un composé qui a pour formule $C^4H^3Cl^2O, C^4H^3O^3$. (M. MALAGUTI.)

En continuant l'action du chlore sur l'éther acétique, tout l'hydrogène se sépare et il se produit de l'éther acétique perchloré $C^4Cl^5O, C^4Cl^3O^3$.

L'éther acétique perchloré est liquide, huileux : il bout à 245°, et se transforme immédiatement en trichloracétate sous l'influence des alcalis.

Les trichloracétates alcalins, chauffés avec un mélange d'alcool et d'acide sulfurique, donnent l'éther trichloracétique $C^4H^5O, C^4Cl^3O^3$.

Tous les produits de chloruration intermédiaires entre l'éther acétique et l'éther trichloracétique s'obtiennent avec facilité, (M. LEBLANG.)

PRÉPARATION. — L'éther acétique se prépare en soumettant un mélange d'acide acétique et d'alcool à des distillations successives.

L'action éthérifiante de l'acide acétique sur l'alcool est très-lente ; mais en ajoutant de l'acide sulfurique concentré au mélange, la formation de l'éther acétique devient rapide. On prend ordinairement 6 par-

ties d'alcool à 90°, 4 parties d'acide acétique concentré et 1 partie d'acide sulfurique du commerce. Lorsqu'on a retiré, par la distillation de ce mélange, une quantité de liquide à peu près égale à celle de l'alcool employé, on arrête l'opération. L'éther est alors lavé avec de l'eau pour le débarrasser de l'alcool qu'il contient, et rectifié sur du chlorure de calcium.

On peut, dans la préparation de cet éther, remplacer l'acide acétique par un acétate. Le procédé qui réussit le mieux consiste à distiller 16 parties d'acétate de plomb anhydre avec 4 parties d'alcool et 6 parties d'acide sulfurique concentré, ou 100 parties d'acétate de soude, 15 parties d'acide sulfurique et 6 parties d'alcool à 85° ou 90°. Le produit distillé est mêlé avec de la chaux, qui sature l'acide libre qu'il contient, et rectifié au bain-marie sur un volume de chlorure de calcium égal au sien. Ce procédé fournit une quantité d'éther acétique à peu près égale à celle de l'alcool employé.

ETHER FORMIQUE. $C^6H^6O^4 = C^4H^5O, C^2HO^3$.

C ⁶	450,00	48,64
H ⁶	75,00	8,18
O ⁴	400,00	43,18
	<u>925,00</u>		<u>100,00</u>

PROPRIÉTÉS. — L'éther formique est liquide, incolore, très-fluide, d'une odeur éthérée agréable et pénétrante, d'une densité de 0,915 à + 18°. Il bout à 53°,4; l'eau en dissout la dixième partie de son poids; il est soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans tous les éthers. L'éther formique reste liquide à — 32°,5. (M. I. PIERRE.)

Le chlore attaque l'éther formique et produit d'abord un éther chloré qui a pour formule $C^4H^3Cl^2O, C^2HO^3$. Cet éther est liquide, d'une densité égale à 1,16; il bout vers 100°, et se décompose à une température un peu plus élevée.

Une action du chlore suffisamment prolongée fournit un éther formique perchloré $C^4Cl^6O^4$. (M. CLOEZ.)

L'éther formique perchloré est liquide, d'une odeur insupportable. Il bout à 200° et s'altère en partie à cette température. L'ammoniaque le convertit en trichloracétamide.

PRÉPARATION. — L'éther formique s'obtient facilement en soumettant à la distillation un mélange de 7 parties de formiate de soude sec, 10 parties d'acide sulfurique du commerce et 9 parties d'alcool à 90°. Il doit être purifié au moyen d'un lait de chaux et rectifié sur du chlorure de calcium.

M. Wœhler a fait connaître un autre mode de préparation plus facile encore que le précédent. On mêle 10 parties d'amidon avec 37 parties de bioxyde de manganèse en poudre très-fine; on introduit ce mélange

dans une cornue, et l'on y verse 30 parties d'acide sulfurique, 15 parties d'eau et 15 parties d'alcool à 85° et 90°. On chauffe légèrement la cornue et l'on distille jusqu'à ce que les produits ne contiennent plus d'éther formique. Le liquide est purifié par un lavage à l'eau et par deux distillations successives sur le chlorure de calcium.

L'éther formique se retrouve en proportion assez considérable parmi les produits volatils qui résultent de l'action de l'acide azotique sur l'alcool, particulièrement dans la fabrication du fulminate de mercure.

ÉTHÉR MÉTACÉTIQUE. $C^4H^5O, C^6H^5O^3$.

L'éther métacétique s'obtient sans difficulté en faisant bouillir le métacétate d'argent avec de l'acide sulfurique et de l'alcool absolu et en ajoutant de l'eau. L'éther se sépare ainsi sous la forme d'un liquide peu dense, d'une odeur de fruits assez agréable, qui se distingue toutefois nettement de l'odeur de l'éther butyrique. (M. GOTTLIEB.)

L'éther métacétique, traité par une dissolution aqueuse d'ammoniaque, se transforme rapidement en métacétamide et en alcool.

(MM. DUMAS, MALAGUTI et LEBLANG.)

ÉTHÉR TARTRIQUE. $C^{16}H^{14}O^{12} = (C^4H^5O)^2, C^8H^4O^{10}$.

C^{16}	1200,00	46,60
H^{14}	175,00	6,80
O^{12}	1200,00	46,60
	<u>2575,00</u>		<u>100,00</u>

L'éther tartrique est liquide, soluble dans l'eau et décomposable par la chaleur. Il agit sur la lumière polarisée. Il est préparé en faisant passer un courant de gaz acide chlorhydrique à travers une dissolution alcoolique d'acide tartrique. La liqueur est neutralisée par le carbonate de soude, agitée ensuite avec de l'éther, qui s'empare de l'éther tartrique et l'abandonne, comme résidu, par la distillation. (M. DEMONDÉSIR.)

ÉTHÉR CITRIQUE. $C^{24}H^{20}O^{20} = (C^4H^5O)^3, C^{12}H^5O^{11}$.

L'éther citrique a été découvert par M. Thenard.

Cet éther est remarquable par sa composition : il correspond aux citrates neutres qui contiennent, comme on le sait, 3 équivalents de base.

Il est obtenu facilement en faisant bouillir un mélange de 90 parties d'acide citrique cristallisé, 110 parties d'alcool et 50 d'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce qu'il se dégage de l'éther. L'eau, ajoutée au mélange, précipite une substance huileuse qui est l'éther citrique.

(M. MALAGUTI.)

Cet éther a une saveur amère et désagréable. Sa densité est égale à 1,142. Il bout à 283°, en se décomposant partiellement.

ÉTHÉR ACONITIQUE. $3(C^4H^5O), C^{12}H^{30}O^9$.

La dissolution d'acide aconitique dans 5 parties d'alcool absolu, saturée de gaz chlorhydrique, laisse, par l'addition de l'eau, déposer l'éther sous la forme d'une couleur huileuse.

L'éther aconitique est incolore ; il possède une pesanteur spécifique de 0,074 à 14° ; il bout à 136° : sa saveur est aromatique, excessivement amère ; son odeur ressemble à celle du *Calamus aromaticus*.

L'éther aconitique, chauffé dans une cornue au-dessus de son point d'ébullition, se décompose en grande partie en donnant naissance à un dégagement d'épaisses fumées blanches qui ne contiennent qu'une petite quantité d'éther, et il reste comme résidu une matière grasse de couleur noire.

L'éther aconitique, traité par le gaz chlore, devient poisseux en quelques jours.

(M. MALAGUTI.)

ÉTHÉR CITRACONIQUE. $2(C^4H^5O), C^{10}H^{40}O^6$.

L'éther citraconique s'obtient en distillant l'acide citraconique avec de l'alcool et de l'acide sulfurique et en traitant par l'eau le liquide qui a passé à la distillation.

L'éther citraconique est liquide ; sa pesanteur spécifique est de 1,040. Son point d'ébullition, qui se trouve à 225° sous une pression de 0^m,758, s'élève rapidement, à cause de la décomposition partielle de l'éther.

(M. MALAGUTI.)

Cet éther possède une odeur aromatique agréable (M. CRASSO), se rapprochant faiblement de celle du *Calamus aromaticus* ; sa saveur est d'une amertume pénétrante ; sa réaction sur les réactifs colorés est celle d'un corps neutre.

L'éther citraconique est à peine soluble dans l'eau : il se dissout à froid dans l'acide sulfurique sans se décomposer. Il peut être mélangé en toute proportion avec l'alcool et l'éther.

(M. MALAGUTI.)

L'éther citraconique, soumis à l'ébullition, se décompose légèrement ; mais la plus grande partie passe à la distillation sans se décomposer. L'acide azotique ne décompose pas à froid l'éther citraconique et ne le décompose que lentement avec l'aide de la chaleur. L'acide sulfurique, chauffé avec cet éther, donne immédiatement naissance à un dégagement d'acide sulfureux, et il se sépare du charbon. Le brome, l'iode et l'acide chlorhydrique ne décomposent pas l'éther citraconique, et le chlore ne réagit que très-faiblement sur le même éther (M. MALAGUTI). L'eau, maintenue pendant quelque temps en contact avec l'éther citraconique, le décompose en acide citraconique et en alcool (M. MALAGUTI).

La potasse dédouble l'éther citraconique en citraconate de potasse et en alcool. L'eau de baryte, l'eau de strontiane et l'eau de chaux, ainsi que l'azotate d'argent, produisent avec cet éther des précipités solubles dans l'acide azotique. L'ammoniaque sèche est sans action sur l'éther citraconique.

(M. MALAGUTI.)

ÉTHÉR MALIQUE. $C^{12}H^{10}O^9 = C^4H^5O, C^8H^4O^8$.

C ¹²	900,00	47,05
H ⁹	112,50	5,90
O ⁹	900,00	47,05
	<hr/>		<hr/>
	1912,50		100,00

L'éther malique est liquide, incolore, soluble dans l'eau. Il se transforme en malamide par l'action de l'ammoniaque. Il est obtenu en faisant passer un courant de gaz acide chlorhydrique dans une dissolution alcoolique d'acide malique. La liqueur est saturée par un carbonate de chaux, filtrée et agitée avec de l'éther ordinaire qui dissout l'éther malique. On évapore à une douce chaleur; l'éther malique reste comme résidu.

Il se produit en outre, dans cette réaction, une petite quantité d'un acide particulier, l'*acide malovinique*, dont le sel de chaux est soluble dans l'alcool.

(M. DEMONDÉSIR.)

ÉTHÉR FUMARIQUE. $2(C^4H^5O), C^8H^2O^6$.

L'éther fumarique est liquide, plus dense que l'eau, d'une odeur de fruits agréable.

Cet éther, chauffé avec une dissolution de potasse, se décompose en fumarate de potasse et en alcool : traité par une dissolution aqueuse d'ammoniaque, il donne au bout de quelque temps de la fumaramide cristallisée en écailles.

L'éther fumarique est légèrement soluble dans l'eau.

L'éther fumarique s'obtient en saturant par le gaz chlorhydrique une dissolution d'acide fumarique dans l'alcool absolu, en distillant le mélange et en séparant à l'aide de distillations fractionnées l'éther fumarique qui ne distille qu'à une température assez élevée : l'éther fumarique est ensuite desséché sur du chlorure de calcium.

(M. HAGEN.)

ÉTHÉR MUCIQUE. $2(C^4H^5O), C^{12}H^{10}O^{14}$.

L'éther mucique est solide ; il cristallise en prismes à quatre pans, terminés par une seule face droite et d'une limpidité parfaite. Il est d'abord insipide, mais laisse un arrière-goût amer. Il est insoluble dans l'éther, soluble dans l'alcool bouillant et dans l'eau bouillante, mais peu soluble dans l'alcool froid. Sa dissolution aqueuse, filtrée à la température de

l'ébullition, laisse séparer par le refroidissement l'éther mucique sous forme de cristaux bien définis.

L'éther mucique fond à 150° et s'épaissit à 135° en une masse cristalline. Lorsqu'il est chauffé plus fortement, il se décompose en alcool, eau, acide carbonique, acide acétique, hydrogène protocarboné, acide pyromucique et charbon.

Les hydrates alcalins décomposent l'éther mucique en alcool et en mucate alcalin.

L'ammoniaque, en réagissant sur l'éther mucique, donne de la mucamide. (M. MALAGUTI.)

L'éther mucique se prépare en dissolvant, à l'aide d'une douce chaleur, 1 partie d'acide mucique dans 4 parties d'acide sulfurique concentré : dès que la dissolution est devenue noire, on la laisse refroidir et l'on y verse 4 parties d'alcool d'une densité de 0,814. Après vingt-quatre heures de repos, la masse est figée ; on l'agite avec de l'alcool ; on la jette sur un filtre et on la fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool.

Dans la préparation de l'éther mucique, il arrive quelquefois qu'une dissolution aqueuse de cet éther, non encore pur, dégage tout à coup une odeur alcoolique très-prononcée, devient acide, et donne, par l'évaporation, une matière dont l'aspect n'a aucun rapport avec celui de l'éther mucique. On purifie cette matière par des traitements alcooliques, qui enlèvent l'éther mucique dont elle est mélangée ; on dissout le résidu dans l'eau, et on le fait cristalliser deux ou trois fois. Cette substance est pure, lorsque sa dissolution n'est pas troublée par l'ammoniaque.

Ce corps, ainsi préparé, est très-blanc, présente un aspect asbestoïde, et la forme de ces cristaux est celle d'un prisme droit à base de parallélogramme. Il est assez soluble dans l'eau et très-peu soluble dans l'alcool ; il a une saveur franchement acide, fond à + 190° en s'altérant. La masse fondue prend, par le refroidissement, l'aspect vitreux ; mais, au bout d'un temps très-long, la masse devient opaque et se ramollit. Le résultat de son analyse peut être représenté par :



La substance peut donc être considérée comme étant un *acide mucovinique*. (M. MALAGUTI.)

ÉTHER PYROMUCIQUE. $C^4H^5O, C^{10}H^3O^5$.

L'éther pyromucique se présente sous la forme de lames qui dérivent d'un prisme rhomboédrique : il est gras au toucher, présente une pesanteur spécifique de 1,297 ; son odeur est analogue à celle de la naphthaline ; sa saveur est d'abord fraîche, puis piquante, amère et aromatique.

L'éther pyromucique est légèrement soluble dans l'eau, mais il se dissout en toute proportion dans l'alcool et dans l'éther. Sa pesanteur spécifique est de 1,297 à + 20 ; la pesanteur spécifique de sa vapeur est de 4,8. Il fond à + 34° et bout entre 208° et 210° ; il n'exerce aucune réaction sur les couleurs végétales ; à la température ordinaire, l'approche d'une bougie allumée ne l'enflamme pas. La potasse et la soude exercent sur l'éther pyromucique la même action qu'elles exercent sur les autres éthers composés. Le gaz ammoniac sec n'a aucune action. Les eaux de chaux, de baryte et de strontiane produisent dans la dissolution alcoolique d'éther pyromucique un précipité qui disparaît en ajoutant quelques gouttes d'eau. L'acide azotique froid commence par rendre liquide l'éther pyromucique, ensuite il le dissout et le décompose. Les acides sulfurique et chlorhydrique le dissolvent à froid sans le décomposer. Si l'on fait intervenir la chaleur, ces deux acides opèrent la décomposition de l'éther. Enfin l'éther pyromucique, préparé depuis quelque temps, s'altère, devient un peu coloré et laisse un résidu par la distillation.

L'éther pyromucique, soumis à l'action d'un courant de gaz chlore sec, devient liquide, et lorsque l'excès de chlore a été chassé au moyen d'un courant d'air sec, il reste une masse sirupeuse, limpide, d'une pesanteur spécifique de 1,5 qui est l'éther chloropyromucique C^4H^5O , $C^{10}H^9Cl^4O^5$, c'est-à-dire de l'éther mucique qui s'est associé 4 équivalents de chlore sans perdre de l'hydrogène.

L'éther chloropyromucique est neutre : il présente une saveur très-amère et une odeur forte, mais agréable. Cet éther chloré, chauffé seul ou dans un courant de gaz chlore, se décompose en donnant naissance à un dégagement d'acide chlorhydrique ; traité par une dissolution concentrée et chaude de potasse, il se colore et laisse déposer un précipité cailleboté ; si l'on fait passer du gaz ammoniac sec dans une dissolution alcoolique d'éther chloropyromucique, il se produit du sel ammoniac, du cyanhydrate d'ammoniaque, et il se dépose du charbon.

L'éther pyromucique s'obtient en distillant ensemble 2 parties d'acide pyromucique, 4 parties d'alcool d'une pesanteur spécifique de 0,814 et 1 partie d'acide chlorhydrique, et en recommençant la distillation jusqu'à ce qu'il passe un liquide coloré. Lorsqu'on mêle ce liquide avec l'eau, l'éther se sépare sous la forme d'une huile qui s'épaissit en lames cristallines. (M. MALAGUTI.)

ETHER LACTIQUE. $C^{10}H^{10}O^6 = C^4H^5O, C^6H^5O^5$.

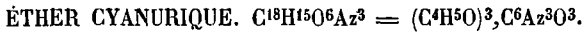
C ¹⁰	750,00	50,84
H ¹⁰	125,00	8,47
O ⁶	600,00	40,69
	<u>1475,00</u>		<u>100,00</u>

L'éther lactique est liquide, incolore, d'une odeur très-faible.

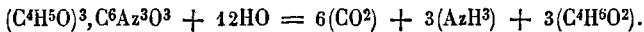
Il se décompose, au contact de l'eau, en alcool et en acide lactique.

Le chlorure de calcium forme avec l'éther lactique une combinaison cristalline qui a pour formule : $C^4H^5O, C^6H^5O^5, CaCl$.

Pour obtenir l'éther lactique, on distille un mélange de lactate de chaux et de sulfovinat de potasse desséchés. (M. STRECKER.)



Cet éther est solide ; il fond à 85° en un liquide plus dense que l'eau, qui bout à 276° et distille sans altération. Sa densité à l'état de vapeur est égale à 7,4. Si on le fait bouillir pendant quelque temps avec une dissolution alcoolique de potasse, il se décompose :



L'éther cyanurique se produit, par la distillation au bain d'huile, du cyanurate de potasse alcalin avec le sulfovinat de potasse.

(M. WURTZ.)



C ⁶	450,00	50,70
H ⁵	62,50	7,04
O ²	200,00	22,53
Az.....	175,00	19,73
	<hr/>		<hr/>
	887,50		100,00

L'éther cyanique se forme par la distillation du cyanate de potasse avec le sulfovinat de la même base. L'éther cyanique est un liquide très-réfringent, moins dense que l'eau, d'une odeur irritante. Sa densité de vapeur est égale à 2,4.

Il se dissout dans l'ammoniaque et forme un composé cristallisable $C^6H^8Az^2O^2$, appelé *éther cyanique ammoniacal*, ou *urée métacétique*.

(M. WURTZ.)

L'éther cyanique ammoniacal est très-soluble dans l'eau ; la potasse en dégage de l'ammoniaque. Traité par l'eau, il donne de l'acide carbonique et se convertit en un nouveau corps, la *cyanéthane*, $C^{10}H^{12}Az^2O^2$.

La potasse hydratée, en réagissant sur l'éther cyanique, donne 2 équivalents de carbonate de potasse et se transforme en *éthyliaque*.

(M. WURTZ.)

L'éther cyanurique et l'urée métacétique peuvent aussi, par l'action de la potasse, donner de l'éthyliaque.

ETHER ALLOPHANIQUE.

Cet éther a été considéré longtemps comme une combinaison d'acide

cyanurique et d'éther : il s'obtient en faisant passer des vapeurs d'acide cyanique hydraté dans un mélange d'alcool et d'éther.

L'éther allophanique est solide, cristallin, incolore, inodore, insipide, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool bouillant. Si on le dissout à froid dans l'eau de baryte, il se dépose des mamelons cristallins d'allophanate de baryte; en même temps, la liqueur se charge d'alcool. (MM. WOEHLER et LIEBIG.)

L'acide allophanique n'a pas encore été isolé; on connaît seulement les allophanates de potasse, de soude et de baryte. Ces sels sont très-peu stables. Traités par les acides, ils dégagent de l'acide carbonique, et la liqueur contient de l'urée.

Nous faisons suivre l'étude des principaux éthers formés par les acides oxygénés d'un tableau indiquant les noms et les formules des principaux éthers composés à acides organiques.

Éthers composés à acides organiques.

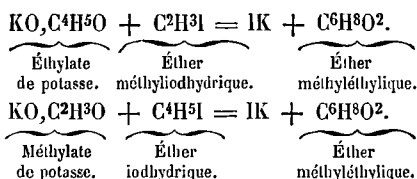
Ether acétique	$C^4H^5O, C^4H^3O^3.$
Ether acétique à 2 équivalents de chlore.	$C^4H^3Cl^2O, C^4H^3O^3.$
Ether trichloracétique	$C^4H^5O, C^4Cl^3O^3.$
Ether acétique à 4 équivalents de chlore.	$C^4HCl^4O, C^4H^3O^3.$
Ether acétique à 5 équivalents de chlore.	$C^4Cl^5O, C^4H^3O^3.$
Ether acétique à 6 équivalents de chlore.	$C^4Cl^5O, C^4H^2ClO^3.$
Ether acétique à 7 équivalents de chlore.	$C^4Cl^5O, C^4HCl^2O^3.$
Ether acétique perchloré.	$C^4Cl^5O, C^4Cl^3O^3.$
Ether acrylique.	$C^4H^5O, C^6H^3O^3.$
Ether adipique.	$2C^4H^5O, C^{12}H^8O^6.$
Ether anamirtique	$C^4H^5O, C^35H^4O^3.$
Ether anisique	$C^4H^5O, C^{14}H^7O^5.$
Ether chloranisique	$C^4H^5O, C^{14}H^6ClO^5.$
Ether bromanisique	$C^4H^5O, C^{14}H^6BrO^5.$
Ether nitranisique	$C^4H^5O, C^{14}H^6(AzO^4)O^5.$
Ether bénique.	$\left\{ \begin{array}{l} C^4H^5O, C^{42}A^{41}O^3. \\ C^4H^5O, C^{30}H^{22}O^3. \end{array} \right.$
Ether benzoïque.	$C^4H^5O, C^{14}H^5O^3.$
Ether monochlorobenzoïque.	$C^4H^5O, C^{14}H^3ClO^3.$
Ether bichlorobenzoïque	$C^4H^5O, C^{14}H^7Cl^2O^3.$
Ether nitrobenzoïque	$C^4H^5O, C^{14}H^4(AzO^4)O^3.$
Ether binitrobenzoïque	$C^4H^5O, C^{14}H^3(AzO^4)^2O^3.$
Ether bromotriconique	$C^4H^5O, C^8H^5Br^2O^3.$
Ether butyrique.	$C^4H^5O, C^8H^7O^3.$
Ether butyrique bichloré.	$C^4H^5O, C^8H^5Cl^2O^3.$
Ether butyrique quadrichloré.	$C^4H^5O, C^8H^3Cl^4O^3.$
Ether butyroléique.	$C^4H^5O, C^34H^{30}O^4.$
Ether camphorique.	$(C^4H^5O)^2, C^{20}H^{14}O^6.$
Ether caprique.	$C^4H^5O, C^{20}H^{19}O^3.$
Ether caproïque.	$C^4H^5O, C^{12}H^{11}O^3.$

Ether caprylique.....	$C^4H^5O, C^{16}H^{15}O^3.$
Ether cérotique.....	$C^4H^5O, C^{54}H^{53}O^3.$
Ether chlorocérotique.....	$C^4H^5O, C^{54}H^{41}Cl^{12}O^3.$
Ether chloronicéique.....	$C^4H^5O, C^{12}H^4ClO^3.$
Ether chloronicéique nitrogéné.....	$C^4H^5O, C^{12}H^3Cl(AzO^4)O^3.$
Ether chrysanisique.....	$C^4H^5O, C^{14}H^4Az^3O^{13}.$
Ether cinnamique.....	$C^4H^5O, C^{18}H^7O^3.$
Ether nitrocinnamique.....	$C^4H^5O, C^{18}H^6(AzO^4)O^3.$
Ether citrique neutre.....	$(C^4H^5O)^3, C^{12}H^5O^{11}.$
Ether aconitique.....	$(C^4H^5O)^3, C^{12}H^3O^9.$
Ether citraconique.....	$(C^4H^5O)^2, C^{10}H^4O^6.$
Ether itaconique.....	$(C^4H^5O)^2, C^{10}H^4O^6.$
Ether cocinique.....	$C^4H^5O, C^{22}H^{21}O^3.$
Ether cuminique.....	$C^4H^5O, C^{20}H^{11}O^3.$
Ether cyanique.....	$C^4H^5O, C^2AzO.$
Ether cyanurique.....	$(C^4H^5O)^3, C^6Az^3O^3.$
Ether élaidique.....	$C^4H^5O, C^{36}H^{33}O^3.$
Ether éthalique.....	$C^4H^5O, C^{32}H^{31}O^3.$
Ether éverninique.....	$C^4H^5O, C^{18}H^9O^7.$
Ether formique.....	$C^4H^5O, C^2HO^3.$
Ether formique bichloré.....	$C^4H^3Cl^2O, C^2HO^3.$
Ether formique perchloré.....	$C^4Cl^5O, C^2ClO^3.$
Ether lactique.....	$C^4H^5O, C^6H^5O^5.$
Ether laurique.....	$C^4H^5O, C^{24}H^{23}O^3.$
Ether malique.....	$C^4H^5O, C^8H^4O^8.$
Ether fumarique (paramaléique).....	$C^4H^5O, C^4HO^3.$
Ether margarique.....	$C^4H^5O, C^{34}H^{33}O^3.$
Ether métacétique.....	$C^4H^5O, C^6H^5O^3.$
Ether moringique.....	$C^4H^5O, C^{30}H^{27}O^3.$
Ether mucique.....	$(C^4H^5O)^2, C^{12}H^8O^{14}.$
Ether paramucique.....	$(C^4H^5O)^2, C^{12}H^8O^{14}.$
Ether pyromucique.....	$C^4H^5O, C^{10}H^3O^5.$
Ether chloropyromucique.....	$C^4H^5O, C^{10}H^3O^5Cl^4.$
Ether myristique.....	$C^4H^5O, C^{28}H^{27}O^3.$
Ether œnanthique.....	$C^4H^5O, C^{14}H^{13}O^2.$
Ether œnanthylrique.....	$C^4H^5O, C^{14}H^{13}O^3.$
Ether oléique.....	$C^4H^5O, C^{36}H^{33}O^3.$
Ether opianique.....	$C^4H^5O, C^{20}H^9O^9.$
Ether orsellinique.....	$C^4H^5O, C^{16}H^7O^7.$
Ether oxalique.....	$C^4H^5O, C^2O^3.$
Ether oxalique perchloré.....	$C^4Cl^5O, C^2O^3.$
Ether palmique.....	$C^4H^5O, C^{34}H^{32}O^5.$
Ether palmitonique.....	$C^4H^5O, C^{31}H^{30}O^3.$
Ether pélargonique.....	$C^4H^5O, C^{18}H^{17}O^3.$
Ether phénique.....	$C^4H^5O, C^{12}H^5O.$
Ether phénique binitrique.....	$C^4H^5O, C^{12}H^3(AzO^4)^2O.$
Ether phtalique.....	$(C^4H^5O)^2, C^{16}H^4O^6.$
Ether pyrotartrique.....	$(C^4H^5O)^2, C^{10}H^6O^6.$
Ether ricinoléique.....	$C^4H^5O, C^{38}H^{35}O^5.$
Ether salicylique.....	$C^4H^5O, C^{14}H^5O^5.$

Ether salicylique monobromé.....	$C^4H^5O, C^{14}H^4BrO^5.$
Ether salicylique bibromé.....	$C^4H^5O, C^{14}H^3Br_2O^5.$
Ether salicylique monochloré.....	$C^4H^5O, C^{14}H^4ClO^5.$
Ether salicylique bichloré.....	$C^4H^5O, C^{14}H^3Cl_2O^5.$
Ether salicylique mononitré.....	$C^4H^5O, C^{14}H^4(AzO^4)O^5.$
Ether salicylique binitré.....	$C^4H^5O, C^{14}H^3(AzO^4)_2O^5.$
Ether sébacique.....	$C^4H^5O, C^{10}H^8O^5.$
Ether stéarique.....	$C^4H^5O, C^{38}H^{37}O^3.$
Ether subérique.....	$C^4H^5O, C^8H^6O^3.$
Ether tartrique.....	$(C^4H^5O)^2, C^8H^4O^{10}.$
Ether térébenzique.....	$C^4H^5O, C^{14}H^2O^3.$
Ether téréchrysiq.	$C^4H^5O, C^8H^3O^4.$
Ether toluïque.....	$C^4H^5O, C^{16}H^7O^3.$
Ether nitrotoluïque.....	$C^4H^5O, C^{16}H^6(AzO^4)O^3.$
Ether valérique.....	$C^4H^5O, C^{10}H^9O^3.$
Ether vératrique.....	$C^4H^5O, C^{18}H^9O^7.$

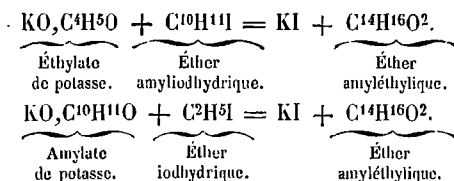
COMBINAISONS DE L'ÉTHÉR ORDINAIRE AVEC LES ÉTHERS MÉTHYLIQUE ET AMYLIQUE.

L'éther C^4H^5O produit par sa combinaison avec l'éther méthylique un composé liquide, bouillant à 11° , dont la densité de vapeur est égale à 2,151. Ce corps, qui a pour formule $C^6H^8O^2 = C^4H^5O, C^2H^3O$, a été nommé *éther méthyléthylrique*. On l'obtient en traitant l'éthylate de potasse KO, C^4H^5O par l'éther méthyliodhydrique C^2H^3I , ou bien le méthylate de potasse KO, C^2H^3O par l'éther iodhydrique C^4H^5I :



Lorsqu'on traite l'éthylate de potasse KO, C^4H^5O par l'éther amyliodhydrique $C^{10}H^{11}I$, ou bien l'amylate de potasse $KO, C^{10}H^{11}O$ par l'éther iodhydrique C^4H^5I , il se forme un composé huileux, *éther amyéthylrique* $C^{14}H^{16}O^2 = C^4H^5O, C^{10}H^{11}O$, qui bout à 112° , et dont la densité de vapeur est égale à 4,042.

La production de l'éther amyéthylrique est représentée par les 2 équations suivantes :



(M. WILLIAMSON.)

COMBINAISONS DU SULFURE D'ÉTHYLE AVEC LES SULFURES
DE MÉTHYLE ET D'AMYLE.

SULFURE D'ÉTHYLE ET DE MÉTHYLE. C^2H^3S, C^4H^5S .

Le sulfure d'éthyle et de méthyle correspond à l'éther mixte C^2H^3O, C^4H^5O .

Il peut être préparé en chauffant à 150° dans un tube fermé un mélange de disulfophosphate d'éthyle, avec un volume double d'alcool méthylique pur. La température de 150° ne doit pas être dépassée. Au bout de quelques heures, la réaction est terminée; le tube renferme alors un liquide éthéré, brunâtre, et une masse vitreuse, presque incolore, soluble dans l'eau.

La couche éthérée est du sulfure d'éthyle et de méthyle presque pur. Elle se présente sous l'aspect d'un liquide incolore, très-fluide, dont l'odeur très-désagréable rappelle plutôt celle du sulfure de méthyle que du sulfure d'éthyle. Son point d'ébullition est situé entre $58,8$ et $59,5$ sous la pression de $0,757$. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à $2,609$.

La réaction qui lui donne naissance, donne toujours lieu à la formation de produits secondaires, résultant principalement de la décomposition de l'acide diéthylsulfophosphorique.

Le sulfure double d'éthyle et de méthyle donne, comme les sulfures simples des radicaux alcooliques, des combinaisons cristallines avec les chlorures métalliques. Sa solution alcoolique, mélangée avec une solution alcoolique de sublimé corrosif, en précipite de petites paillettes présentant pour composition $C^2H^3S, C^4H^5S, Hg^2Cl^2$. (M. L. CARIUS.)

SULFURE D'ÉTHYLE ET D'AMYLE. $C^4H^5S, C^{10}H^{11}S$.

Le sulfure d'éthyle et d'amyle est obtenu en chauffant à 150° , dans un tube fermé, 1 partie de disulfophosphate d'éthyle avec 2 parties d'alcool amylique pur, jusqu'à ce que la masse vitreuse qui se dépose, n'augmente plus de volume. Le liquide éthéré qui surnage, est décanté et soumis à la distillation. Ce qui passe entre 120° et 140° est dissous dans plusieurs fois son volume d'alcool, et précipité par l'eau; ce traitement est répété plusieurs fois, et le produit est finalement lavé avec de l'eau jusqu'à ce qu'on soit sûr qu'il ne renferme plus d'alcool amylique.

Le sulfure double d'éthyle et d'amyle constitue un liquide incolore, possédant l'odeur du sulfure d'éthyle et du sulfure d'amyle. Il bout de 132° à $133^\circ,5$ sous la pression de $0,758$. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à $4,4954$. Sa solution alcoolique produit un précipité blanc dans une solution alcoolique de sublimé corrosif. (M. L. CARIUS.)

EAU-DE-VIE.

Les vins récoltés en France ne sont pas tous destinés à être consommés en nature. Une partie des vins du Midi, provenant de raisins riches en sucre, sont convertis en alcool par la distillation. On choisit généralement les vins blancs, qui ne contiennent pas plus d'alcool que les vins rouges, mais qui fournissent un alcool plus fin et plus *droit en goût*.

L'alcool provenant de la fermentation du raisin est ordinairement impur; il contient une huile essentielle qui lui donne dans quelques cas une saveur agréable, et dans d'autres cas un goût désagréable.

On peut constater la présence d'une huile essentielle dans l'eau-de-vie en étendant cette liqueur de 6 parties d'eau et en la distillant avec précaution; il reste dans la cornue une couche huileuse: cette huile est surtout abondante dans les eaux-de-vie qui proviennent des marcs de vendange. En examinant la fermentation des différentes parties d'un grain de raisin, M. Aubergier s'est assuré que les pellicules du grain donnaient surtout naissance à la substance huileuse. 100 litres d'eau-de-vie de marc ont fourni 20 grammes d'une huile qui était formée d'éther cœnanthique, d'huile de pomme de terre et d'huile grasse. Une seule goutte de cette huile a suffi pour infecter 100 litres d'eau-de-vie.

Cette huile essentielle peut être séparée de l'alcool par une distillation conduite avec ménagement; en effet, l'alcool bout environ à 78°, et cette huile n'entre en ébullition qu'entre 130° et 200°.

Les vins du Dauphiné, du Vivarais et de la Moselle donnent des eaux-de-vie qui participent du goût de terroir qui caractérise ces vins. Il faut probablement attribuer à une circonstance de cette nature le goût et le bouquet si agréables des vieilles eaux-de-vie de Cognac.

On a pendant longtemps obtenu l'eau-de-vie en soumettant à la distillation à feu nu le vin destiné à la fabrication des eaux-de-vie; mais à moins d'opérer sur des vins blancs de bonne qualité, il était rare qu'on obtint de l'alcool exempt du goût de marc ou de feu, contracté par ce mode de distillation. La pensée de substituer un autre mode à la distillation à feu nu paraît appartenir à Argand: elle a été mise à exécution par Édouard Adam, qui opérait avec une espèce d'appareil de Woolf, dont les flacons tubulés remplis de vin étaient chauffés par la vapeur partant d'un générateur rempli d'eau: on conçoit qu'avec ce système,

chaque flacon, inégalement échauffé, donnait de l'alcool à différents degrés.

Les procédés d'Adam ont été notablement perfectionnés par M. Cellier-Blumenthal, qui a eu recours à un mode de distillation continu, et a su combiner son appareil de manière que, même pendant la vidange des *vinasses* (résidu des chaudières), la distillation ne soit pas interrompue : le vin arrive dans l'appareil d'un côté, tandis que celui qui le précédait, sort de l'autre, après avoir abandonné tout l'alcool qu'il contenait.

Cet appareil donne des alcools à différents degrés de densité. Le degré de l'eau-de-vie est ordinairement de 22° à 24° : il descend, en vieillissant, à 18° ou 20°. On reprochait à l'appareil de Cellier-Blumenthal de laisser perdre un peu d'alcool avec la vinasse qui coulait sans cesse. Derosne corrigea ce défaut en rendant l'écoulement de la vinasse intermittent, de manière qu'elle pût subir une ébullition durant quarante-cinq et même soixante minutes avant de s'écouler : l'appareil fonctionnait avec la même activité ; car le vin y arrivait en égale quantité et d'une manière continue. Cette disposition, continue pour le vin, intermittente quant à la vinasse, a été simplifiée encore par M. Laugier.

En fractionnant les produits de la distillation du vin, ou bien en soumettant l'eau-de-vie à une nouvelle rectification, on obtient l'alcool appelé généralement *esprit* ou *3/6 de Montpellier*. Il marque 33° à l'aréomètre.

L'eau-de-vie et l'alcool sont reçus dans des fûts dont ils dissolvent une partie de la matière colorante ; cette coloration est d'autant plus sensible que le séjour de ces liquides dans les tonneaux a été plus long. On est donc disposé à accorder plus de qualité, plus de vétusté à l'eau-de-vie colorée. Le commerce, pour satisfaire cette prévention du consommateur, coupe quelquefois les trois-six de Montpellier avec de l'eau et les colore avec du caramel dissous dans une infusion de thé qui paraît donner à cette eau-de-vie nouvelle un goût de vétusté ; mais il est rare que cette falsification échappe au dégustateur expérimenté.

L'appareil à distillation (*fig. 19*) a été successivement modifié par Derosne et Cail, Laugier, Dubrunfaut. Il est essentiellement composé de cinq pièces principales :

1° Deux chaudières à distiller A et A' placées à des hauteurs différentes sur un fourneau ordinaire, communiquant entre elles, supérieurement par un tuyau Z, inférieurement par un tube à robinet R destiné à l'écoulement des vinasses.

2° Une colonne de cuivre dont la première moitié B, qui prend le nom de *colonne à distiller*, est garnie de plateaux *f, f'*, placés les uns sur les autres, qui sont destinés à recevoir chacun une couche de vin d'environ 27 millimètres d'épaisseur, et dont la moitié supérieure C prend le nom de *colonne à rectifier*.

3° Un condensateur chauffe-vin D, muni dans sa longueur de plusieurs tubes inférieurs d'écoulement, fermés par des robinets.

4° Un réfrigérant F, garni intérieurement d'un serpentín qui conduit

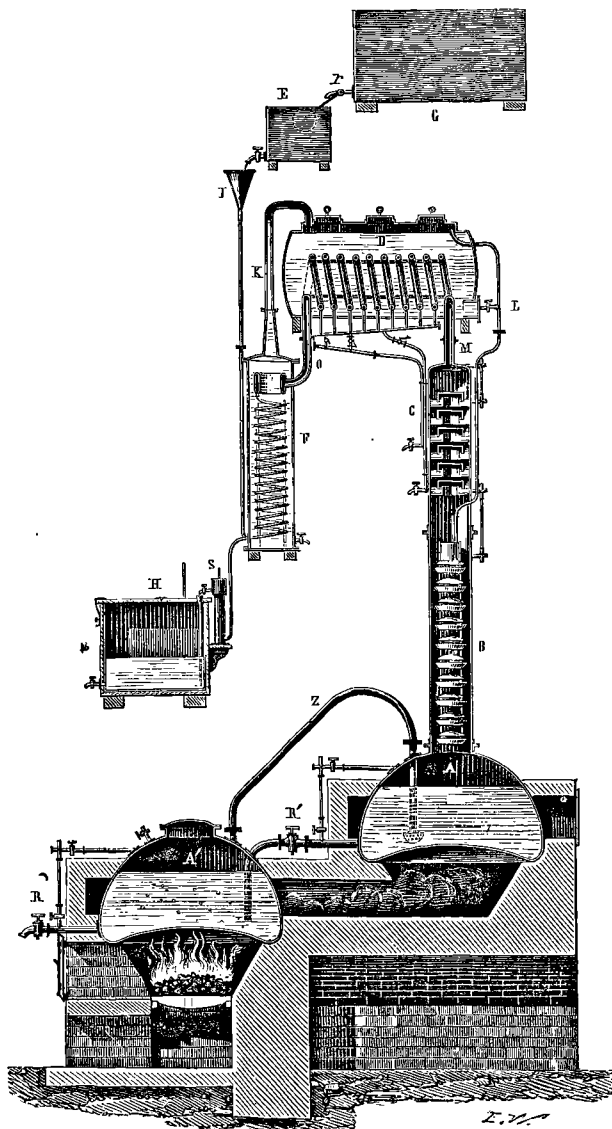


Fig. 19.

le liquide alcoolique distillé dans une éprouvette d'essai S et de là dans les récipients H ou barriques. Le réfrigérant porte à sa partie inférieure un tuyau qui remonte perpendiculairement bien au-dessus du niveau du

chauffe-vin et qui se termine par un entonnoir I. Ce tube-entonnoir reçoit le liquide à distiller d'un réservoir supérieur G. Le réfrigérant porte à son centre supérieur un autre tube droit K qui communique avec le chauffe-vin et qui est destiné à faire passer le vin du réfrigérant dans le chauffe-vin.

5° Un réservoir G, suffisamment grand, placé supérieurement au-dessus de l'appareil et destiné à alimenter les pièces précédentes du liquide à distiller. Ce réservoir est muni d'un seau E qui sert à régulariser l'écoulement du liquide dans le réfrigérant.

L'appareil distillatoire de Derosne, que nous venons d'indiquer, est remplacé actuellement dans beaucoup d'usines, principalement dans celles du Nord, par l'appareil de Dubrunfaut (*fig.* 20).

Cet appareil se compose :

1° D'une chaudière A, munie à sa partie inférieure d'une double enveloppe dans laquelle on fait arriver de la vapeur par le tuyau *b*. Un autre tuyau *b'* sert au retour de la vapeur condensée dans les générateurs. A la chaudière sont adaptés plusieurs robinets qui servent : *a'*, à la sortie de l'air lorsqu'on introduit le liquide dans la chaudière, ou d'une petite quantité de vapeur lorsqu'on veut connaître la marche de l'opération ; *a''*, au remplissage de la chaudière au début d'une distillation ; *a'''*, au vidage de la chaudière. Il existe de plus un tube indicateur de niveau *a*.

2° D'une colonne à distiller BB' contenant dix-huit plateaux et communiquant avec la chaleur par deux tubes : l'un, *c*, se terminant à la partie supérieure de celle-ci, amène les vapeurs dans la colonne ; l'autre, *ii*, plongeant jusqu'au fond ; conduit le liquide de la colonne dans la chaudière.

Les plateaux sont percés de dix trous, dont neuf sont munis d'ajutages recouverts de calottes hémisphériques. Le dixième trou est muni d'un tube de cuivre, qui conduit le liquide au plateau inférieur. Des diaphragmes de cuivre, convenablement disposés, obligent le liquide qui arrive du plateau supérieur à circuler tout autour du plateau avant de tomber sur le plateau inférieur, où il circule encore, mais en sens inverse.

3° De deux serpents chauffe-vin C, D. Les vapeurs alcooliques arrivent de la colonne par le tube *l* dans le serpentin du premier chauffe-vin. Les vapeurs condensées tombent dans un vase E, appelé *vase analyseur* ; la partie liquide s'écoule de ce vase par le tube *m* dans le tube *n*, et la vapeur s'échappe par le tube *o* dans la partie supérieure du serpentin du second chauffe-vin.

La presque totalité des vapeurs alcooliques se condensent dans ce second serpentin, et le liquide qui en provient, s'écoule par le tube *n'*, où il se réunit à celui qui s'est condensé dans le premier serpentin.

Un tube *j* fait communiquer la partie supérieure du second serpentin avec la partie inférieure du premier, et un autre tube *pp* amène dans la

colonne à distiller le liquide de la partie supérieure du premier réfrigérant. Enfin, un tube *qq*, partant de la partie supérieure de la calotte du chauffe-vin C, conduit les vapeurs qui se dégagent par suite de l'échauffement du vin dans le tube *n*.

4° D'un réservoir F, alimenté par une pompe au moyen du tube montant *r*; il fournit le liquide, par l'entonnoir et le tube *s*, au chauffe-vin D. Le robinet *t*, dont on règle l'ouverture à l'aide d'une tige qui descend à l'étage inférieur, permet d'introduire dans l'appareil la quantité convenable du vin. Un troplein *u* sert à avertir l'ouvrier chargé de la surveillance de la pompe, que le réservoir est plein.

5° D'un réfrigérant G, où s'achèvent la condensation des vapeurs et le refroidissement de l'alcool. Il est alimenté par de l'eau froide provenant du réservoir H. Le liquide alcoolique s'écoule par le tube *v* dans l'éprouvette *x*, contenant un alcoomètre et versant le liquide dans un réservoir spécial.

Les vins ne sont pas les seules substances dont on retire l'alcool; les betteraves, les topinambours, le sorgho, les asphodèles, les grains, certains fruits, tels que les cerises, les marrons, etc., et en général toutes les matières qui contiennent du sucre, donnent des alcools de bonne qualité et dont plusieurs sortes sont consommées comme eaux-de-vie.

Nous examinerons rapidement ces divers modes de production de l'alcool.

ALCOOL DE BETTERAVE. — La fabrication du sucre de betterave produit une grande quantité de mélasse dont on ne peut utiliser la matière sucrée

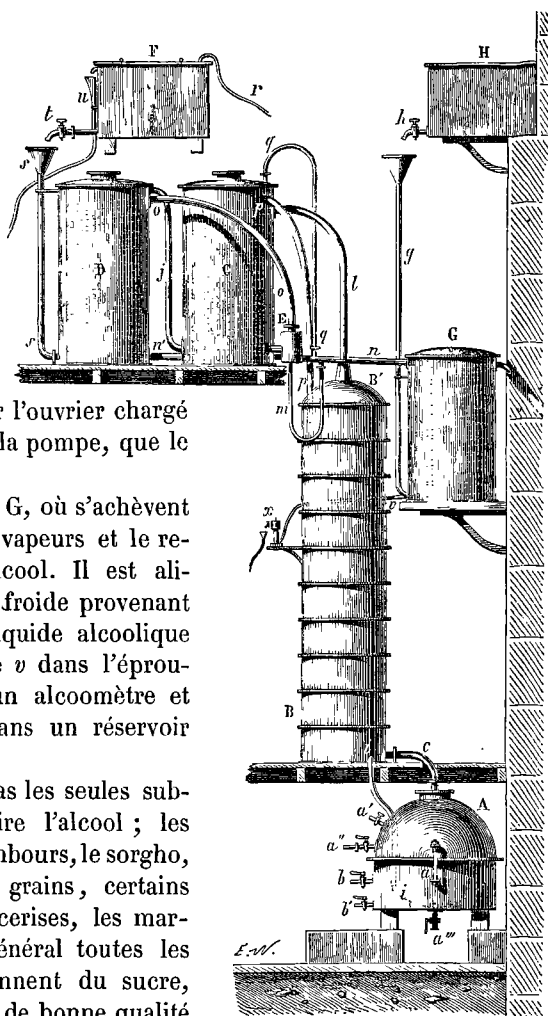


Fig. 20.

qu'en la convertissant en alcool. Cette mélasse, en effet, contient plusieurs matières solides qui lui donnent une saveur salée, âcre, fort désagréable. Elle doit être soumise à la fermentation; on ramène sa densité à 8°, la température étant de 20°. On ajoute à 100 parties de mélasse 2 parties de levûre fraîche, délayée dans de l'eau légèrement tiède, et l'on brasse fortement.

La température de la pièce dans laquelle on opère étant à 15° ou 20°, la fermentation ne tarde pas à s'établir : la réaction s'annonce bientôt par le dégagement des bulles d'acide carbonique, d'abord autour des parois de la cuve, puis jusqu'au centre. Afin d'éviter que ces bulles ne s'élèvent les unes sur les autres en une mousse qui passerait par-dessus les bords, on verse à la superficie du liquide, suivant son volume, un demi-litre à 2 litres de savon vert. Ce savon est décomposé par l'acide en excès dans le liquide qui fermente. L'huile grasse, mise en liberté, surnage, fait glisser et rompre les bulles, de sorte que la mousse s'affaisse sur elle-même. L'emploi d'une très-petite quantité d'huile grasse battue avec de l'eau produit le même effet.

Dans cette distillation, on cherche non-seulement à tirer parti du sucre contenu dans les mélasses, mais on se propose aussi d'en retirer les matières salines qu'elles contiennent. C'est donc un inconvénient que de ramener avec de l'eau les mélasses à 8°. On a essayé de faire fermenter les mélasses à la densité de 14°; on a réussi, mais comme la température s'élève à 30°, il se produit alors une fermentation acide aux dépens de l'alcool.

On arrête cette acescence en enlevant de la cuve, lorsqu'elle est à 27°, la moitié de ce qu'elle contient et en la remplaçant par de la mélasse à 14° contenant une quantité suffisante de levûre.

(M. DUMAS.)

Cette partie de l'opération doit beaucoup aux travaux, aux observations et à l'expérience de M. Dubrunfaut; cet habile fabricant s'est aussi occupé de l'extraction du salin des mélasses de betterave. Au lieu d'eau, pour ramener ces mélasses à 8°, il emploie de la vinasse, ce qui lui donne une liqueur très-riche en salin; il se sert également de vinasse, au lieu d'eau, pour alimenter un générateur de vapeur; enfin il utilise la flamme perdue d'un four à réverbère destiné à la calcination du salin, pour alimenter trois chaudières dans lesquelles il amène les vinasses à 32°, pour les étendre ensuite sur la sole du four à réverbère.

1000 kilogrammes de mélasse de betterave fournissent 110 à 140 kilogrammes d'un salin marquant 50° à 55° à l'alcalimètre de Gay-Lussac, c'est-à-dire représentant la moitié environ de son poids de potasse pure et anhydre.

NOUVEAU PROCÉDÉ DE FABRICATION DE L'ALCOOL DE BETTERAVE. — Ce procédé est fondé sur l'observation suivante, due à M. Dubrunfaut, que « les betteraves débitées en morceaux peuvent subir la ferment-

tation alcoolique, quand elles sont placées dans un liquide fermenté ou en fermentation. » Il a été appliqué en grand par M. Leplay et par M. Dubrunfaut.

Méthode de M. Leplay. — Pour obtenir l'alcool par la méthode de M. Leplay, il faut se procurer, au moyen de la presse, un poids de jus double de celui des betteraves qui doivent être soumises à la fermentation, additionner ce jus à 0,2 pour 100 d'acide sulfurique, et, après l'avoir mis en levain dans une cuve à la température de 24° ou 25°, introduire dans cette cuve un vase percé de trous et formant double fond. Dès que la fermentation du jus est active, on découpe les betteraves en rubans de 4 centimètres de large, et de 4 à 5 millimètres d'épaisseur, puis on les jette dans le vase que contient la cuve.

Par suite d'une réaction que l'on n'a pas encore expliquée (il est probable que l'acide sulfurique, en décomposant les pectates, rend les cellules de la plante plus perméables), la fermentation se propage dans les tissus saccharifères avec une telle rapidité, que la transformation du sucre en glucose, puis en alcool, est opérée dans l'espace de quinze heures.

On retire alors le vase formant faux fond, et lorsque les betteraves sont égouttées, on les charge à la pelle dans des cylindres perforés, que l'on enfle successivement sur un arbre vertical, jusqu'à ce qu'ils occupent une hauteur de 3 mètres.

Cet arbre, soulevé au moyen d'une grue tournante avec les vases qu'il supporte, est déposé dans un appareil distillatoire en forme de colonne cylindrique de 1^m,30 de diamètre, et communiquant par sa base avec un générateur pouvant fournir un courant de vapeur d'eau. On ferme la colonne avec un chapiteau que l'on adapte à un rectificateur au moyen d'un tube de jonction. En s'élevant dans l'appareil, la vapeur s'introduit dans les pores des betteraves, en chasse l'alcool, puis se condense et retombe en partie au bas de la colonne, d'où elle s'écoule au dehors de l'usine. L'alcool volatilisé passe d'abord dans le rectificateur, puis dans un serpent, à l'extrémité duquel on le recueille dans un état de concentration tel qu'il marque 60° à l'alcoomètre centésimal.

Pendant que la distillation est en activité, les ouvriers découpent de nouvelles betteraves et les font fermenter, ce qui permet de rendre l'opération continue.

Il est indispensable au succès de l'opération d'éviter les fermentations acétique, lactique et visqueuse, qui entraînent des pertes considérables. On y parvient sans peine en s'assurant, par des dosages journaliers, que le jus et les betteraves mis en fermentation contiennent toujours la quantité d'acide sulfurique précitée, et dans le cas où l'acidité s'affaiblit, en rétablissant le titre normal par une simple addition d'acide.

Les tranches de betteraves qui ont subi cette fermentation se conservent parfaitement dans des silos creusés en terre, où elles s'égouttent, et peuvent ensuite servir à la nourriture des animaux.

Méthode de M. Dubrunfaut. — La méthode de M. Dubrunfaut consiste : 1° à déterminer la fermentation des betteraves découpées, à l'aide d'un jus additionné de 3 millièmes d'acide sulfurique ; 2° à lessiver ensuite les tranches par les moyens ordinaires ; 3° et à extraire par distillation l'alcool que contiennent les eaux de lavage.

Alcool de grain, de pomme de terre. — En Allemagne et en Angleterre, on fabrique en grand l'alcool de grain et de pomme de terre en traitant le grain *concassé* ou la pomme de terre cuite par une dissolution d'orge germée dont la diastase réagit sur la fécule et la transforme en glucose ; on étend d'eau ce mélange dans lequel la fermentation ne tarde pas à s'établir, puis on distille.

Par le procédé suivi en Allemagne, et surtout dans les fermes du Palatinat, on n'obtient qu'une eau-de-vie empyreumatique et de mauvais goût. Dans les localités où l'on fabrique spécialement ces sortes d'alcools, on adopte maintenant la conversion de la fécule en glucose au moyen de l'acide sulfurique ; on fait fermenter et l'on distille dans les appareils que nous avons indiqués. Lorsqu'on n'emploie que du grain, on le fait germer, on le réduit en malt et l'on en fait une dissolution qu'on met à fermenter et qu'on soumet ensuite à la distillation.

L'eau-de-vie de pomme de terre contient de l'alcool amylique qui lui communique un goût et une odeur désagréables ; cette huile s'y trouve quelquefois en assez grande quantité pour que l'eau-de-vie devienne laiteuse par son mélange avec de l'eau. On débarrasse en grande partie l'alcool de l'huile qu'il contient en le mettant pendant quelques heures en contact avec du charbon de bois.

La saccharification et la fermentation des diverses semences fournissent les quantités d'alcool indiquées dans le tableau suivant :

100 kilogr.	de froment	donnent	40 à 45 litres	d'alcool à 50° centésimaux.
100	— de seigle	—	36 à 42	—
100	— d'orge	—	40	—
100	— d'avoine	—	36	—
100	— de sarrasin	—	40	—
100	— de maïs	—	40	—

Pour la fabrication du *whisky* (Angleterre), on se sert d'orge germée pure dont on fait fermenter la dissolution au moyen d'une addition de levûre.

L'*alcool de genièvre* se fabrique en Hollande, avec une décoction fermentée de *malt d'escourgeon*, que l'on distille sur de la graine de genièvre concassée.

Le *rhum* est le produit de la distillation d'une dissolution fermentée de mélasse de canne mélangée avec du jus de canne. Celui qu'on expédie des colonies, et surtout de la Martinique, paraît être préparé avec le suc même de la canne (vesou).

On prépare dans la forêt Noire, avec les merises, une eau-de-vie

(connue sous le nom de *kirschwasser*) extrêmement agréable, lorsqu'elle est vieille. On choisit les merises bien mûres, on les écrase, on pile une partie des noyaux; on laisse fermenter, et l'on distille avec précaution. Cette liqueur donne lieu à une industrie agricole dans plusieurs départements de la France (Meurthe, Meuse, Vosges, Doubs, Haute-Saône).

Dans les années d'abondance et de maturité, on peut faire de très-bon kirsch avec des cerises communes, surtout lorsqu'on a pris la précaution d'enlever les queues, de concasser tous les noyaux, de séparer le marc du fond de l'alambic au moyen d'une couche de paille ou d'un faux fond, et de rectifier au bain-marie.

Le prix élevé auquel on livre l'alcool depuis quelques années a attiré l'attention des chimistes et des industriels, qui ont cherché à modifier les procédés déjà connus pour obtenir ce corps et à l'extraire économiquement de diverses plantes.

Bien des procédés ont été indiqués pour arriver à ce but. Nous examinerons ici les plus importants.

Alcool d'asphodèle. — L'asphodèle, plante de la famille des liliacées ou des asphodélées, qui croît dans le midi de la France et dans l'Algérie, contient une substance analogue au sucre, que l'on peut facilement convertir en alcool.

La partie tuberculeuse de l'asphodèle, qui seule renferme la matière sucrée, est lavée, divisée à la râpe et exprimée à deux reprises différentes après avoir été mouillée de 25 centièmes d'eau. On obtient ainsi 75 à 85 pour 100 de jus que l'on fait fermenter avec de la levûre comme le suc de betterave, et que l'on soumet ensuite à la distillation.

Quoique la quantité d'alcool extraite de ce jus soit environ de 8 pour 100, rendement double de celui du jus de betterave, la fabrication de l'alcool d'asphodèle n'est avantageuse que dans les pays où cette plante croît spontanément, car il est nécessaire d'attendre quatre ou cinq ans avant que les tubercules d'asphodèle soient de dimension convenable. On a reconnu de plus que la pulpe et les tranches macérées ne sont pas propres à la nourriture des bestiaux.

Alcool de topinambour. — Les topinambours, traités comme les tubercules d'asphodèle, fournissent 78 centièmes de leur poids d'un jus qui peut donner 4 ou 5 centièmes d'alcool à 94°. De plus, la pulpe exprimée convient parfaitement à la nourriture des bestiaux. Au cours actuel des alcools, la culture et la fermentation des topinambours peuvent donc offrir certains avantages.

On a proposé aussi de retirer l'alcool des cannes à sucre, des marrons, du maïs, des carottes, des navets, des panais, du chiendent, des glands, des cerises, des groseilles et des figues; mais la quantité d'alcool que fournissent ces substances étant peu considérable, on trouve plus de profit à les appliquer à la nourriture des hommes ou des animaux. Le dahlia, le sorgho, les baies de sureau, etc., qui pourraient également

servir à la fabrication de l'alcool, ne sont pas employés, à cause du prix élevé de ces matières premières.

Dans le but d'augmenter la force des eaux-de-vie, on les mélange parfois frauduleusement avec des substances corrosives telles que l'acide sulfurique. Cette altération grossière est heureusement facile à constater. Il suffit, en effet, d'exposer l'eau-de-vie au contact de l'air : l'alcool s'évapore et laisse l'acide pour résidu. On reconnaît la nature de cet acide au moyen des réactifs ordinaires.

Il est très-difficile de débarrasser complètement les esprits des prin-

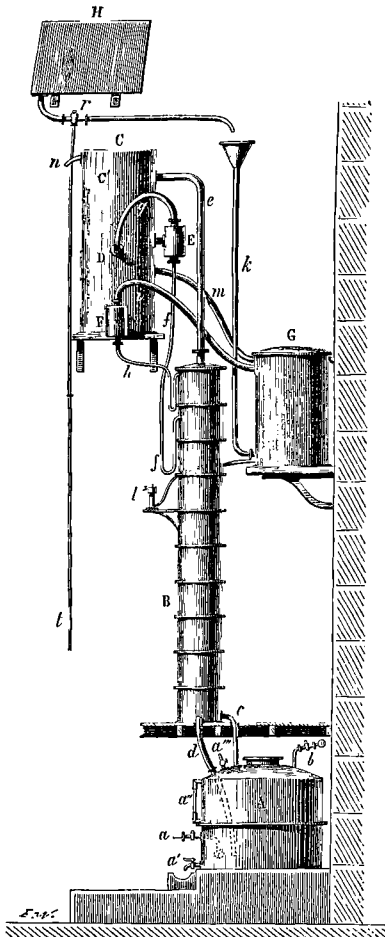


Fig. 21.

cières huileux qu'ils contiennent et qui leur communiquent un goût si désagréable. M. Dubrunfaut, le premier, a imaginé un mode de rectification qui les élimine en très-grande partie, et qui permet d'obtenir, même avec les esprits les plus infects, des liquides de bon goût. Son procédé repose sur la différence de volatilité de l'alcool et de ces huiles odorantes qui ne bouillent, en général, qu'à des températures bien supérieures à 100°.

Le rectificateur adopté dans toutes les usines du Nord se compose des pièces suivantes :

1° Une chaudière A (*fig. 21*), de 30, 50 et même 100 hectolitres, munie d'un tube *a* terminé en pomme d'arrosoir pour l'introduction de la vapeur, d'un tube de vidange *a'*, d'un tube indicateur de niveau *a''*, d'un tube à air *a'''*, enfin d'un tube à robinet *b* communiquant avec le réservoir d'alcool à rectifier et servant à remplir la chaudière.

2° Une colonne de rectification, B, se composant de dix-huit plateaux analogues à ceux de la colonne à distiller. Elle communique avec la partie supérieure de la chau-

3° Un réfrigérant *c*, dit *chauffe-vin*, contenant deux serpentins C', D, superposés l'un à l'autre. Le tube *e* fait communiquer le haut de la colonne avec le serpentin supérieur. Les portions les plus aqueuses se condensent dans ce serpentin, qui sort du réfrigérant, et aboutit au vase analyseur E. La partie condensée retombe de ce tube, par le tube *f* terminé en siphon renversé, sur le troisième plateau supérieur : la vapeur passe par le tube *g* dans le second serpentin D. Une seconde analyse s'opère dans le vase F ; le liquide repasse sur le premier plateau de la colonne par le tube *h*, et les vapeurs, s'introduisant dans le tube *i*, vont se condenser complètement dans le réfrigérant G. L'alcool coule alors dans l'éprouvette *l*, d'où il se rend au réservoir spécial.

4° Un réservoir H alimente, par le tube *k*, le réfrigérant G. On règle l'écoulement de l'eau par le robinet *r*, à l'aide d'une tige *t* qui descend à l'étage inférieur. L'eau passe, de ce réfrigérant, dans le chauffe-vin au moyen du tube *m*, et s'écoule ensuite par le trop-plein *n*.

FABRICATION DU VIN.

Le vin est le suc fermenté du moût ou du jus de raisin. Ce jus, nouvellement exprimé, est sucré ; il perd assez promptement cette saveur pour en contracter une autre qui est acide et surtout alcoolique.

La qualité du raisin influe nécessairement sur celle du vin. Toutes les espèces de raisins, quoique réunissant les conditions d'exposition et de maturation convenables, ne sont pas susceptibles de donner un vin potable et de durée. Ainsi, c'est en vain qu'on a tenté, dans les années abondantes, de convertir en vin les meilleurs chasselas ; ils n'ont jamais fourni qu'un vin plat et tournant facilement à l'acescence.

Le raisin destiné à la fabrication du vin doit provenir d'une exposition où il reçoive une température chaude, constante et régulière ; un sol mixte, plutôt siliceux et caillouteux qu'argileux, semble être une des bonnes conditions de la qualité du raisin. La vigne doit être peu fumée. Les tiges couchées en terre, sous le nom de *provins*, pour obtenir de nouveaux ceps, doivent seules, autant que possible, recevoir de l'engrais ; le reste de la vigne doit être amendé avec de la terre ; enfin une longue expérience a démontré que le vin produit par des raisins provenant de vignes anciennement plantées est meilleur que le vin fourni par de jeunes vignes. Aussi voit-on, dans les pays vignobles, des propriétaires conserver des vignes plus que séculaires et ne les abandonner que lorsqu'elles refusent toute espèce de récolte.

Nous devons faire observer que ces considérations générales ne s'appliquent qu'aux crus d'où l'on cherche à retirer plutôt la qualité que la quantité.

Il existe un grand nombre de variétés de vignes. Au premier rang, parmi les plants qui donnent des fruits propres à faire les meilleurs vins rouges, on doit citer :

Le *pineau noir* ou *noirien*, qui se cultive dans les bons crus de la Bourgogne et dans un grand nombre de contrées vinicoles, et qui produit un vin délicat ; le *gamay*, qui donne beaucoup de vin, mais de médiocre qualité. C'est un des plants qui réussissent le mieux dans les plaines, et l'on doit le cultiver de préférence dans des terrains plats, où le noirien serait beaucoup moins productif, sans pouvoir donner de vins fins, faute de l'exposition convenable.

Parmi les raisins blancs, nous citerons :

Le *pineau gris*, le *gamay blanc*, et le *furmint*, qui donne en Hongrie le fameux vin de *Tokai*.

On rencontre dans le raisin les substances suivantes :

Eau, cellulose, glucose, acide pectique, tannin, albumine, ferment ; plusieurs matières azotées solubles dans l'eau et l'alcool ; huiles essentielles ; matières colorantes, jaune, bleue et rouge, produisant plusieurs nuances, qui font virer successivement la couleur du vin du violet au rouge orangé, ou au jaune-paille lorsque les colorations bleues et rouges sont affaiblies ; matières grasses, dont une, sans doute, concourt à la formation de l'éther œnanthique ; pectates et pectinates de chaux, de soude et de potasse ; tartrates et paratartrates de potasse, de chaux et d'alumine ; sulfate de potasse ; chlorures de potassium et de sodium ; phosphate de chaux, oxyde de fer, silice.

La maturité du raisin est une condition essentielle de la qualité du vin. Cette condition s'accomplit assez ordinairement dans les pays vignobles qui s'éloignent de la capitale et de ses environs, pour se rapprocher du midi de la France, surtout lorsque la vendange se fait dans le mois de septembre, et lorsque le vigneron ne se hâte pas trop de récolter.

On vendange, autant que possible, par un temps sec et sous l'influence du soleil. Le raisin, recueilli dans des paniers, est ensuite déversé dans des tonneaux placés au pied de la vigne.

Les raisins, étant cueillis, sont foulés aux pieds dans de grandes cuves de bois ou de pierre. Mais toutes les fois que les raisins mûrs se trouvent mêlés à des raisins verts ou à des raisins meurtris (par excès de maturité ou par le bec des oiseaux), il est nécessaire d'en opérer le *triage*, de manière à séparer les grains en trois séries : les raisins mûrs, les raisins verts et les raisins gâtés.

Dans beaucoup de localités (Lyonnais, Bordelais, etc.), et généralement partout où l'on veut avoir des vins fins et d'une qualité supérieure, on est dans l'habitude, avant de procéder au foulage, de débarrasser le fruit de son pédoncule ligneux, qui porte le nom de *rape* ou de *rafle*, parce qu'il communique au liquide une trop grande astringence : cette astringence est due à l'acide tannique, dont la rafle est très-chargée.

L'opération par laquelle on sépare la rafle, est connue sous le nom d'*égrappage* ou de *dérâpage* : elle n'a lieu toutefois en général que pour les vins rouges de boisson ; elle est inutile pour ceux qui sont destinés à la distillation ; elle est nuisible aux vins blancs. On l'effectue avec une

fourche à trois dents, que l'ouvrière tourne et agite circulairement dans un petit cuvier nommé *comporte*, *benne* ou *banneau*, où sont déposés les raisins (*fig. 22*). Par ce mouvement rapide, elle détache les grains de la grappe et ramène celle-ci à la surface, d'où elle l'enlève avec la main. Une égrappeuse suffit à dix ou douze vendangeuses. On égrappe encore avec un crible ordinaire, formé de brins d'osier ou de fils de fer espacés de 9 à 14 millimètres. Ce crible est posé au-dessus d'un cuvier; en agitant et tournant en tous sens les raisins avec la main, la grappe se dépouille de ses grains qui tombent dans le cuvier. Un bon ouvrier égrappe ainsi facilement 16 à 18 hectolitres de raisins.

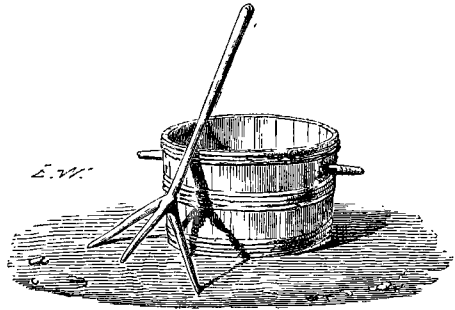


Fig. 22.

Une autre méthode, un peu plus dispendieuse, exige une petite

machine originaire de l'Allemagne (*fig. 23*), et composée d'un cylindre à claire-voie CD, tenu horizontalement sur la cuve, et dans lequel on secoue le raisin au moyen de palettes *ab, cd*, fixées sur l'axe (*fig. 24*).

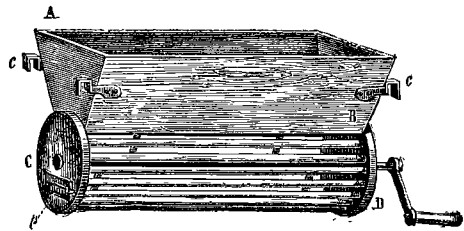


Fig. 23.

Les bords de ce cylindre reçoivent une trémie AB,

dans laquelle on verse le raisin, et soutenue sur les bords de la cuve par deux traverses passées dans les crochets *c, c*. A mesure que les grains se détachent, ils passent au travers des baguettes rondes de bois dont la surface courbe du cylindre est formée. Les grappes restent dans l'intérieur et sont enlevées de temps en temps par une porte *p*, disposée dans la base du cylindre opposée à la manivelle. D'après M. Masson-Four, un enfant peut mettre toute la machine en action.

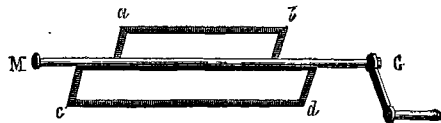


Fig. 24.

Les bords de ce cylindre reçoivent une trémie AB, dans laquelle on verse le raisin, et soutenue sur les bords de la cuve par deux traverses passées dans les crochets *c, c*. A mesure que les grains se détachent, ils passent au travers des baguettes rondes de bois dont la surface courbe du cylindre est formée. Les grappes restent dans l'intérieur et sont enlevées de temps en temps par une porte *p*, disposée dans la base du cylindre opposée à la manivelle. D'après M. Masson-Four, un enfant peut mettre toute la machine en action.

Fabroni, chimiste italien, a eu l'ingénieuse idée de disséquer le grain du raisin, et il a vu que le sucre et les matières azotées que l'on appelle improprement le *ferment*, se trouvent placés chacun dans des organes spéciaux. M. Raspail a confirmé cette observation, en reconnaissant que le sucre existe dans les vaisseaux ligneux qui forment le réseau du fruit, tandis que la pulpe gélatineuse et acide n'en renferme aucune trace.

Il faut donc, pour que le raisin puisse donner une liqueur spiritueuse, qu'il soit écrasé, afin que ses divers matériaux constitutifs soient en contact intime. En effet, il n'y a jamais d'alcool dans le grain de raisin abandonné à lui-même, sans avoir été déchiré : il se flétrit alors, se dessèche et se décompose, mais sans éprouver de fermentation alcoolique régulière et complète. Une autre condition non moins nécessaire, c'est que le jus ait le contact de l'air, pour que le ferment puisse y apparaître, s'y développer aux dépens des matières azotées et du sucre, et déterminer par suite l'alcoolisation de celui-ci.

Le foulage est encore aujourd'hui pratiqué, dans beaucoup de pays, par des hommes qui entrent nus dans la cuve et foulent le raisin avec leurs pieds.

Dans les grandes exploitations, on piétine les raisins sur le sol d'une cave voûtée A (*fig. 25*) ; les raisins y sont introduits par la porte *b*, et les rafles en sont enlevées par la porte en regard *c*. Le jus s'écoule par l'orifice inférieur *o* et se rend dans un réservoir R, d'où une pompe P l'enlève

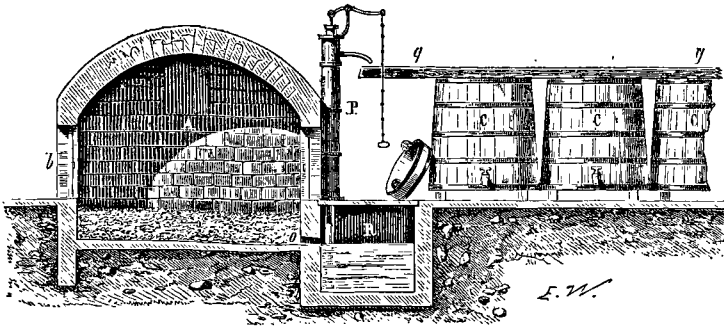


Fig. 25.

au fur et à mesure dans la rigole *qq* : il part de là pour se distribuer dans les cuves de fermentation C, C, C, placées les unes à la suite des autres dans le cellier.

On a imaginé diverses machines pour fouler les raisins plus complètement et plus rapidement que par les procédés ordinaires. Presque toutes se ressemblent par l'organe essentiel, qui est composé de deux cylindres tournant l'un contre l'autre (*fig. 26*) et entre lesquels les raisins tombent pour y être écrasés. Les cylindres sont lisses ou cannelés ; ils sont surmontés d'une trémie et sont placés sur un bâtis de bois au-dessous duquel se trouve un réservoir pour le jus, qui s'écoule de là dans les cuves à fermenter.

Lorsque le moût a été obtenu et réparti dans les cuves de bois ou de pierre, dont la capacité varie de 30 à 60 et 80 hectolitres, la fermentation s'établit en moins de quelques jours : la masse s'échauffe ; des bulles d'acide carbonique se dégagent en si grande quantité, qu'il en résulte

une sorte d'ébullition ; elles soulèvent les débris solides du fruit et une écume épaisse, composée surtout de ferment altéré, de sorte qu'il se forme peu à peu, à la surface de la liqueur, une croûte hémisphérique qu'on appelle le *chapeau de la vendange*. Mais bientôt l'effervescence se calme et le chapeau s'affaisse. On foule alors, c'est-à-dire on brise le

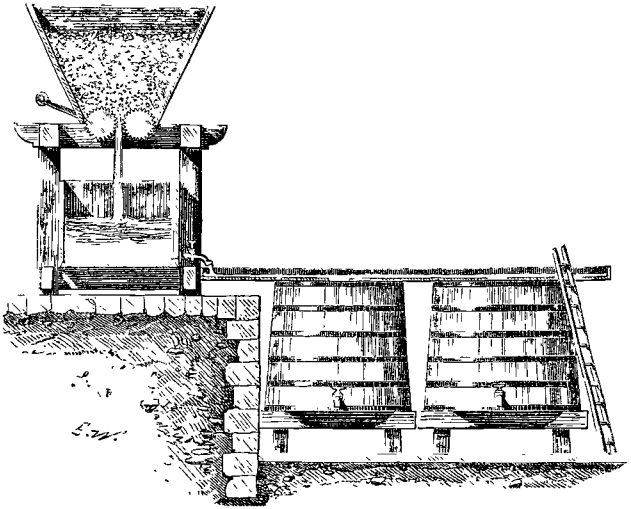


Fig. 26.

chapeau en faisant descendre dans la cuve un ou plusieurs hommes nus, afin de mêler toutes les matières et de ranimer la fermentation.

Lorsque le liquide de la cuve ne *bout* plus, qu'il a pris une saveur forte et vineuse, qu'il s'est éclairci, on le soutire dans des tonneaux, et l'on passe, à plusieurs reprises, au pressoir le marc qui reste, afin d'en extraire le vin dit *de presse*.

La durée de la fermentation tumultueuse, ou plutôt du séjour dans les cuves, varie suivant les crus et aussi suivant le degré de maturité des raisins, de sept à dix jours.

Au sortir de la cuve, le vin est distribué dans des tonneaux placés, autant que possible, dans une cave qui ne soit ni trop sèche ni trop humide, et qui soit profonde de 16 à 19 mètres et exposée au nord. Le vin est trouble et fermente encore ; dès les premiers jours du transvasement, on entend un léger sifflement dû à un dégagement continu d'acide carbonique : il se forme une écume à la surface du liquide qui déverse par la bonde, et lorsqu'il s'agit de vin blanc, on a l'attention de tenir le tonneau toujours plein pour que l'écume sorte et que le vin se *dégorge*. Il suffit dans les premiers instants d'assujettir une feuille ou une toile sur la bonde. Le mieux serait de faire usage d'une bonde hydraulique, qui peut servir pendant toute la durée du travail dans les tonneaux. La bonde hydraulique la plus simple est celle de M. Sébille-

Auger. Elle consiste en une bonde de bois ordinaire, percée à son centre d'un trou évasé à la partie supérieure, où se loge une soupape d'os : cette soupape est guidée par la bride de fer étamé, et est maintenue par un ressort, ou mieux, comme l'a imaginé M. Maumené, par un bout de caoutchouc ; elle se soulève sous l'effort du gaz carbonique et retombe immédiatement après sa sortie, ce qui ne permet pas la rentrée de l'air extérieur.

A mesure que la fermentation s'affaiblit, le volume du liquide diminue ; on verse alors du vin dans les tonneaux, de manière qu'ils soient toujours pleins : c'est ce qu'on appelle *ouiller* ; on bonbonne hermétiquement, en entourant le bondon de filasse ou d'étoupes. Lorsqu'il ne se produit plus de mouvement sensible, que la liqueur paraît être en repos, le vin, quoique encore trouble, peut être considéré comme fait. Peu à peu les matières étrangères en suspension se déposent. Cette précipitation lente produit au fond des tonneaux un dépôt qui est désigné sous le nom de *lie* ; cette matière est un mélange confus des débris de la pulpe, de matière colorante, de ferment devenu insoluble et de sels peu solubles, notamment de tartre ou bitartrate de potasse ; ce dernier sel se sépare partiellement et cristallise sur les parois des tonneaux. Comme il a une saveur âpre et désagréable, il en résulte que le vin qui a subi une bonne fermentation insensible, et qui est devenu par ce fait plus riche en alcool, est meilleur et d'un goût plus agréable.

Pour éviter que la lie ne se mêle au vin par l'agitation ou par les changements de température et ne le fasse tourner à l'aigre, on tire le vin à clair au moyen du soutirage. Cette opération, fort importante, se pratique à diverses époques pour chaque espèce de vin. Selon les localités, on soutire en décembre lorsque les vins sont bien éclaircis et qu'on veut les transporter, ou bien on le fait une seule fois par année, aux mois de février et de mars, comme en Champagne. Dans telles contrées, les vins demandent à être soutirés deux fois pendant la première année, les uns au commencement du printemps et à la fin de septembre (Ermitage), les autres vers la fin de décembre, par une belle gelée, et vers la mi-mai. Certains vins faibles exigent de devancer l'époque du soutirage ; il en est d'autres qui sont verts et durs et pour lesquels on la retarde. Les vins généreux peuvent sans inconvénient rester sur lie de trois à quatre ans, et n'être soumis au décuvage que tous les deux ans : tels sont les vins rouges de la Marne, et surtout ceux du clos Saint-Thierry, près de Reims ; mais, en général, les vins doivent être séparés de leur grosse lie avant l'équinoxe du printemps.

Les vins qui ne sont pas clairs après le soutirage, doivent être clarifiés au moyen du collage, et soutirés de nouveau dès qu'ils sont éclaircis.

Nous donnerons ici quelques détails sur le collage des vins blancs, tel qu'il se pratique à Beaune, et les doses de matières convenables.

Pour coller cinq pièces de vin d'une contenance de 2 hectolitres 28 litres, il faut prendre 35 grammes de colle de poisson transparente et présentant par réflexion une teinte légèrement verdâtre ; on la coupe en

petits morceaux de 1 centimètre de large sur 2 centimètres de long, on la met dans un vase vernis qui contient $\frac{1}{4}$ de litre d'eau : on laisse tremper la colle pendant vingt-quatre heures à une température de 12° à 15°. Si la température était de 25°, la colle serait en putréfaction avant vingt-quatre heures. On presse alors la colle dans un linge afin de faire sortir toute l'eau qu'elle contient : on la pétrit pendant près d'une heure en ayant le soin de la mouiller de temps en temps. Lorsque la colle ne contient plus de membranes, on la délaye dans 2 litres d'eau, ce qui exige encore une demi-heure : on prend alors la boule de colle dans la main droite et on la frotte sur la paume de la main gauche, en mouillant la masse de temps en temps. On passe ensuite la colle dans un tamis. Pour conserver cette colle, on l'arrose avec une petite quantité d'alcool.

Lorsqu'on veut opérer immédiatement le collage, on prend pour une pièce la cinquième partie des 2 litres de colle qui ont été préparés : on la délaye dans 1 litre de vin blanc et l'on verse cette liqueur dans la pièce, en ayant soin qu'elle soit en vidange de 3 litres : on agite le liquide avec un morceau de bois formant spatule, ou avec un morceau de latte de chêne : si l'on veut rendre la colle plus active, on ajoute par pièce une forte cuiller à bouche de crème de tartre.

Lorsque les vins sont malades, jaunes-roux, gras, filant comme de l'huile, il faut doubler la dose de colle. On doit alors avoir soin, la veille du collage, d'ajouter à chaque pièce deux fortes cuillers à bouche d'alun calciné et d'introduire dans la pièce, quelques minutes avant de coller, 100 grammes de tannin et 100 grammes de noir animal lavé. Il faut en outre tripler la dose de crème de tartre. Après l'addition de chaque substance, on doit agiter le vin avec la spatule.

Pour le collage des vins rouges, il faut employer la gélatine Lainé : les grandsvins ne doivent être collés qu'une fois après le premier soutirage qui a lieu le 1^{er} mars ; pour les autres soutirages, on se sert de blancs d'œufs. Si, cependant, il fallait coller pendant l'hiver des vins vieux, on devrait employer la gélatine, car, en hiver, l'albumine de l'œuf n'a aucune force : pour les vins ordinaires, on se sert de la colle de Givet premier choix.

Les vins communs et nouveaux perdent de leur âpreté par suite du collage ; les bons vins en acquièrent plus de finesse. Quand les vins sont très-forts, et surtout acerbés ou durs par l'effet du tannin, on les adoucit, tout en les clarifiant, au moyen de sang frais de bœuf ou de mouton : on en verse un demi-litre tout chaud dans la pièce ; on agite vivement et on laisse reposer. Cette forte proportion d'albumine enlève une partie du tannin qui se précipite à l'état de *tannate d'albumine* insoluble. Il est souvent utile de coller ainsi plusieurs fois de suite. C'est par ce procédé qu'on prépare les vins ordinaires, rouges ou blancs. Ceux-ci sont faits avec les raisins blancs, mais on peut se servir aussi de raisins rouges ; au lieu de laisser fermenter le moût sur son marc, on le soutire alors dès que le grain est écrasé. Comme la matière colorante du fruit réside dans la pellicule extérieure, celle-ci, étant séparée du moût, ne peut plus le

colorer en rouge. L'art de faire du vin blanc avec des raisins rouges remonte au XII^e siècle et appartient aux Poitevins.

Fabrication du vin blanc. — Lorsque le raisin est transporté dans le cellier, on achève de l'écraser, si c'est du raisin noir, en le promenant avec un râteau sur un châssis de bois placé sur une cuve de bois ou de pierre, garni d'un filet de forte corde, à mailles espacées de manière à laisser seulement passer le grain du raisin. S'il s'agit de raisin blanc, on vide les tonneaux dans la cuve, on achève d'écraser le raisin avec la fourche à trois dents ou en le faisant piétiner par un ou plusieurs hommes descendus dans la cuve; pendant ce temps, on ouvre un large robinet par où s'écoule le moût, qu'on dirige dans les tonneaux. A l'orifice de la cannelle, dans l'intérieur de la cuve, on a placé un panier ou grillage destiné à intercepter les pellicules et les pepins.

Lorsque le moût cesse de couler, le marc est porté au pressoir, où il subit la pression nécessaire. On établit une différence entre le vin obtenu de *mère goutte* et celui qui provient du *pressurage* : ce dernier est considéré comme inférieur en qualité; on le réserve assez ordinairement pour être coupé avec les moûts de raisin noir trop fortement colorés.

Si l'on désire conserver au vin sa blancheur, il faut le laisser le moins longtemps possible au contact de l'air; les tonneaux, s'ils sont neufs, doivent être chaulés avec un lait de chaux à 40°, et ensuite soigneusement rincés; si l'on fait usage de vieux tonneaux, on les soumet à un soufrage préalable : ces deux opérations ont pour but d'enlever aux fûts toute cause de coloration.

Le moût, introduit dans le tonneau, y subit la fermentation alcoolique, qui se manifeste par un dégagement de gaz acide carbonique et par la formation d'une écume blanche qui tient en suspension une substance de la nature de la levûre. Les tonneaux doivent être remplis de manière que le gaz et l'écume puissent se dégager sans perte de liquide; ils ne doivent être bondonnés que lorsque le vin commence à s'éclaircir : ce bondonnage doit être fait à la main, de manière que le bondon puisse obéir au dégagement qui pourrait se manifester.

Lorsque la fermentation du moût est accomplie, on procède au soutirage des vins blancs qui doivent être consommés peu de temps après la récolte; ceux qui sont destinés à être conservés pendant plusieurs années ne sont soutirés qu'après les premières gelées. On a soin de boucher exactement les tonneaux et de procéder régulièrement au ouillage.

Cette opération est une des conditions essentielles de la conservation du vin; elle demande beaucoup de soins dans les premières semaines qui succèdent à la récolte; mais il arrive un moment où il suffit de l'accomplir tous les mois. Lorsqu'on manque de vin de qualité égale à celui du tonneau qu'on veut ouiller, on lui substitue quelquefois du sable de rivière lavé et non effervescent. La diminution de volume du vin pendant sa conservation dépend surtout de l'aérage des caves.

Les vins blancs éprouvent parfois une maladie, appelée la *graisse* (fer-

mentation visqueuse), occasionnée par une substance azotée, nommée *gliaïadine*. Les vins blancs contenant cette substance azotée ne peuvent être convertis en vins mousseux que lorsque la *gliaïadine* en a été précipitée par une certaine proportion de tannin. (FRANÇOIS.)

Fabrication du vin rouge. — Le raisin noir est amené de la vigne au cellier, écrasé ou entier. On le conserve quelquefois dans le même état, lorsqu'il s'agit de vins de qualité ; car, dans les localités où la maturité n'est pas toujours égale, on fait subir au raisin une espèce de triage.

Lorsque le raisin est écrasé, ainsi que nous l'avons indiqué pour le raisin blanc, on enlève les rafles du raisin.

Les propriétaires de vignes ne sont pas bien fixés sur le moment où il faut enlever les rafles ; on les enlève quelquefois avant la fermentation et souvent après.

Le raisin, écrasé, convenablement foulé, est porté dans une cuve, dont la capacité varie de 30 à 45 hectolitres, où il perd peu à peu sa saveur sucrée. En prêtant l'oreille, on entend un bouillonnement ; les rafles, les pellicules et les pepins gagnent la partie supérieure de la cuve, où ils forment le *chapeau*, qui préserve le liquide du contact de l'air. Dans certains pays vignobles, on laisse cette fermentation se développer au contact de l'air ; dans d'autres, on recouvre la cuve d'un plateau muni d'un tube qui donne issue à l'acide carbonique ; enfin, dans quelques localités, on fait usage d'un faux couvercle troué, assujéti au-dessous du niveau du moût : ce couvercle maintient le chapeau constamment immergé et en contact avec le liquide en fermentation, qui, au moyen de l'alcool, dissout la matière colorante de la pellicule.

Il est utile de préserver le chapeau du contact de l'air ; car lorsque la fermentation est lente, il peut se former de l'acide acétique qui nuit à la qualité du vin. Lorsque la fermentation se ralentit, on fait descendre le chapeau dans la cuve pour le soumettre à l'action du liquide fermenté.

La fermentation, suivant la température, est plus ou moins lente à s'établir ; pour que cette dernière circonstance ne nuise pas à la qualité du vin, on provoque assez souvent cette fermentation en chauffant une certaine portion de moût pour élever la température de la masse.

Lorsque la liqueur a pris une coloration rouge, on procède au *décuvage*. Cette opération s'effectue, comme pour le vin blanc, en séparant le vin de mère goutte du vin de pressurage, du moins pour les vins de qualité ; l'entonnage et la préparation des fûts réclament les mêmes soins. Le bondonnage des fûts peut être un peu plus ferme que pour les vins blancs, car la fermentation s'est en grande partie accomplie dans la cuve. Le remplissage doit toujours être fait exactement, et, en général, on ne procède au premier soutirage qu'après l'hiver.

Vins mousseux. — Les vins mousseux les plus recherchés sont ceux de Champagne. Les vins mousseux de la Bourgogne, de la Touraine et des bords du Rhin ne sont pas sans qualité ; mais ils n'ont pas la légèreté du vin de Champagne. On peut comprimer du gaz acide carbonique dans du

vin blanc et le rendre mousseux à la manière des eaux gazeuses ; mais cette mousse n'est pas persistante : elle n'est pas corsée comme celle qui provient de la réaction des éléments du moût sur eux-mêmes.

C'est avec du raisin noir qu'on prépare le vin de Champagne. On conçoit qu'aucune des précautions que nous avons indiquées pour conserver aux vins de choix leur qualité, ne doit être négligée. Ainsi le triage du raisin est soigneusement accompli ; le pressurage s'exécute avec la plus grande célérité, et l'on ne destine au vin mousseux blanc que la mère goutte. Le vin de pressurage, qui se colore déjà pendant cette opération, est converti en *vin rosé* par l'addition d'une proportion convenable de tournesol, lorsque la teinte rose n'est pas suffisamment prononcée.

Le moût destiné au mousseux blanc est traité comme dans la fabrication des vins blancs. Au moment où l'on met en tonneau ; on ajoute souvent 1 litre d'eau-de-vie de Cognac par 100 litres de moût. C'est ordinairement en décembre, par un temps sec et froid, qu'on procède à un premier soutirage et au collage. Le collage se fait au moyen de 16 grammes de colle de poisson pour 200 bouteilles. La colle est dissoute dans une suffisante quantité de vin blanc ; on soutire une deuxième et une troisième fois en janvier et en février. Ce troisième soutirage est suivi d'un second collage. Enfin, en avril, on met le vin dans des bouteilles.

Le vin ainsi embouteillé, bouché avec des bouchons de première qualité introduits dans les bouteilles au moyen d'une forte pression et maintenus avec un fil de fer, est abandonné à lui-même pendant huit à dix mois. La fermentation continue dans les bouteilles couchées ; l'acide carbonique se dissout dans le vin, et il se forme un dépôt de ferment qui se rassemble dans la partie inférieure de la bouteille.

Il est nécessaire d'enlever ce dépôt au moyen d'une opération appelée *dégorgement*. A cet effet, un ouvrier renverse adroitement la bouteille en lui imprimant un mouvement de rotation destiné à faire arriver le dépôt du centre de la bouteille sur le bouchon, et il place les bouteilles sur des planches percées, de manière que tout le dépôt soit bien réuni. Lorsque le vin est parfaitement clair, ce qui a lieu au bout de quinze à vingt jours, l'ouvrier enlève avec précaution la bouteille, le col en-bas ; il coupe le fil de fer : le bouchon s'échappe tout imprégné de ferment, ainsi que d'une petite portion de vin qui est promptement remplacée par du vin clair ou de la liqueur ; la bouteille est de nouveau bouchée, ficelée ou goudronnée, puis livrée à la consommation au bout de cinq ou six mois.

On a substitué depuis quelque temps au goudron des feuilles d'étain qui préservent les bouchons et le fil de fer de l'humidité des caves.

MM. Jaunay et Maumené (1) ont apporté dans ces derniers temps différentes modifications à la fabrication des vins de Champagne. Ils avaient

(1) *Indications théoriques et pratiques sur le travail des vins, et en particulier des vins mousseux*, par M. Maumené. 1 volume in-8, avec 100 figures dans le texte, Paris, Victor Masson et fils.

remarqué qu'au moment où l'on introduit la liqueur, qui est une dissolution de sucre pur dans du vin, cette liqueur produit souvent dans le vin une secousse, un dégagement de gaz assez tumultueux pour la rejeter en plus ou moins grande partie au dehors ; ils sont parvenus à porter remède à cet inconvénient en opérant de la manière suivante :

Aussitôt après le dégorgement, la bouteille est vidée sans secousse, et sans le moindre contact avec l'air, dans une sphère garde-mousse, assez grande pour en recevoir à la fois vingt ou trente : en se vidant de vin, elle se remplit de gaz acide carbonique très-pur ; on la prend et l'on y fait tomber une dose voulue de liqueur ; puis on la rapporte sous le garde-mousse, d'où l'on tire le vin sur la liqueur sans aucune agitation, et toujours bien à l'abri du contact de l'air.

Entrons dans les détails :

S (*fig. 27*) est la sphère garde-mousse ; B, la bouteille qui vient d'être dégorgée, est apportée sur le socle *a* dans un cadre *cccc*, où elle est saisie et maintenue fortement par des ressorts *rr* : aussitôt qu'elle est mise en place, on fait tourner le cadre sur le robinet-charnière R, d'un demi-tour en avant, afin d'amener la bouteille à la position verticale B' ; pendant ce demi-tour, le gaz acide carbonique, introduit et comprimé d'avance dans la sphère à la pression même qu'il exerçait dans les bouteilles dont on va faire le dosage, s'est mis en équilibre avec l'intérieur de la bouteille. Par une disposition très-simple que nous indiquerons tout à l'heure, et, dans la position verticale B', le vin n'éprouve aucun obstacle pour couler, par le tube *t*, dans le garde-mousse, car on le maintient, sans aucune variation possible, au moyen de la pression faite d'avance dans le garde-mousse, comme je viens de le dire, au degré que le vin supportait en bouteille. A mesure que le liquide s'écoule, il est remplacé par le gaz de la sphère dont la compression subsiste dans la bouteille : si l'on ouvrait cette dernière, le gaz comprimé s'échapperait avec force, en grande partie, ne laissant à l'intérieur du verre que la quantité nécessaire pour équilibrer la pression atmosphérique. Il y aurait ici deux inconvénients : le premier serait de répandre dans les celliers, ou les caves, une proportion d'acide carbonique assez grande pour incommoder les ouvriers ; le deuxième serait la dépense occasionnée par cette perte d'acide carbonique. Nous les évitons de la manière la plus simple : aussitôt que le vin est écoulé dans le garde-mousse, on fait tomber le cadre en arrière, et, de même que la bouteille, en montant à la position B', est mise, à un moment précis, en équilibre de gaz avec le garde-mousse, de même, en descendant, elle est mise en équilibre de gaz avec un gazomètre ; cette communication ramène le gaz à très-peu près à la pression atmosphérique ; au moment où la bouteille revient en B et où on la dégage, il s'échappe si peu de gaz, qu'il n'en peut résulter ni malaise pour les ouvriers, ni dépense appréciable. On la prend, et, la tenant droite, si on la laisse ouverte, on la porte au tonneau de liqueur et l'on y fait tomber la dose convenable de cette dernière. La liqueur

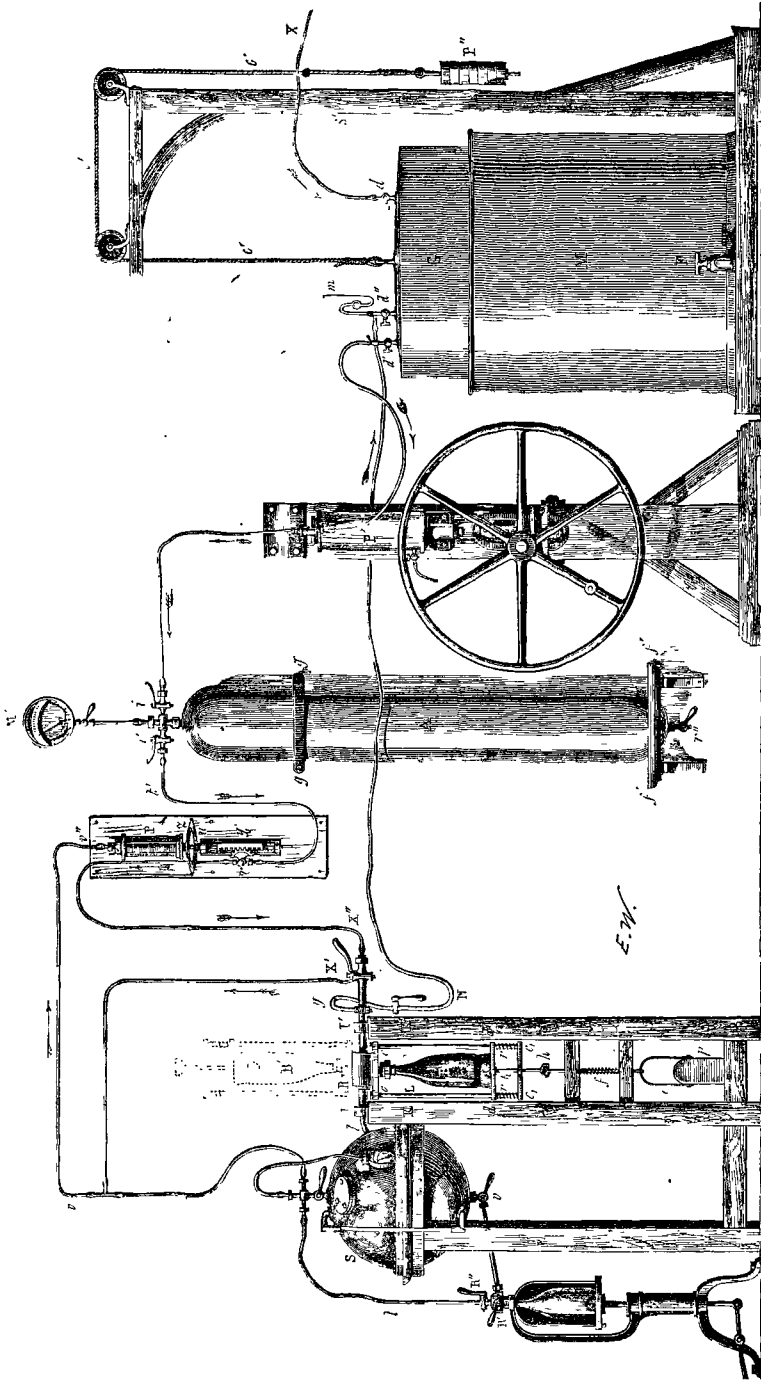


Fig. 27.

fait sortir un peu d'acide carbonique, mais elle n'introduit pas d'air, et l'on opère très-tranquillement, surtout avec les *doseuses* ou pipettes, dont il sera parlé plus loin. On présente alors la bouteille au robinet R', au bout du tube de cuivre argenté ou même d'argent pur, *v* R', adapté sous la sphère. On la maintient solidement, au moyen de la pédale *p*; on ouvre d'abord le robinet R'' du tube *t'* pour amener le gaz de la sphère dans la bouteille et établir l'équilibre de pression indispensable, et si l'on ouvre alors le robinet R', *v* lui-même étant ouvert, le vin coule sur la liqueur au milieu du gaz comprimé, par conséquent dans le plus grand calme et sans pouvoir abandonner la moindre trace du gaz resté dissous après le dégorgement. Lorsque la bouteille est remplie, R' et R'' sont fermés : on enlève, on met un bouchon provisoire et l'on passe au boucheur qui doit mettre le liège d'expédition.

Pour établir dans le garde-mousse la pression même dont le vin est chargé dans les bouteilles avant le dégorgement, MM. Jaunay et Maumené se servent d'un appareil particulier auquel ils ont donné le nom d'*aphromètre* (fig. 28).

Le problème consiste à introduire dans la bouteille de tirage, sans l'ouvrir, un tube disposé de manière à établir une communication libre entre la chambre à gaz carbonique et un manomètre. Cette première difficulté peut être résolue par l'emploi d'une vis creuse *Vt'* (fig. 28), dans l'intérieur de laquelle est logée la tige *tt'*, terminée en bas par la pointe ou cône évidé *V'*. Cette pointe peut être éloignée ou rapprochée à volonté du bout de la vis, suivant la marche imprimée à la tige au moyen d'un bouton B qui lui sert de tête et lui est fixé par une vis de pression *z*; le bouton entre à vis dans un écrou E : lorsqu'on le visse, la tige et le cône *V'* descendent; dans le cas contraire, *V'* remonte et ferme l'extrémité *t'* de la vis *Vt'*.

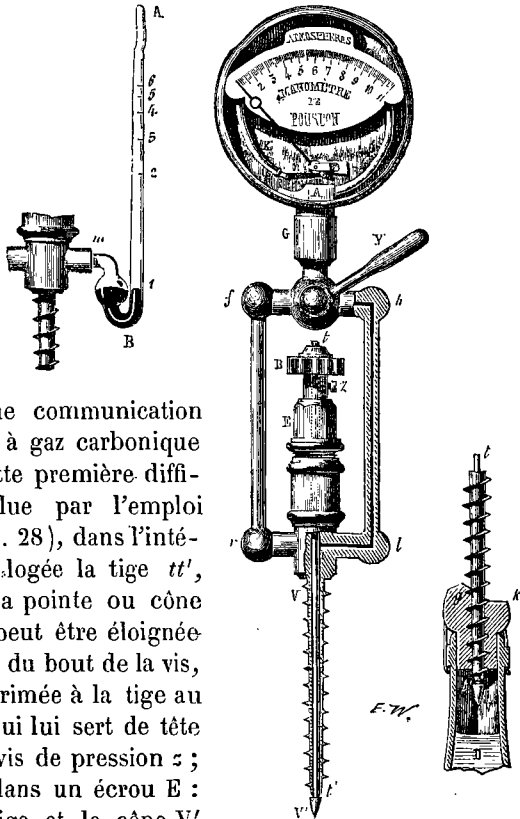


Fig. 28.

Prenons maintenant une bouteille D, faisons tomber le fil de fer, conservons les ficelles, et coupons entre elles, avec un couteau, le plus pos-

sible du bouchon pour obtenir un plan bien uni gk : nous pourrions piquer le liège et y enfoncer le cône V' malgré la compression ; t' s'engagera de même ; puis, en tournant la vis Vt' , elle pénétrera dans le bouchon, et bientôt l'extrémité V' le dépassera, comme la figure le représente, et se trouvera dans la chambre à gaz. Le liège ne sera pas le moins du monde écorché : aucune obstruction de la vis Vt' n'aura lieu, protégée comme elle l'est par le cône V' remonté le plus possible. Vissons alors le bouton B ; nous ferons descendre un peu V' , et nous ouvrirons librement l'extrémité t' de la vis. Nous mettrons ainsi l'intérieur de cette vis en communication parfaite avec la chambre à gaz. Celui-ci pourra donc y exercer sa pression, et si nous joignons enfin cet intérieur avec un manomètre, nous saurons très-exactement la véritable force du gaz exprimée en atmosphères.

Le manomètre de Bourdon, auquel l'appareil précédent a été adapté, donne d'excellents résultats. La construction de ce manomètre est très-simple. AOX (*fig. 28*) est un tube aplati, roulé sur une de ses parties plates en un cercle presque entier : l'extrémité A , soudée à la boîte-enveloppe, sert de support au reste du tube, qui joue en liberté dans cette boîte ; l'autre extrémité X , hermétiquement close, est liée par une petite lame d'acier n à une aiguille mobile autour d'un axe u . Le tube étant abandonné à lui-même, l'aiguille est dirigée sur la première division d'un arc de cercle, dont le centre est en u . Si, maintenant, on comprime de l'air ou de l'eau dans le tube, l'inégalité de pression sur ses deux faces plates l'oblige à ouvrir son cercle, et éloigne l'extrémité X du point fixe A . Tous les mouvements de X sont rendus très-sensibles par l'aiguille, et l'on voit sans peine ce qui reste à faire pour graduer l'instrument. Il suffit de régler les pressions au moyen d'un manomètre à mercure, et de marquer à chaque atmosphère les positions de l'aiguille sur l'arc de cercle.

Le manomètre Bourdon, précieux par sa simplicité dans toutes les circonstances, devient inestimable pour résoudre le problème dont nous nous occupons. Après l'avoir soigneusement rempli d'eau, on le visse en G sur le cadre flr ; il communique avec la vis creuse Vt' , par le tube latéral hli , dont on le sépare à volonté par un simple mouvement du robinet Y dont la clef est traversée par deux demi-perforations perpendiculaires, Gt , th . Le reste du cadre est massif.

Aussitôt que la vis Vt' est passée dans le bouchon jusqu'à la saillie de t' et V' (*fig. 28*), le manomètre peut être soumis à la pression du gaz : il suffit de tourner convenablement le robinet Y , et à l'instant même l'aiguille indique cette pression. Pour être exact, il faut encore tenir compte de la capacité intérieure de la vis Vt' et de celle du tube $ilhG$. La première est bien faible, puisqu'elle est presque remplie par la tige tt' ; cependant elle existe, et produirait une diminution légère de pression, si l'on ne prenait pas le soin de la remplir d'eau comme le manomètre, et comme le tube $Ghli$. Ainsi l'instrument tout entier est plein d'eau ; le

gaz acide carbonique de la chambre ne peut plus éprouver qu'un très-léger accroissement de volume : c'est celui que le tube plat du manomètre affecte lui-même en s'ouvrant par la pression ; mais cet accroissement est, à très-peu près, compensé par la diminution que lui fait subir l'introduction de $V'v'$.

Tel est l'instrument que MM. Jaunay et Maumené recommandent pour déterminer la pression du gaz acide carbonique dans les bouteilles, et auquel ils ont donné le nom d'*aphromètre*.

Après avoir mesuré au moyen de l'aphromètre la pression intérieure dans les bouteilles, on pratique le dégorgement comme à l'ordinaire, et l'on porte la bouteille dégorgée sous le robinet R' (*fig. 27*). A ce moment, la sphère doit être remplie de gaz sous la pression trouvée dans les bouteilles, et, de plus, il faut pouvoir entretenir cette pression constamment pendant tout le travail.

Ce but peut être atteint comme il suit :

Le gaz acide carbonique, convenablement préparé et purifié, est dirigé dans un gazomètre à eau G (*fig. 27*). Ce gazomètre est formé d'une cloche de zinc ou de cuivre étamé, plongée dans l'eau d'une cuve MF de même métal, et pleine jusqu'à 5 centimètres du bord. Le gazomètre G est soutenu en équilibre par le contre-poids P'', auquel il est uni par la corde $c'c'$ et l'anneau c'' . La corde passe sur deux poulies fixées sur un support de bois S', dont la base porte aussi la cuve MF. F est un robinet pouvant servir à vider l'eau dans certains cas. La calotte supérieure du gazomètre est percée de trois trous fermés par des robinets d, d', d'' : d sert d'introduction au gaz envoyé de l'éprouvette VX ; d' est une sortie du gaz pour la pompe P' ; d'' , une rentrée du gaz chassé du garde-mousse. Les tubes fixés à ces robinets sont de caoutchouc sur une partie de leur longueur : ceci permet au gazomètre de monter et descendre à volonté dans sa cuve, suivant les entrées ou les sorties du gaz. Celui-ci subit dans le gazomètre une légère pression, dont on a la mesure par les mouvements de l'eau du petit manomètre à air libre m .

A mesure de l'accumulation du gaz acide carbonique dans le gazomètre, on doit s'occuper de l'envoyer au garde-mousse et de l'y comprimer. On peut y arriver au moyen de la pompe représentée figure 28. Cette pompe foule aisément l'acide carbonique aux pressions de 12 à 15 atmosphères, dans un condenseur de 150 à 200 litres, et cela suffit pour alimenter le garde-mousse pendant une journée de travail ou à peu près. Deux heures suffisent pour la préparation du gaz et pour remplir le condenseur aux pressions que nous venons d'indiquer.

Le condenseur est un cylindre de cuivre étamé A' (*fig. 27*), contenant un hectolitre et demi ou à peu près, et d'une épaisseur assez grande pour résister à 20 atmosphères (3 à 4 millimètres). On le met debout contre un mur, et on l'y maintient, d'abord par une planche $f'f'$ appuyée ou inclinée sur deux consoles, et ensuite par un anneau brisé de fer gg , entouré partout d'une petite corde serrée. Le gaz carbonique, foulé par

la pompe, y entre en i : la pression est marquée sur un manomètre de grande dimension M' , placé bien en évidence et sous les yeux de l'ouvrier. Enfin, le gaz comprimé se rend au garde-mousse par le robinet i' et le tube $i''r'$. Au bas de l'instrument est un robinet r'' pour vider l'eau dans le cas d'introduction par inadvertance. On tourne doucement le robinet r'' : l'eau est chassée vivement par la pression, et les choses sont en ordre.

Le tube $i''r'$ (*fig. 27*) conduit l'acide carbonique du condenseur au garde-mousse.

Le petit appareil dont le robinet r' fait partie, est le régulateur destiné à entretenir une pression constante dans le garde-mousse ; $v''v''$ est un tube en communication perpétuelle avec la sphère ; il amène le gaz dans un cylindre de caoutchouc d'un centimètre d'épaisseur, fermé par deux bases de même substance, dont l'une, fixée à une plaque de bronze supérieure, reste immobile, tandis que l'autre peut descendre et entraîner une plaque de bronze inférieure, par l'allongement du caoutchouc, sous l'influence de la pression. Le cylindre est entouré d'un ressort de fil d'acier de 4 à 5 millimètres de diamètre, à spires contigües, servant à la fois d'enveloppe, pour maintenir le caoutchouc latéralement, et de ressort, pour aider le caoutchouc à revenir sur lui-même, quand la pression diminue. Lorsque le gaz arrive par le tube, la base inférieure du cylindre de caoutchouc descend et pousse la plaque de bronze à laquelle elle est fixée. Cette plaque entraîne la tige z et la crémaillère y' , dont le pignon, c'est-à-dire la clef du robinet r' , reçoit son mouvement. On voit comment l'appareil fonctionne : à mesure du développement de la pression, la crémaillère descend et ferme peu à peu le robinet r' , par lequel arrive le gaz destiné au garde-mousse. On peut donc arrêter l'introduction du gaz aussitôt que la pression est parvenue à un degré déterminé. Lorsque cette pression diminue, le caoutchouc revient sur lui-même par sa propre élasticité, et aussi par celle de la spirale du ressort. La crémaillère remonte et fait rouvrir le robinet jusqu'au rétablissement de la pression au même degré. Ce régulateur produit ses effets avec la plus grande souplesse et ne laisse absolument rien à désirer.

Pour maintenir la plaque de bronze et augmenter l'élasticité de l'appareil, on place un ressort z semblable à ceux des voitures, sous la plaque, de manière à le faire traverser par la tige : u est une pièce fixe traversée par la tige z ; cette pièce porte un tube creux et traversé comme la pièce elle-même ; à l'extérieur, ce tube est taraudé : un écrou peut le parcourir dans toute sa longueur.

Un premier coup d'œil jeté sur la figure 27 en montre la disposition générale : on voit la bouteille dégorgée B sur un petit billot a librement placé dans un support de métal dd . Pour la faire entrer dans le cadre cc, rr , il faut abaisser le support dd : on emploie dans ce but la pédale p , qui, sous la pression du pied, fait descendre la tige f attachée à son étrier e , malgré le ressort dont cette tige est entourée. Son sommet

aplati, logé dans une boucle brisée *h*, tire cette boucle et la tige *k* fixée au plateau *dd*, malgré les ressorts *rr*. A ce moment, on engage la bouteille, et, lâchant la pédale, on permet aux ressorts *rr* d'agir avec toute leur puissance, qui est très-grande, pour remonter *dd* et serrer la bouteille contre un disque de caoutchouc au milieu de *cc* ; en même

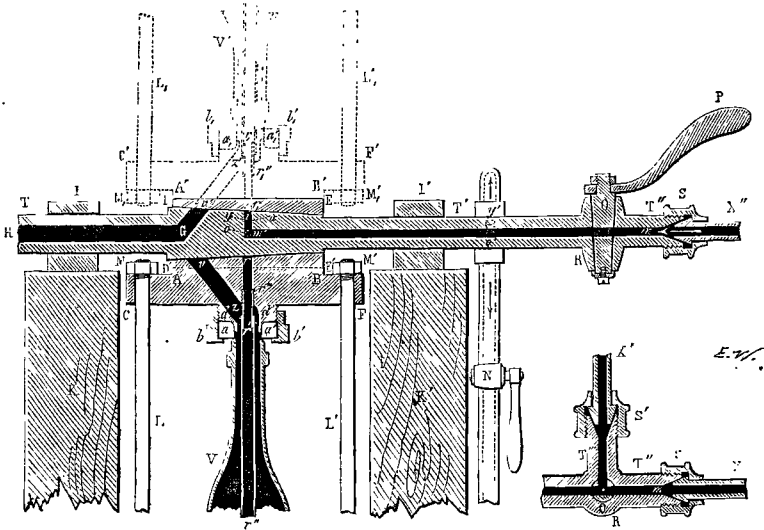


Fig. 29.

temps, le ressort *f* aide à remonter la tige inférieure à sa place. On saisit alors le plateau *cc*, et on l'élève en avant pour le faire tourner sur le boisseau *R*, qui fait partie de la plaque supérieure *cc* : on amène ainsi le cadre *cccc*, dans la position représentée par les lignes ponctuées, et la bouteille se trouve en *B'*. Pendant le demi-tour ainsi parcouru, la

bouteille s'est mise en équilibre de pression avec la sphère. On le comprendra clairement en jetant les yeux sur les figures 29 et 30, où le robinet *R* est représenté dans tous ses détails au quart de sa grandeur, dans la figure 29, et en demi-grandeur, figure 30, avec les mêmes lettres dans les deux figures. Le boisseau *R* est figuré par *ABDE* : il fait corps avec une plaque *CFcc* (fig. 27) et un bout de cylindre taraudé *dd'* : on visse sur ce taraud une virole *bb'* de bronze, destinée à maintenir la rondelle de caoutchouc *aa'*, sur laquelle est pressé le goulot

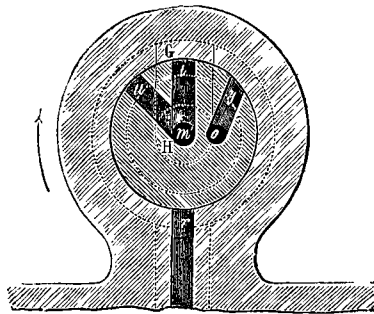


Fig. 30.

de la bouteille V. La masse métallique inférieure du boisseau CDEF est en outre percée de deux tubes : l'un, vertical, rr' , reçoit à vis un petit tube d'argent r'' , au bas duquel on attache un tube flexible $r''r'''$, assez long pour atteindre le fond de la bouteille ; l'autre, zv , trois fois plus large, est traversé par le premier entre d et d' ; il s'incline ensuite d'environ 40° à gauche et va jusqu'à la clef en v .

Cette clef du robinet est fixe. Elle est formée d'un long tube $TT'T'$, et sa partie conique de D en E présente quatre orifices : le premier, i , termine le tube mm' , servant à l'introduction du gaz acide carbonique ; le second, G, commence le tube GH, qui fait couler le vin dans la sphère : ces deux orifices sont placés tous les deux dans le plan vertical TiT' ; les deux autres sont à 45° de ce plan et du centre du robinet m' (*fig.* 30). L'un, u , donne passage au gaz acide amené par mm' , dont m' est une branche latérale dirigée en avant du plan moyen des appareils. L'autre, y , est l'entrée d'une autre branche latérale, yo , d'un deuxième tube oc , percé dans la même clef à 3 ou 4 millimètres en arrière de mm' : ce tube se termine par une deuxième branche latérale $o'y'$ (un peu à droite du point T'), et l'ouverture y' correspond à un tube $y'N$ coupé par le robinet ordinaire N. Le tube mm' présente un robinet OR entre T' et T'' : ce robinet est à trois voies : le tube T'' est lié au tube X'', qui amène directement le gaz du régulateur ou du condenseur ; le tube perpendiculaire T''' est de même adapté au tube X' communiquant avec la sphère.

Ces dispositions, un peu longues à décrire, permettent d'agir en bien moins de temps que nous en mettons à l'indiquer, et de vider convenablement une bouteille dans le garde-mousse. Voici comment les choses se passent. La bouteille, dégorgée, est prise par l'ouvrier *verseur*, qui, d'un coup de pédale, la met en place : dans cette situation, la pression sur le caoutchouc produit une fermeture parfaite ; les tubes rr' et zv sont fermés par la clef du robinet ; le vin se trouve dans un vase hermétiquement clos. Aussitôt le verseur enlève le cadre pour faire culbutter entièrement la bouteille et lui donner la position V'z'. Or, en exécutant ce demi-tour, le boisseau fait arriver d'abord l'orifice r devant u , et, sans qu'on l'arrête, le temps du passage n'est pas trop court pour permettre à l'acide carbonique, fortement comprimé dans $mm'u$ (le gaz est employé à une pression de 4 à 6 atmosphères), de se lancer dans le tube flexible $r''r'''$, et, par conséquent, d'établir en haut de la bouteille la même pression que dans la sphère : en effet, d'une part, le tube rr''' , dont l'extrémité est au fond de la bouteille, communique avec le gaz dans la situation où se trouve alors le cadre, c'est-à-dire 45° au-dessous de l'horizon, et de l'autre, le tube mm' , qui amène l'acide carbonique, est en communication avec la sphère par le tube T'''X' : ainsi l'équilibre de pression dans la bouteille et dans la sphère peut s'établir, et il ne faut pour cela qu'un instant, à cause du peu d'étendue de la chambre, même après le dégorgement. Cette précaution est d'une importance capitale : si la bouteille n'était pas mise

en pression avant son arrivée dans la position $V'z'$, le gaz s'élançerait de $m'i$ dans le tube rr' , avec moins de rapidité que celui du tube HG qui est plus large, et ce dernier gaz, obligé de traverser toute la hauteur du vin, lui imprimerait une secousse des plus fâcheuses : le vin mousserait comme il mousse par l'effet des chocs brusques et perdrait une partie de sa qualité. L'action du tube $m'u$ préserve entièrement de ce défaut, et lorsque la bouteille atteint sa position verticale $V'z'$, le vin coule immédiatement dans la sphère, avec la plus parfaite tranquillité, comme s'il ne moussait plus, et semblable d'aspect à de l'eau pure.

Aussitôt que la bouteille est vidée, le verseur pousse le cadre en arrière, et, par l'action d'un petit mécanisme, la bouteille s'arrête à 45° de la verticale, situation dans laquelle une communication est établie entre l'orifice r et la branche yo du tube latéral $yoo'y'$. Le but de cet arrêt n'est pas difficile à voir : la bouteille, en se vidant de vin, s'emplit de gaz carbonique, à la pression du garde-mousse, en moyenne 5 atmosphères, et si on l'ouvrait dans cet état, les quatre cinquièmes du gaz se répandraient dans l'air atmosphérique et causeraient bientôt des maux, non pas graves, mais gênants, pour toutes les personnes occupées au travail ; de plus, cette dispersion de gaz occasionnerait une dépense qui, sans être considérable, doit cependant être évitée. Or, nous avons un moyen bien simple d'éviter les deux inconvénients dans l'emploi du tube latéral $yoo'y'$, qui communique avec $y'N$, second tube lié au gazomètre G (*fig. 27*) ; car le gaz comprimé de la bouteille se précipite dans le tube latéral aussitôt que r se présente en y ; tout ce qui excède la pression atmosphérique passe ainsi dans le gazomètre, et ce qui reste dans la bouteille la remplit juste sans conserver la moindre force d'expansion pour le moment où l'on enlèvera le verre de son cadre. Un léger mouvement du verseur fait alors tomber le cadre entièrement et le ramène en R ; d'un coup de pédale, cet ouvrier dégage la bouteille et la passe au doseur.

Ici se montre un des grands avantages de notre méthode : la bouteille, pleine de gaz carbonique pur, est portée près du récipient à liqueur, ou tonneau de dosage, et l'on y introduit la liqueur dans le calme le plus parfait. Le doseur n'a plus rien qui l'embarrasse : le vin mousseux n'est plus là pour rejeter la liqueur en tout ou en partie, par suite du pétitement qu'elle occasionne, et le dosage se fait avec la plus grande régularité. La liqueur tombe dans du gaz carbonique ; elle en déplace un volume égal au sien, et ce gaz, en sortant, ne permet point d'accès à l'air.

Les procédés employés ordinairement pour mesurer les doses de liqueur et les introduire dans les bouteilles, ne sont pas encore très-satisfaisants. MM. Jaunay et Maumené ont proposé de les remplacer par divers moyens, dont l'un, que nous indiquerons ici, est imité de la méthode de Gay-Lussac pour les essais d'argent.

P (*fig. 31*) est une pipette de verre très-épais et très-blanc, contenant de *a* en *b* la dose voulue : par exemple, 20 centilitres. On l'adapte au tube T par une garniture G, vissée en écrou sur le nez du robinet R : cette garniture s'ouvre en deux moitiés sur la charnière *c* et se ferme en G. Pour ajuster la pipette, on l'ouvre, on place la pipette contre le cuir *m*, au fond de la cavité réservée dans le nez du robinet ; le collet de la pipette porte un anneau de caoutchouc *dd* que la garniture G vient presser en se vissant. Le tube T reçoit la liqueur d'un réservoir, et

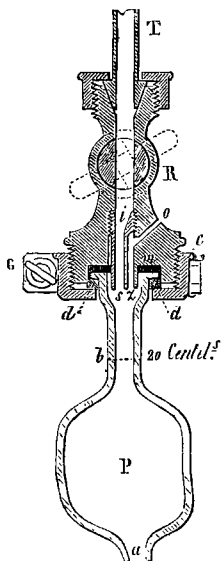


Fig. 31.

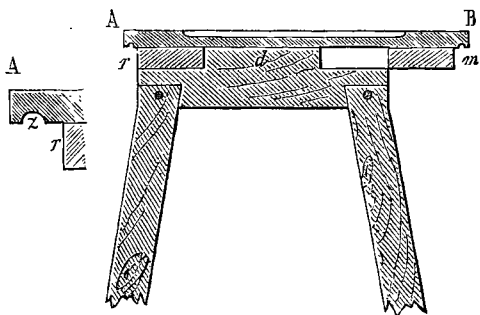


Fig. 32.

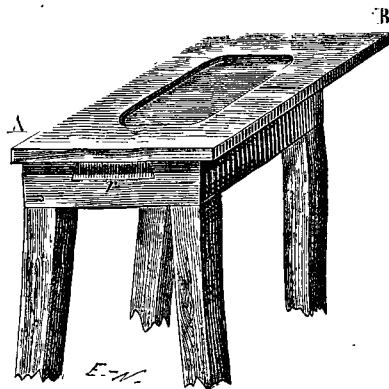


Fig. 33.

le robinet R lui ouvre ou lui ferme le passage. On en remplit la pipette en mettant sous le bec *a* une petite cuiller plate de cuivre étamé, portant à son centre une petite rondelle de caoutchouc : le liquide coule aussitôt qu'on ouvre le robinet, tombe par le petit tube *is*, et l'air s'échappe par le tube *zo*. On ferme le robinet quand la liqueur atteint le trait *b* ; si elle ne le dépasse point, on fait avancer la bouteille au moyen de la coulisse AB (*fig. 32* et *fig. 33*), et, enlevant la cuiller, on laisse tomber la liqueur qui coule aisément, pendant que l'air rentre en *oz*. Si la pipette est un peu trop pleine, on reçoit l'excès dans un vase placé contre la bouteille sur la même coulisse. On peut lever la bouteille

à la hauteur du bec, ou bien y mettre un entonnoir de verre, de fer-blanc, de cuivre étamé, etc. On peut supprimer la coulisse, etc.

Le dosage se fait beaucoup mieux avec cet instrument que par les moyens ordinaires. L'emploi d'une mesure *immobile* donne une régularité bien rare dans le travail actuel.

La bouteille, contenant sa dose de liqueur, est amenée sous le robinet r' (*fig. 28*), où on la maintient de la manière représentée, ou par une disposition analogue à celle employée sous le cadre *cccc*, ou de toute autre façon; on l'entoure alors d'une cloche ou masque de treillage métallique toujours suspendu au robinet R' , et indéfiniment mobile autour de l'axe vertical du robinet. En même temps l'ouvrier *emplisseur*, qui a commencé par ouvrir le robinet v une fois pour toutes, ouvre d'abord le robinet r'' , qui amène le gaz de la sphère et produit l'équilibre de pression nécessaire entre cette sphère et la bouteille; il tourne ensuite le robinet R' , et le vin coule aussitôt avec le calme obtenu pendant le vidage; il descend sur la liqueur, ne s'y mêle point et n'éprouve aucun trouble. La bouteille pleine, on ferme R' , on baisse la pédale, on bouche rapidement avec un bouchon provisoire, et le reste du travail s'achève ensuite comme à l'ordinaire.

La structure du robinet R' mérite un examen détaillé. *d* (*fig. 34*) représente l'extrémité du tube $t'R'''$ de la figure 28; le gaz de la sphère est amené par ce tube dans la bouteille et il y pénètre en *c*. Le robinet R' , qui livre passage au vin, doit s'ouvrir aussi près que possible de l'extrémité *b* par laquelle le vin tombe sur les parois de la bouteille. C'est pour obtenir cette condition indispensable que le robinet a reçu la forme compliquée de la figure 34. Le vin coule de la sphère par le tube vR' (*fig. 28*), et l'extrémité de ce tube près de R' est marquée de la lettre *a* sur la figure 34.

La virole creuse, où la bouteille s'engage pour s'appuyer sur l'anneau de caoutchouc *c*, porte six ailes (*fig. 35*), qui ont une destination spéciale: lorsqu'on a serré cette virole au degré convenable autour du caoutchouc, il est nécessaire de la mettre à l'abri du desserrage que produiraient les oscillations du masque dont la bouteille est entourée (*fig. 28*). Ce masque est suspendu à la virole même, et l'ouvrier tireur le fait osciller continuellement, pour le mettre en arrière d'abord et placer la bouteille, puis en avant, quand la bouteille s'emplit de gaz (et pourrait le blesser si la pression et surtout le *porte-à-faux* du verre

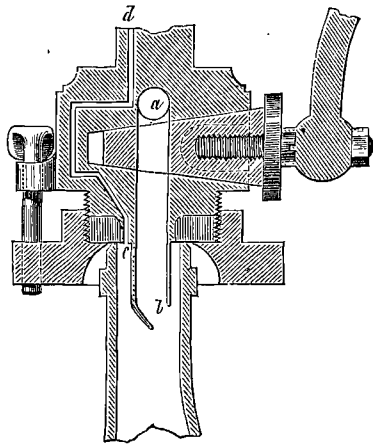


Fig. 34.

en amenaient la rupture). Ces mouvements du masque dévisseraient la virole, et, pour la maintenir, on place une goupille (*fig. 34*) dans une aile fixée au boisseau du robinet et dans une de celles que porte la virole.

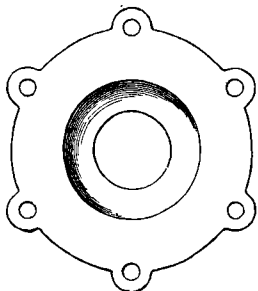


Fig. 35.

On peut voir aisément, par ces détails, combien ce nouveau mode de travail l'emporte sur l'ancien. Nous pouvons le dire en toute confiance : tous les inconvénients de ce dernier sont absolument supprimés; aucun inconvénient nouveau ne s'est révélé pendant une série de travaux déjà longue, et les avantages sont immenses. En effet :

1° Les *trop de vin* sont supprimés; tout ce que la bouteille contient, après le dégorgement, est utilisé comme vin mousseux et ne cause plus aucune perte.

2° Le transvasement du vin mousseux peut avoir lieu dans des vases quelconques : les bouteilles vidées, on peut tirer le vin en demi-bouteilles, ou même en d'autres vases de grandeur quelconque.

3° Pendant le travail, le vin n'est plus exposé au contact de l'air.

4° La liqueur est introduite dans des conditions qui permettent la plus entière propreté, la régularité la plus parfaite; toutes circonstances difficiles à obtenir avec le système actuel.

Fabrication des vins de liqueur, ou vins sucrés. — Les vins de liqueur, ou vins sucrés, se préparent en Italie, en Espagne, dans le midi de la France. Les raisins de ces contrées étant très-riches en sucre, il y a toujours une assez forte proportion de ce principe qui échappe à la fermentation, et qui reste en dissolution dans le liquide spiritueux. Plusieurs de ces vins sont des vins cuits, c'est-à-dire que, pour les obtenir, on ajoute au moût, tel qu'il sort du foulage, une certaine quantité du même moût réduit par l'évaporation au quart ou au cinquième de son volume primitif. Chez les Romains, on employait déjà ce moyen pour bonifier les vins trop acerbés et trop pauvres en sucre.

On emploie dans la préparation de ces vins des raisins très-sucrés, dans lesquels le ferment n'est pas en rapport suffisant avec la quantité de sucre; on ajoute alors au moût une portion de ce même moût concentré par évaporation. Quelquefois, pour obtenir des vins de liqueur, on arrête la fermentation par une addition d'alcool.

C'est ainsi que sont préparés les vins de liqueur d'Espagne, de Portugal, d'Italie et de Tokai, en Hongrie.

MALADIES DES VINS.

Les vins sont sujets à des maladies connues sous les noms d'*inertie*, de *pousse*, de *graisse*, d'*acide*, d'*astringence*, d'*amer* et de *fleur*.

L'*inertie* est l'arrêt de la fermentation du vin. On fait disparaître cette maladie en élevant la température du lieu où s'opère la fermentation.

La *pousse* est une seconde fermentation qui se développe tumultueusement dans le tonneau, et qui a pour effet de faire tourner les vins à l'amer. On porte remède à cette maladie en soutirant le vin dans un tonneau préalablement soufré : le gaz acide sulfureux qui remplit le tonneau, possède la propriété d'arrêter la fermentation.

Lorsque les vins deviennent *graisseux*, on y ajoute une certaine quantité de tannin.

Si les vins contiennent naturellement un excès d'acide tartrique, on peut le faire passer à l'état de bitartrate de potasse, très-peu soluble, par l'addition d'un peu de tartrate de potasse neutre ; mais lorsque les vins tournent à l'acescence, il est difficile de les guérir de cette maladie.

Quand les vins renferment un excès de tannin, ils deviennent *astringents*. On corrige ce défaut au moyen de collages successifs.

Les vins rouges, surtout ceux de Bourgogne, tournent assez souvent à l'amer lorsqu'ils vieillissent. Cette maladie disparaît quelquefois par l'addition d'un peu d'alcool, mais plus souvent encore en ajoutant dans le vin devenu amer du vin nouveau de la même qualité. Dans tous les cas, il est nécessaire, après ces additions, de laisser les vins dans un repos complet pendant plusieurs mois.

Les matières azotées contenues dans le vin éprouvent quelquefois une fermentation putride qui transforme le tartrate de potasse en carbonate ; les vins prennent alors une coloration bleue et deviennent alcalins. On remédie à cet inconvénient en ajoutant de l'acide tartrique dans le vin.

Les vins acquièrent parfois un goût particulier, désigné sous le nom de *goût de fût*. Cette saveur est due à une huile essentielle qui se produit quand les vins se recouvrent de moisissures. En ajoutant un litre d'huile d'olive dans chaque pièce de vin, on dissout et l'on amène à la surface l'huile essentielle, qui peut être enlevée alors par décantation.

Enfin, les vins se couvrent quelquefois d'une espèce de champignon blanc très-divisé, qu'on appelle *fleurs*. On pense que cette maladie résulte d'une élévation de température du liquide et qu'on peut en arrêter les effets en refroidissant les vins. Les fleurs se montrent surtout dans les tonneaux ou dans les bouteilles mal bouchées, et sont dues par conséquent à l'action de l'air sur les vins. Du reste, pour se débarrasser des fleurs, il suffit de remplir complètement le tonneau ; les fleurs viennent à la surface, et, au moyen d'un coup de genou donné au fût, on les fait disparaître : elles reparissent rarement lorsqu'on remplit les conditions d'ouillage et de bondonnage que nous avons recommandées.

Dans les années froides et pluvieuses, où le sucre ne se développe pas dans le raisin en proportion suffisante pour donner aux vins de la qualité, on ajoute au moût, au moment de la fermentation, une certaine quantité de sucre.

Dans la basse Bourgogne, on emploie ordinairement du sucre de

canne; dans les localités voisines des fabriques de glucose, c'est cette matière sucrée qu'on préfère.

M. Balard a étudié, dans ces derniers temps, une de ces altérations à la suite de laquelle on dit que le *vin est tourné*.

Le vin avait éprouvé une altération profonde : il était trouble; la couleur avait été altérée; elle était passée du rouge vif au rouge jaunâtre. Le bouquet avait disparu; la saveur était un peu amère; en un mot, il était tourné.

L'altération que ce vin avait subie, paraissait due à un ferment spécial organisé, analogue au ferment lactique, sinon identique avec lui.

Le ferment spécial, qui n'a pas seulement été observé dans le vin primitivement soumis à l'examen de M. Balard, mais dans beaucoup d'autres qui avaient subi la même altération, se présente sous la forme de petits filaments droits, d'une longueur égale environ au diamètre d'un grain de levûre; leur diamètre propre est environ dix fois plus petit. Quand ils sont en masse et suspendus dans un liquide exposé au soleil, ils se distinguent, par leur apparence nacréée, des globules de levûre ordinaire qui, dans les mêmes circonstances, présentent un aspect terne.

Quelle est la nature spéciale de ce ferment? Est-ce réellement celui qui, d'après M. Pasteur, coïncide avec toutes les fermentations lactiques? Pour essayer de le savoir, on a exécuté, d'une part, quelques expériences avec ce ferment lui-même, et l'on a, d'autre part, examiné analytiquement les vins altérés.

Une petite quantité de ces filaments, recueillis sur un filtre et mis avec de l'eau de levûre, du sucre et de la craie, a manifesté au bout de deux jours les phénomènes d'une fermentation lactique qui est du reste passée rapidement à l'état de fermentation butyrique. On a pu, dans cette circonstance, vérifier l'exactitude des observations de M. Pasteur sur la coïncidence qui existe entre l'apparition des vibrions qu'il a décrits et la production de l'acide butyrique. Dès qu'on a aperçu quelques individus de cette espèce de vibrions se mouvant dans le champ du microscope, la présence de l'acide butyrique est devenue manifeste. Ces êtres, par la rapidité avec laquelle ils meurent sur les bords de la goutte où l'oxygène est abondant et vivent au centre même où l'atmosphère réductrice se maintient quelque temps, montrent bien que les conditions de leur existence sont inverses de celles de beaucoup d'autres espèces d'infusoires.

Dans une autre expérience où le ferment a été mis avec du sucre et de la craie, mais sans eau de levûre, la fermentation est restée presque exclusivement lactique, et ce dernier acide a pu être sans difficulté manifesté dans le produit.

On a exécuté sur le vin altéré quelques expériences qui ont pu, fort heureusement, devenir comparatives et être faites aussi avec du vin de la même nature, mais non altéré. Une cuvée de ce vin avait été transvasée en partie dans des futailles de 250 litres et en partie dans un grand

tonneau (foudre) de 15 000 litres de capacité. Or, le premier vin s'était conservé sans altération, tandis que le second était tout à fait tourné, circonstance qui permet d'attribuer à la température, maintenue longtemps élevée dans le vin enfermé dans des tonneaux d'un grand volume, une influence sur l'altération. L'examen comparatif de ces deux vins pouvait donc éclairer sur les résultats de la fermentation anormale subie par celui qui avait été altéré.

Indépendamment de la différence des propriétés physiques sur lesquelles nous ne reviendrons pas, l'analyse chimique a permis d'en constater d'autres non moins saillantes : ainsi, tandis que le vin non altéré ne contenait pas d'acide acétique, semblable ainsi aux vins ordinaires qui n'en renferment jamais, celui des grandes futailles bien remplies d'où se dégagait encore de l'acide carbonique, et qui ne pouvait dès lors être suspecté d'avoir éprouvé les phénomènes de l'acétification ordinaire, en contenait des quantités sensibles, environ 4^{es},5 par litre.

Il restait dans les deux vins du glucose dont on a essayé de déterminer les proportions en dosant le cuivre du précipité formé par l'ébullition de ces vins avec la liqueur tartro-cuivrique. Dix centimètres cubes de vin non altéré ont fourni 0^{es},007 de cuivre; ce qui correspond, en attribuant au glucose la totalité de la réduction exercée par le vin, à 5^{es},8 de ce corps par litre. Dix centimètres cubes de vin altéré n'ont réduit que 0^{es},004 de cuivre, ce qui indique seulement 3^{es},3 de glucose par litre.

La richesse de ces deux vins en alcool était sensiblement la même : ils contenaient, le premier 10^{es},9, et le second 10^{es},7 d'alcool pour 100 ; ce qui, par suite de l'incertitude qui accompagne toujours ces sortes d'appréciations, équivaut à l'égalité de titre alcoolique.

On a recherché aussi dans le vin altéré la présence de l'acide lactique, et l'on est parvenu à l'extraire et à le caractériser par la forme cristalline de son sel de zinc. L'emploi des mêmes procédés en ayant aussi montré l'existence dans le vin non altéré, on ne pouvait savoir si la fermentation spéciale éprouvée par le vin altéré était une fermentation lactique que par des dosages comparatifs, dont l'étude plus délicate reste à faire. On a retiré aussi de l'acide lactique de plusieurs vins du Midi des années précédentes qui n'avaient jamais été réputés altérés. On en a retiré aussi, quoique en quantités beaucoup plus faibles, du vin de Mâcon.

Il semblerait, d'après ces premiers essais, que la présence de l'acide lactique dans les vins serait fréquente et peut-être normale, circonstance qui a lieu d'étonner, quand on se rappelle comment les expériences de M. Pasteur ont parfaitement établi, contrairement à l'opinion reçue, qu'il ne s'en produit pas de traces dans la fermentation alcoolique opérée avec la levûre et le sucre. C'est ce qui a été du reste vérifié par une recherche directe, et, d'après le désir de M. Pasteur lui-même, sur le résultat alcoolique d'une fermentation de ce genre qui lui restait de ses anciens essais ; il n'en a pas été trouvé la plus petite proportion. Dans

le cas où des expériences ultérieures confirmeraient la présence constante de l'acide lactique dans les vins, il resterait à déterminer s'il est le résultat de la fermentation alcoolique du liquide spécial qui les fournit, ou bien s'il ne préexisterait pas dans le moût lui-même.

On sait que les fermentations lactiques éprouvent le plus souvent des déviations dans leurs allures, et qu'en devenant butyriques, elles dégagent de l'hydrogène. On a essayé de constater ce caractère dans le vin examiné; mais le mouvement de fermentation que la chaleur de l'étuve a manifesté dans le vin altéré, n'a dégagé que de l'acide carbonique; il n'était probablement qu'une recrudescence de la fermentation alcoolique ordinaire. Du vin non altéré qui l'a subie, n'a produit aussi que des globules de levûre sans indice de ferment spécial. Du reste, l'acide acétique, extrait par la distillation du vin altéré, ne contenait pas d'acide butyrique.

Il est permis de supposer que l'espèce d'altération qui vient d'être signalée, n'est pas nouvelle, et c'est peut-être à elle qu'il faut attribuer l'acidité qui, pendant l'été, se manifeste spontanément dans certains vins sans que l'accès de l'air semble en avoir été la cause.

COMPOSITION DES VINS.

On peut dire qu'en moyenne, le vin est un liquide composé en poids de 8 à 10 parties d'alcool, de 85 à 90 parties d'eau, de 2 à 5 parties d'un résidu formé de matière colorante et extractive, de tartre et autres sels à base d'alumine, de chaux, etc.; de ferment, et quelquefois de sucre qui n'a pas été détruit par la fermentation.

L'alcool est le principe essentiel du vin; sa proportion varie, en général, de 5 à 17 centièmes en volumes, suivant le climat, le sol, la culture, et surtout la température au moment de la maturité du raisin.

Les vins du Midi sont plus spiritueux que ceux du Nord, et dans la même localité ils diffèrent d'une année à l'autre.

Nous donnons un tableau tiré principalement des analyses de Gay-Lussac, et qui représente la quantité d'alcool en volumes contenue dans les principaux vins.

Tableau de la quantité d'alcool contenue dans quelques vins et boissons spiritueuses.

Vins.	Alcool p.100.	Vins.	Alcool p. 100.
Bagnols	17,0	Madère très-vieux	16,0
Grenache	16,0	Chypre	15,1
Jurançon blanc	15,2	Vins de poids du Midi	3,0
Jurançon rouge	13,7	Vins communs du Midi	9,8
Saint-Georges	15,0	Vauvert	13,3
Malaga	15,1	Frontignan	11,8

ANALYSE DES VINS.

455

Vins.	Alcool p. 100.	Vins.	Alcool p. 100.
Ermitage rouge	11,3	Vins du Cher	8,7
Côte-Rôtie	11,3	Angers (coteaux)	12,9
Sauternes blanc	15,0	Saumur	9,9
Bomme blanc	12,2	Vins de l'Ouest	10,0
Saint-Pierre-du-Mont	11,3	Vins blancs de la Vendée	8,8
Barzac blanc, 1 ^{er} cru	14,7	Wachenheim (Rhin)	11,9
Barzac blanc, 2 ^e cru	12,6	Forst	11,5
Barzac blanc, 3 ^e cru	12,1	Scherwiller (Bas-Rhin)	11,0
Poudensac blanc, 1 ^{er} cru	13,7	Westhoffen	10,0
Poudensac blanc, 2 ^e cru	13,0	Molsheim	9,2
Poudensac blanc, 3 ^e cru	12,1	Rosheim	8,6
Château-Lafitte	8,7	Barr	6,9
Château-Margaux	8,7	Ergersheim	6,0
Château-Latour	9,7	Châtillon, près de Paris	7,5
Château-Haut-Brion	9,0	Verrières, à quatre lieues de Paris	6,2
Château-Destournel	9,0	Vin au détail à Paris	8,8
Branne-Mouton	9,0	Vin de la Société œnophile	9,3
Léoville	9,1	Id. en bouteilles	10,5
Grand-Larose-Kirwan	9,8	Vins des lies pressées, Paris	7,6
Cantenac	9,2	Cidre le plus spiritueux	9,1
Giscours	9,1	Cidre le moins spiritueux	4,8
Lalagune	9,3	Poiré	6,7
Therme-Cantenac	9,1	Ale de Burton	8,2
Tronquoy-Lalande	9,9	Ale d'Edimbourg	5,7
Saint-Estèphe	9,7	Porter de Londres	3,9
Phelan	9,2	Bière vieille de Strasbourg	3,9
Tokai	9,1	Bière nouvelle	3,0
Bons vins de Bourgogne (Volnay)	11,0	Bière rouge de Lille	2,9
Champagne	11,6	Bière blanche de Lille	2,9
Mâcon	10,0	Bière de Paris	1,9

ANALYSE DES VINS.

Personne n'ignore que les vins sont malheureusement soumis à des falsifications fréquentes. On déguise souvent leur verdeur en saturant le bitartrate de potasse qu'ils contiennent, par les carbonates de chaux, de soude ou de potasse.

Autrefois on les adoucissait, dit-on, avec de la litharge; cette falsification dangereuse se constatait avec facilité en brûlant le vin avec du nitre et en reprenant le résidu par l'acide azotique, qui dissolvait l'oxyde de plomb.

Le sous-acétate de plomb peut, dans quelques cas assez rares, servir à déceler des colorations artificielles. Un vin naturel précipite par ce réactif en gris verdâtre; quand le vin est coloré par du bois de Campêche, il précipite en bleuâtre, et en bleu indigo quand il a été coloré par du bois de Brésil.

Il est souvent utile de soumettre un vin à l'analyse. Il faut, dans ce cas, déterminer non-seulement la qualité du vin, mais encore sa richesse alcoolique.

La première question ne peut se résoudre que par la dégustation, la seconde est au contraire toute chimique.

On ne peut déterminer la richesse alcoolique d'un vin en prenant sa densité, puisque le vin est un mélange d'eau et d'alcool qui tient en dissolution différentes substances solubles. Il faut nécessairement extraire l'alcool par distillation. On introduit dans un petit appareil distillatoire de cuivre (*fig. 36*), ou simplement dans une cornue de verre, un volume bien connu de vin, soit 90 centimètres cubes. On adapte à la

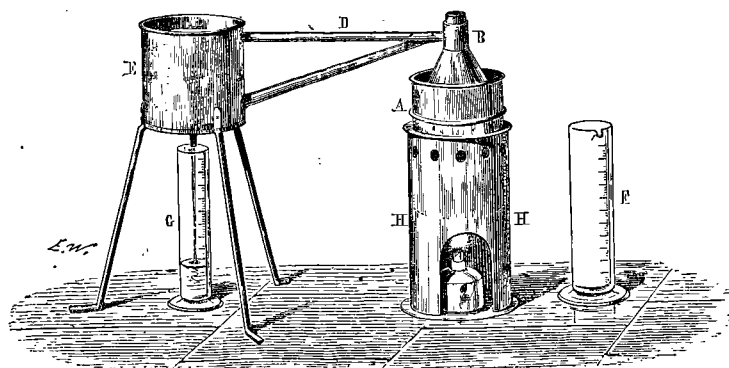


Fig. 36.

cornue un tube réfrigérant ou un ballon qu'on a soin de tenir plongé dans de l'eau froide; on soumet le liquide à une chaleur ménagée, et lorsqu'on juge que la liqueur distillée est égale au tiers à peu près du volume du vin soumis à l'expérience, on arrête la distillation; on ajoute à l'alcool une quantité d'eau telle que le mélange occupe exactement le même volume que le vin, c'est-à-dire 90 centimètres cubes.

Parmi les appareils distillatoires qui ont été imaginés pour ces essais, nous croyons devoir mentionner spécialement le petit alambic (*fig. 36*) qui a été imaginé par Descroizilles, et que Gay-Lussac et plus récemment MM. Duval et Salleron ont perfectionné.

Cet appareil se compose d'une petite cucurbitte de cuivre A, surmontée d'un petit chapiteau B portant à sa partie supérieure et latérale une ouverture qui est en communication avec l'extrémité d'un tube D, contourné en spirale et placé dans un réfrigérant de cuivre E.

A cet alambic sont jointes deux cloches à pied graduées. La plus grande, F, porte 300 divisions qui représentent 150 millimètres. La seconde, G, est également divisée en millimètres et porte 180 divisions, dont 100 représentent 50 millimètres.

Lorsqu'on veut se servir de cet alambic, on commence par verser du

vin dans la grande éprouvette jusqu'à la division 300. On l'introduit dans l'alambic, puis on adapte à celui-ci le réfrigérant, et l'on place l'alambic dans un cylindre ou manchon de tôle III échancré, faisant l'office de fourneau : le tout est chauffé par une lampe à esprit-de-vin.

On place la petite éprouvette au-dessous du réfrigérant pour recueillir le produit alcoolique. On a soin, pendant la distillation, de tenir de l'eau froide dans le réfrigérant et d'humecter continuellement la toile dont on entoure le tuyau du chapiteau. On arrête la distillation lorsqu'on a recueilli dans l'éprouvette précisément le tiers du vin employé, c'est-à-dire lorsque le liquide s'élève à la division 100. On détermine alors la richesse alcoolique de ce produit au moyen de l'alcoomètre centésimal de Gay-Lussac, et en divisant par 3 le nombre qui la représente, on a celle du vin employé.

L'alcoomètre centésimal (*fig. 37*), qui sert à mesurer le degré de concentration de l'alcool, ayant été gradué à 45°, c'est à cette température que le vin et le liquide distillé, mêlé avec de l'eau, doivent être mesurés ; sinon, il faudrait tenir compte de la température et chercher dans les tables quelles sont les corrections à effectuer. L'alcoomètre, plongé dans le liquide, fait connaître directement la richesse alcoolique du vin en expression de volumes. S'il marque, par exemple, 40°, cela veut dire qu'il y a dans 100 litres de vin essayé 40 litres d'alcool absolu. Lorsque les vins ou les autres liquides spiritueux que l'on soumet à la distillation sont très-pauvres en alcool, il vaut mieux ne pas étendre d'eau le produit de leur distillation et en prendre immédiatement le degré alcoométrique. Ainsi, en supposant, comme dans l'exemple précédent, qu'on ait opéré sur 90 centimètres cubes de vin et retiré par la distillation 30 centimètres cubes de liquide ; si ce liquide marque 24° à l'alcoomètre, c'est que le vin contient $\frac{24}{3} = 8$ pour 100 de son

volume d'alcool absolu ; car il est évident que le nombre 24 est trois fois trop fort, le volume du liquide distillé étant trois fois moins grand que celui du vin.

L'opération qui consiste à déterminer la richesse alcoolique d'un vin, telle que nous venons de l'indiquer, n'exige pas plus de vingt-cinq à trente minutes : elle comporte un degré d'exactitude suffisant. Lorsqu'un liquide est riche en alcool, il faut en enlever plus d'un tiers par la distillation pour être certain qu'il ne restera pas d'alcool dans le résidu. On peut, lorsque ce cas se présente, étendre le liquide à essayer d'une quantité connue d'eau dont on tient compte.

Quand une liqueur alcoolique n'est mêlée ni avec du sucre ni avec aucune autre matière qui en altère le degré alcoométrique, il suffit d'y plonger l'alcoomètre centésimal pour connaître combien elle renferme d'alcool ; mais quand une liqueur laisse un résidu par l'évaporation, la

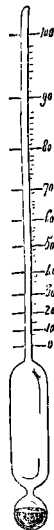


Fig. 37.

mesure de son degré alcoométrique, déterminée directement, est toujours fautive. Il faut alors de toute nécessité soumettre une telle liqueur à la distillation ou recourir à un autre mode d'essai.

On emploie depuis quelque temps, pour analyser les vins, un instrument appelé *ébullioscope*, qui indique en quelques minutes les quantités d'alcool contenues dans un vin ou dans tout autre liquide spiritueux.

L'ébullioscope est fondé sur ce fait, que la température de l'ébullition d'un liquide spiritueux n'est que peu changée par une quantité de matière soluble qui altère assez la densité de ce liquide pour que les aréomètres ne puissent plus servir directement à en faire connaître la richesse.

Cet instrument n'est autre chose qu'un thermomètre à mercure, dont les divisions diminuent de longueur, depuis la température de 100° jusqu'à celle de 85°.

Pour tracer l'échelle, on prépare des mélanges d'eau et d'alcool dans le rapport de 95 à 5, de 90 à 10, et ainsi de suite jusqu'au rapport de 40 à 60. On marque 0 sur l'échelle pour le point correspondant à l'ébullition de l'eau pure, 5 pour le point correspondant au mélange contenant 5 parties d'alcool, et ainsi successivement.

Comme l'ébullition varie avec la pression, on doit régler l'instrument avant de faire l'expérience. Aussi l'échelle de l'appareil est mobile, et disposée, par le moyen d'une vis de rappel, de manière que le zéro corresponde à l'extrémité de la colonne de mercure pour l'ébullition de l'eau sous la pression atmosphérique, au moment de l'expérience : on se dispense ainsi des tables de correction.

Quand le vin entre en ébullition, le thermomètre reste stationnaire pendant environ une minute ; c'est à cet instant qu'il faut lire le degré thermométrique : si le thermomètre marque 12°, c'est qu'il y a 42 pour 100 d'alcool absolu dans le vin soumis à l'essai.

On trouve depuis quelque temps, dans le commerce, deux espèces d'ébullioscopes : l'ébullioscope à cadran de M. Brossard-Vidal, et celui à tige droite de M. Conaty. M. Lerebours a apporté dans la confection de ce dernier instrument des perfectionnements qui en ont rendu l'usage très-commode, sans nuire à l'exactitude des résultats.

L'ébullioscope à cadran de M. Brossard-Vidal est disposé de la manière suivante. Après avoir mis du vin dans la petite chaudière cylindrique V (*fig. 38*) jusqu'au niveau *n* (qui peut varier de quelques millimètres), on introduit au milieu du vin un gros thermomètre T plein de mercure jusqu'en *a* et ouvert en *x* ; on place ensuite sur les bords de la chaudière un cercle divisé CD, qui est maintenu par la vis de pression *z*. Au centre du cercle est une aiguille toute semblable à celle des baromètres à cadran ; elle est fixée sur un axe qui traverse le cercle, et porte, en arrière, une poulie à double gorge, dans laquelle passe un fil aux deux extrémités duquel sont deux poids : l'un, de verre, plein de mercure, flotte à la surface du même métal dans le thermomètre *a* ; l'autre, de fer, *f*, tombe librement à l'extérieur.

On voit comment fonctionne cet appareil : le vin, dont la température d'ébullition varie suivant la proportion d'alcool qu'il renferme, produit une plus ou moins grande dilatation du mercure contenu dans le thermomètre, et fait marcher l'aiguille d'une quantité correspondante.

L'ébullioscope de M. Conaty consiste en une petite chaudière de cuivre rouge C (fig. 39), de 50 à 60 centimètres cubes de capacité, portée au centre du couvercle d'un petit fourneau de tôle T : on emplit presque entièrement la chaudière avec le vin à essayer, puis on le chauffe au moyen de la lampe à alcool qu'on allume après avoir couvert le vin d'une plaque ronde p, au milieu de laquelle est fixé un thermomètre d'une graduation spéciale. Au lieu des degrés ordinaires, on a marqué

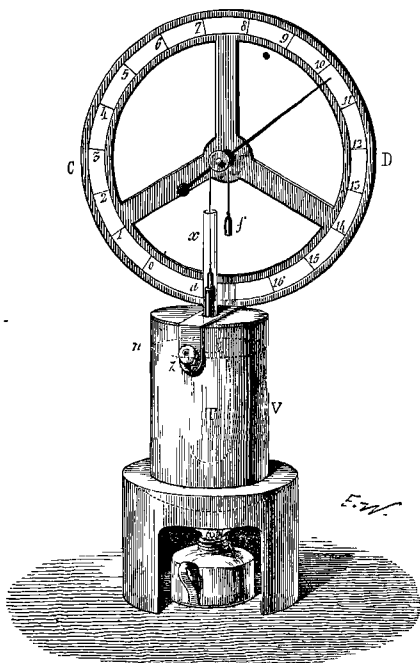


Fig. 38.

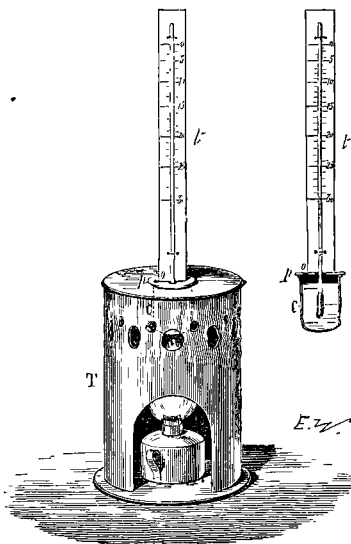


Fig. 39.

d'avance sur la plaque de cet instrument les hauteurs auxquelles parvient le mercure, suivant la richesse du vin. Par exemple, un vin qui ne contiendrait que 5 centièmes de son volume d'alcool, ferait monter le mercure au cinquième trait ; s'il renferme 12 centièmes d'alcool, il fait monter le mercure jusqu'au douzième trait seulement, et ainsi de suite. Il faut observer attentivement le degré marqué dès le commencement de l'ébullition, parce qu'au bout de quelques instants, le vin renferme moins d'alcool et indique une moindre force. Les vapeurs s'échappent par une ouverture o derrière le thermomètre.

Des expériences comparatives, faites par plusieurs chimistes, ont démontré que les modes d'analyse que nous venons d'indiquer, donnent des nombres qui se confondent pour ainsi dire.

En 1830, M. Tabarié avait fait connaître un instrument qu'il appelait *œnomètre*, destiné à déterminer la quantité d'alcool contenue dans le vin et dans tout autre liquide spiritueux.

M. Tabarié soumettait le vin à l'ébullition dans un vase découvert, et laissait perdre l'alcool dans l'atmosphère. Il en appréciait la quantité par la différence de densité entre le vin et le résidu de la distillation, après avoir remplacé exactement par de l'eau le volume du liquide évaporé.

Le procédé de M. Tabarié, par son extrême simplicité, mériterait un examen nouveau et approfondi; car, s'il donnait des résultats suffisamment exacts, il serait préférable, sous certains rapports, aux procédés que nous avons indiqués précédemment.

USAGES DES RÉSIDUS DE LA FABRICATION DU VIN ET DE LA VIGNE. — Les feuilles provenant des vignes servent à la nourriture des bestiaux, particulièrement à celle des chèvres. Les sarments s'emploient comme combustibles; ils donnent des cendres très-riches en sels de potasse, et que l'on répand sur le sol afin de lui rendre les bases alcalines qui lui ont été enlevées par les végétaux.

Les *lies*, ou dépôts qui se forment dans les diverses phases de la vinification, peuvent être traitées par l'eau bouillante qui leur enlève du bitartrate de potasse, ou bien être soumises à l'incinération afin d'en obtenir du carbonate de potasse, dit *cendres gravelées*. Le résidu de la lixiviation est employé comme engrais.

Quant aux lies qui se déposent à la suite des collages, elles servent directement d'engrais.

Les marcs, soumis à la distillation, donnent de l'alcool, et sont, dans certaines localités, distribués ensuite aux animaux, surtout aux moutons.

Dans le Midi, on les fait servir à la préparation du verdet (acétate de cuivre).

SOUFRAGE DES VINS.

Le *soufrage* ou *mutage* est une opération qui se pratique en grand pour la conservation des liquides sucrés ou vineux, tels que le vin, le moût de raisin, les sucres de pommes, de poires, de coings. Elle consiste à les imprégner de gaz acide sulfureux qu'on obtient par la combustion de *mèches soufrées*. Celles-ci ne sont autre chose que des bandes de grosse toile ou de coton, que l'on plonge à plusieurs reprises dans du soufre fondu, auquel on ajoute, dans certains pays, des poudres aromatiques.

La manière ordinaire de procéder au mutage consiste à faire brûler dans des barriques trois ou quatre mèches soufrées, à y introduire le moût dans la proportion du tiers de la capacité des tonneaux, à les boucher et à les tenir agités pendant une heure et demie à deux heures; à retirer, à l'aide d'un soufflet, l'air vicié des barriques, à y introduire de l'air frais, à y faire brûler trois ou quatre mèches nouvelles, à boucher

et renouveler l'agitation comme auparavant. On répète cette opération plus ou moins de fois, selon le degré de soufrage que l'on veut donner au vin. On consomme ordinairement 35 mèches soufrées, et quelquefois 70, par chaque barrique de 3 hectolitres et demi.

Les mèches s'accrochent à une tige de fer (*fig. 40*) passée au centre d'un bouchon de bois assez large pour remplir la bonbonnière. C'est là ce qu'on appelle un *méchoir*. Comme les débris des mèches tombent dans le tonneau, il y aurait avantage à adopter le méchoir imaginé par M. Maumené (*fig. 41*). C'est un dé de terre C, percé de trous *a*, suspendu à la bonde B par trois fils de fer attachés sous la bague du dé et sous le fond *m*. On fait tomber le morceau de mèche *b* dans l'intérieur du dé ; on y met le feu et l'on descend l'instrument dans le tonneau : le soufre brûle ; l'acide sulfureux passe par les trous, et les débris de la toile restent dans le dé.

Le soufre, pour brûler, absorbe l'oxygène de l'air du tonneau, et se change en gaz acide sulfureux, qui est en grande partie retenu par les surfaces humides du bois ; ce gaz se dissout ensuite dans le liquide, lui enlève tout l'oxygène

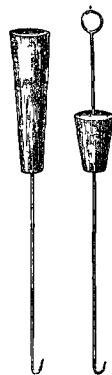


Fig. 40.

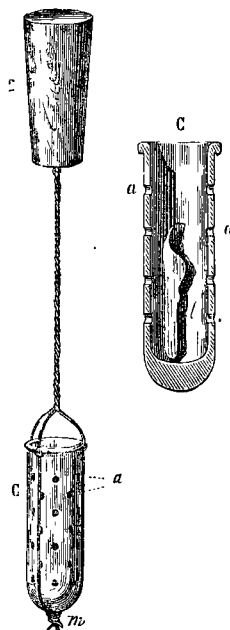


Fig. 41.

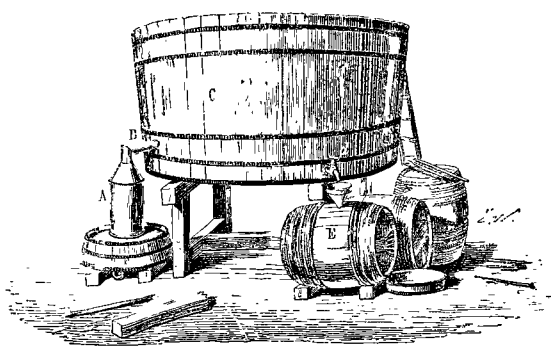


Fig. 42.

qu'il avait pris à l'air, et empêche par sa présence l'acétification de l'alcool. On doit donc toujours trouver de l'acide sulfurique dans les liquides qui ont subi l'opération du soufrage.

Lorsqu'on la pratique en grand, on fait brûler le soufre dans le petit fourneau de tôle A (*fig. 42*), imaginé par l'abbé Rozier. Le gaz sulfureux passe par le tuyau B pour se rendre dans la cuve C, où arrive

incessamment le moût ou le vin ; celui-ci tombe par le robinet *d* dans des pièces E, qu'on a soin de soufrer d'avance.

A Marseillan (Hérault), en Espagne, on soufre fortement, au moyen de l'appareil précédent, du moût collé de raisins blancs. Ce liquide, qu'on appelle *muet*, se conserve plusieurs années sans fermenter : il a une saveur douceâtre, une forte odeur de soufre. On l'ajoute aux vins que l'on veut garantir de l'acescence ; on en met deux ou trois bouteilles par tonneau.

La pratique du soufrage des vins était déjà connue du temps de Caton, qui employait les mèches soufrées, ainsi qu'il vient d'être dit (1).

PIQUETTE.

La piquette se prépare en introduisant du marc de raisin dans des tonneaux que l'on achève de remplir avec de l'eau. Cette boisson peut être consommée huit ou dix jours après sa fabrication ; chaque litre de piquette, soutiré par la cannelle, est immédiatement remplacé par un même volume d'eau. Il en résulte que la piquette s'affaiblit de jour en jour en acquérant de l'acescence et finit par ne plus être potable.

CIDRE ET POIRÉ.

Ces boissons proviennent des sucres de pommes ou de poires fermentés.

On produit annuellement dans les départements des anciennes provinces de Normandie et de Picardie 4 millions d'hectolitres de cidre de pommes et 867 000 hectolitres de poiré. (M. PAYEN.)

Les pommes destinées à la préparation du cidre peuvent être classées en trois groupes : les pommes à cidre précoces, qui mûrissent au commencement d'août en Normandie ; les pommes à cidre de deuxième saison, qui mûrissent vers la fin de septembre ; enfin, les pommes de la troisième saison, qui mûrissent à la fin d'octobre.

Les meilleures pommes à cidre sont amères et désagréables. On les récolte en octobre et en novembre ; elles ne sont employées dans la préparation du cidre qu'après un mois de récolte : ce temps paraît nécessaire pour achever la maturation des pommes ; car, pour faire de bon cidre, il faut employer les pommes bien mûres.

On ne doit pas attendre cependant que les pommes blettissent, car leur composition change, et elles perdent beaucoup de matière sucrée. Ce fait ressort clairement du tableau suivant, où se trouve indiquée la composition des pommes vertes, des pommes mûres et des pommes blettes :

(1) Les détails que nous venons de donner, sont extraits presque textuellement du traité de chimie industrielle publié par M. Girardin. Nous faisons des emprunts bien fréquents à cet excellent ouvrage, que nous ne saurions trop recommander à tous les industriels qui veulent perfectionner leur fabrication. (*Leçons élémentaires de chimie appliquée aux arts*, 4^e édition, 2 vol. in-8°. Paris, Victor Masson et fils.)

	POMMES.		
	Vertes.	Mûres.	Blettes.
Eau	85,50	83,20	63,55
Matière sucrée.....	4,90	14,00	7,95
Tissu végétal.....	5,00	3,00	2,06
Gomme.....	4,01	2,11	2,00
Albumine.....	0,10	0,50	0,60
Acides malique, pectique, gallique, tannique; chaux; malates alcalins; huiles grasses et volatiles; chloro- phyllé et matières azotées insolubles.....	0,49	0,19	»
	100,00	100,00	76,10

Les pommes, placées dans une auge de pierre, sont écrasées et réduites ainsi en une espèce de pâte, au moyen de cylindres cannelés ou d'une roue de bois.

L'écrasement des pommes pour en obtenir le jus, opération connue sous le nom de *pilage*, est pratiqué presque partout dans une auge circulaire de 18 à 20 mètres de tour, de granit, de bois ou de pierre de taille (*fig. 43*), ayant une profondeur de 32 centimètres, à bords évasés, et dans laquelle tourne une meule verticale de granit, de bois ou de

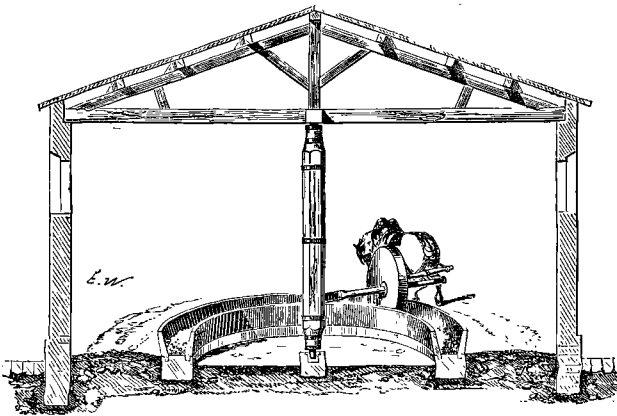


Fig. 43.

ierre calcaire dure, de 1^m,62 de diamètre sur 16 centimètres d'épaisseur. Cette meule est mise en mouvement par un cheval. Les tours de bois sont préférables, parce qu'ils n'écrasent pas autant les pepins que les autres. Ces pepins communiquent au moût un principe amer, une huile d'un goût fort peu agréable, et du mucilage qui tend sans cesse à se décolorer.

Le moulin à noix de Leblanc, le plus généralement employé en France pour l'écrasement des pommes, est essentiellement formé de deux espèces de noix de fonte *o, o* (*fig. 44*), dont les dents, engrenant les unes dans les autres, saisissent les pommes et les écrasent. Ces noix

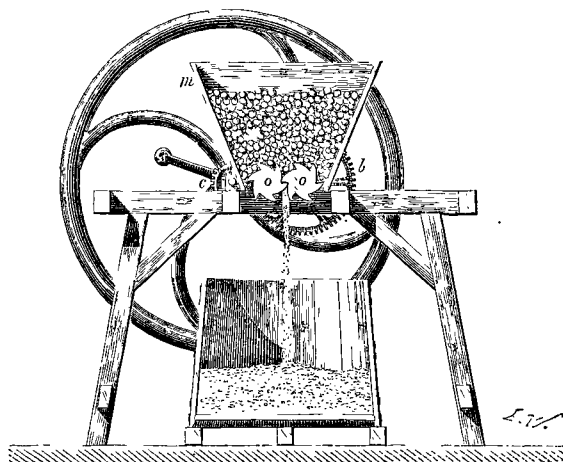


Fig. 44.

ont six dents de 5 centimètres de haut; l'une d'elles est entraînée par l'autre qui est montée sur le même axe qu'une grande roue dentée *b* de 75 centimètres de diamètre. Cette roue reçoit le mouvement d'un pignon *c* de 24 centimètres, porté sur l'axe d'un volant que l'on fait tourner au moyen d'une manivelle. Le

tout est monté sur un fort bâti, et les noix sont couvertes d'une trémie *m*. Un seul homme suffit pour faire marcher ce moulin, qui broie 10 hectolitres de pommes à l'heure.

Les fruits étant écrasés et les morceaux réduits à la grosseur d'une noisette, il est avantageux de les laisser macérer dans des cuiviers pendant douz à quinze heures, pour que la pulpe prenne une couleur rougeâtre qui se communique au jus, et que celui-ci s'écoule plus facilement.

On les soumet ensuite au pressurage, dont les moyens varient suivant les localités. Un seul pressurage est toujours insuffisant; on est obligé d'en faire un second, en ajoutant au marc une certaine quantité d'eau.

La presse dont on fait généralement usage en Normandie, est un gros et énorme pressoir à vis et à levier qui coûte fort cher à établir, est sujet à des réparations fréquentes, très-encombrant, et presse mal, puisqu'un hectolitre de pommes ne fournit, en moyenne, que 30 à 35 litres de jus, au lieu de 75 à 80 qu'on pourrait obtenir avec une presse hydraulique. Celle-ci commence à être adoptée dans les grands établissements de basse Normandie; mais, comme elle est très-coûteuse, on peut lui substituer la presse horizontale de Révillon, dont les pays vignobles tirent un si bon parti.

Le pressoir dont il s'agit, représenté en coupe verticale dans le sens de sa longueur dans la figure 45, consiste dans un fort bâti de bois de charpente AA, renfermant un coffre à double fond et fermé aux deux bouts par deux plateaux, F, F, qu'on rapproche ou qu'on éloigne l'un

de l'autre au moyen de deux vis de pression et de rappel traversant chacune un écrou BB, fixé solidement à chaque tête du pressoir. Toute l'étendue des parois intérieures du coffre I est revêtue de linteaux espacés seulement de la quantité nécessaire pour permettre au liquide, que la pression fait jaillir de la pulpe déposée entre les plateaux, de passer et de couler librement dans le réservoir inférieur GG destiné à le recevoir.

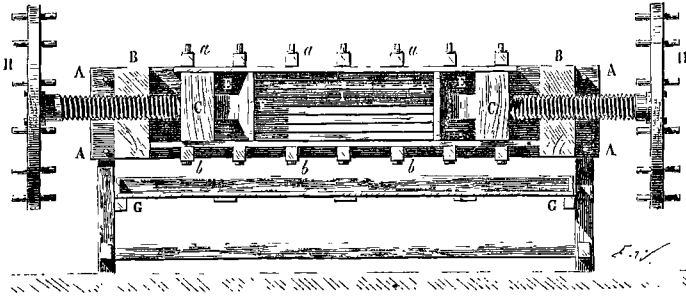


Fig. 45.

Le cidre de première pression est ce qu'on appelle le *gros cidre*. Le marc, broyé avec les deux tiers de son poids d'eau, est soumis une seconde fois à la presse, puis une troisième fois après avoir reçu son tiers d'eau. Le moût de ces deux pressions forme le *petit cidre*, qui est très-faible, ne peut se garder, et sert de boisson aux ouvriers des fermes. En mêlant les produits des trois brassées, il en résulte un fort bon cidre moyen. 100 kilogrammes de pommes donnent environ 68 kilogrammes de jus moyen, ou, en mesure, 3 hectolitres de fruits fournissent 1 hectolitre de cidre moyen.

Le jus de pommes est composé de beaucoup d'eau, d'une petite quantité de sucre interverti, de pectine et de mucilage, d'acide malique, de matière azotée soluble, de matière colorante, de traces d'acides pectique et gallique, de malates de potasse et de chaux, outre les sels divers provenant de l'eau employée, et des principes amers et aromatiques provenant des pépins écrasés. Sa saveur est fade et plate : il ne pourrait pas servir de boisson.

Pour le convertir en cidre, c'est-à-dire en liqueur agréable et salubre, on en remplit de grands tonneaux de 600 à 700 litres de capacité, placés sur chantier dans un cellier ayant une température modérée de 12° à 15°. On couvre la bonde des *foudres* avec un linge mouillé. En peu de jours, une fermentation tumultueuse se produit, et, dans son mouvement, elle rejette au dehors plusieurs matières fermentescibles sous forme d'écumes : peu à peu il se forme un chapeau qu'on a soin de ne pas briser, et l'on entretient les tonneaux toujours pleins. Un mois après l'encuvage, la grosse fermentation étant terminée, on bouche chaque foudre hermétiquement, et, vers la fin du mois qui suit, on peut commencer à boire le cidre ; il est alors très-clair et alcoolique, attendu

qu'une nouvelle fermentation plus lente a eu lieu et a transformé le sucre en alcool. Si le cidre doit être expédié au loin, on le soutire des foudres et on le renferme dans des pièces ordinaires de 200 à 250 litres.

Lorsqu'on veut obtenir du cidre délicat, de qualité supérieure et de belle couleur, on le soutire un mois après son pilage et l'on continue les soutirages de mois en mois jusqu'à ce qu'il soit fait. Pour le cidre mousseux, on ne le laisse fermenter dans les tonneaux que pendant un mois, et l'on met en bouteilles dès que le liquide est éclairci.

Généralement, le cidre fait pendant l'été est buvable du quatrième au sixième mois ; celui fait en automne, du sixième au dixième, et celui d'hiver, du dixième au vingtième. Le meilleur cidre ne se garde pas plus de trois à quatre ans en bon état. À mesure qu'il vieillit, il devient légèrement amer, plus ou moins acide ou piquant, et laisse un arrière-goût variable suivant le terroir. À cet état, il constitue ce qu'on appelle le *cidre paré*, que les habitants des pays à cidre préfèrent au cidre doux et sucré.

Lorsque le jus des pommes est trop fade, comme dans les années froides et pluvieuses, il fermente mal et reste souvent trouble : il ne fournit d'ailleurs qu'un cidre plat et peu agréable. On remédie à ces défauts par une addition de *cidre doux*, c'est-à-dire par du moût bouilli et réduit au sixième, qui donne lieu à une fermentation plus active et plus régulière.

La liqueur est alors transportée dans des tonneaux, où elle ne tarde pas à entrer en fermentation : on recouvre la bonde du tonneau d'un linge mouillé, à travers lequel se dégage l'acide carbonique et l'écume.

Lorsqu'on veut conserver le cidre doux et mousseux, on arrête la fermentation en le recevant dans un tonneau soufré ; après quelques jours de repos, on met le cidre dans des bouteilles qui doivent être ficelées soigneusement.

Le poiré s'obtient par le même procédé que le cidre. Les poires, contenant plus de sucre que les pommes, donnent une liqueur plus alcoolique que le cidre. Le poiré s'éclaircit facilement ; comme il est moins coloré, il sert plus souvent à la falsification des vins blancs.

Dans les années d'abondance, comme en 1847, il était si difficile de se procurer des tonneaux et de conserver le cidre, qu'on a dû dessécher les pommes : en leur rendant ensuite l'eau qu'elles avaient perdue par la dessiccation, on a obtenu un cidre de bonne qualité.

BIÈRE.

La bière est un liquide fermenté qui contient, en moyenne, 2 à 4 centièmes d'alcool, des proportions très-variables d'acide carbonique, 90 à 95 centièmes de son poids d'eau, de petites quantités de sucre, de dextrine et diverses matières extractives, amères et aromatiques, de l'acide

lactique et des traces de sels inorganiques. Les bières anglaises les plus fortes contiennent 8 pour 100 d'alcool; la bière des cafés de Paris en renferme 1 1/2 à 3 pour 100.

L'usage de la bière remonte aux époques les plus éloignées. L'Angleterre, l'Allemagne, la Belgique, en consomment d'énormes quantités. A Londres, la consommation annuelle s'élève à près de 300 millions de



Fig. 46.



Fig. 47.

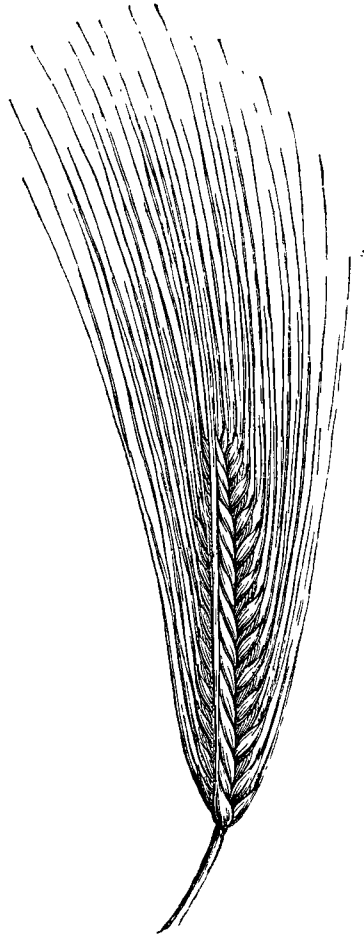


Fig. 48.

litres; à Paris, elle n'est que de 14 millions de litres. La bière bien fermentée est une boisson saine et nourrissante.

La fabrication de la bière emploie deux matières premières : les cônes de houblon (*Humulus lupulus*) (fig. 46, 47), et l'orge (fig. 48). Dans quelques pays, on emploie aussi le froment, le seigle et l'avoine pour la fabrication de la bière.

Les cônes de houblon contiennent à leur base une poussière jaune, granulée, aromatique, nommée *lupuline*, qui s'y trouve dans le rapport de 8 à 18 pour 100. (MM. PAYEN et CHEVALLIER.)

Cette lupuline contient cinq substances :

Huile volatile, — résine, — matière azotée, — substance amère, — substance gommeuse.

Les cônes renferment 2 pour 100 d'huile volatile : c'est cette huile et probablement la résine qui communiquent à la bière une odeur aromatique agréable ; la substance amère contribue à sa conservation.

Dans la récolte, la dessiccation et l'expédition du houblon, on prend toute espèce de précaution pour conserver les éléments qui entrent dans sa composition, et surtout l'huile essentielle très-volatile qu'il contient.

Toutes les céréales peuvent être employées à la préparation de la bière ; mais on donne la préférence à l'orge (*Hordeum vulgare*).

Le développement de la diastase ne peut avoir lieu que par la germination du grain, et celle-ci ne se manifeste que lorsque le grain a un certain degré d'humidité. A cet effet, l'orge est versée dans de grandes cuves où elle reçoit de l'eau dont elle doit être totalement recouverte ; lorsqu'elle est suffisamment humectée et remuée, on l'abandonne pendant quelque temps au repos pour laisser surnager les grains avariés qui doivent être enlevés.

Cette immersion de l'orge dure jusqu'au moment où le grain pressé entre les doigts s'écrase en formant une espèce de pâte. Alors on donne issue à l'eau de lavage, on lave le grain, on le laisse égoutter et on le fait sortir de la cuve pour le faire tomber sur le sol carrelé d'une pièce appelée *germoir*, qui est disposée de manière à n'éprouver que de très-légères variations de température.

L'orge est laissée en tas de 35 à 40 centimètres jusqu'au moment où la germination commence à se développer. A mesure que la germination avance, on diminue l'épaisseur du tas et on le remue assez fréquemment pour établir une uniformité de germination ; lorsqu'elle arrive à son terme, le tas ne doit plus avoir que 10 à 15 centimètres d'épaisseur.

Le point blanc qui apparaît sur le grain qui commence à germer, est la radicule, qui se bifurque bientôt en se développant.

Ces bifurcations se recourbent sur elles-mêmes et forment ce que les ouvriers appellent des *pattes d'araignée* ; ce signe indique le moment où la germination doit être arrêtée.

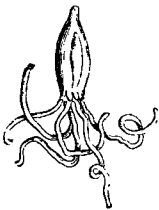


Fig. 49.

Du même point d'où est partie la radicule, mais quelque temps après, apparaît la tigelle, qui se dirige dans un sens opposé ; lorsqu'elle est arrivée aux deux tiers de la longueur du grain (fig. 49), on doit empêcher un plus grand développement, car à ce moment il s'est produit assez de diastase pour saccharifier l'amidon.

Il faut alors remuer pendant quelque temps le tas pour lui faire perdre sa température, qui pourrait favoriser la continuation du développement de la tigelle. L'orge est ensuite portée dans un grenier aéré où elle perd son excès d'humidité au point de ne plus humecter la main. C'est alors qu'il faut lui enlever toute faculté germinatrice en la soumettant à une température élevée.

Dans l'opération que nous venons de décrire (le maltage), il se forme beaucoup d'acide carbonique aux dépens de l'oxygène de l'air, au point qu'il serait dangereux d'entrer dans le germoir sans quelque précaution.

Il est important, pour le succès de la germination, d'opérer autant que possible à une température égale. Aussi c'est en *mars* et à l'automne qu'on procède à la préparation du *malt*.

L'orge, bien essorée, est introduite dans un appareil appelé *tou-raille* (fig. 50), où elle est exposée à une température suffisante pour être complètement desséchée et rendue cassante sous la dent, sans avoir rien perdu de sa blancheur intérieure. Cet appareil de dessiccation est une pyramide quadrangulaire tronquée, renversée, dont les côtés ont de 4 à 7 mètres. Sur le sommet de cette pyramide, on a placé une toile métallique *ab* à mailles assez serrées pour ne pas donner passage à l'orge. A la partie tronquée de la pyramide, se trouve un foyer surmonté d'une voûte percée de carreaux destinés à porter jusqu'à la toile la chaleur produite par le fourneau alimenté au moyen du coke, du charbon de bois, de la houille de Fresne ou du bois donnant peu de fumée. Cette voûte est surmontée d'une trémie renversée *B*, de briques, percée d'orifices par lesquels s'échappent les produits de la combustion et l'air échauffé, et elle est d'ailleurs recouverte d'une espèce

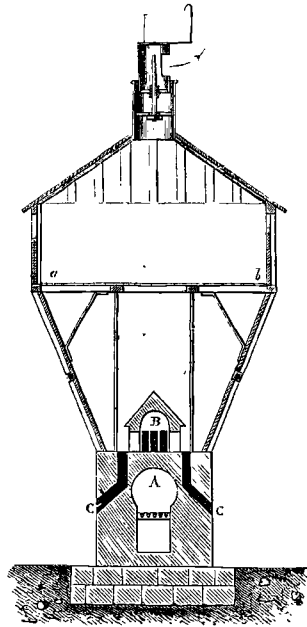


Fig. 50.

de toit qui est destiné à empêcher les radicelles, qui passent à travers les trous de la plate-forme, de tomber sur la voûte ou dans le feu et de produire de la fumée. Ces radicelles sont renvoyées vers les parties latérales et tombent dans les cavités inférieures *CC* ménagées à cet effet.

La température est ménagée, surtout dans le commencement de l'opération, où l'amidon de l'orge mouillée pourrait se convertir en empois. Le grain est assez fréquemment remué pour obtenir une dessiccation égale; la température, graduellement augmentée, ne doit jamais atteindre 100°, car alors la diastase serait décomposée.

La chaleur employée à la dessiccation du malt ne doit pas dépasser 30° à 40°, si l'on veut s'en servir pour obtenir de la bière blanche, et 80°, pour la bière jaune ambrée dont on fait le plus fréquemment usage en France.

Le malt, convenablement desséché, est soumis à un criblage destiné à séparer les germes ou *touraillons*, qui, en raison d'une substance azotée qu'ils contiennent, sont employés avec succès comme engrais. Ce malt, par la germination, a contracté une saveur sucrée et une odeur assez agréable. Dans cet état, si toute la diastase a été bien développée, il doit, à l'exception de la pellicule, se dissoudre dans l'eau à la température de 70°.

Il est bien rare qu'en fabrique, on arrive à un pareil résultat, si l'on en juge par le résidu appelé *drêche*, encore plus considérable, qui reste lorsqu'on a épuisé le malt de toute la matière sucrée qu'il contient.

Le malt ainsi desséché ne tarde pas à reprendre un peu d'eau hygrométrique; c'est alors qu'il est porté au moulin pour être plutôt concassé que réduit en farine, car on craindrait que, dans ce dernier état, il n'offrît des difficultés au brassage.

Le malt divisé est porté dans une cuve, dite *cuve-matière* A (fig. 51), munie d'un faux fond percé de trous coniques pour prévenir l'engorgement.

On l'y fait tremper pendant trois heures environ avec de l'eau échauffée à 50° ou 60° (80° en Angleterre).

La cuve-matière A, que l'on emploie pour *brasser*, est légèrement conique, de 3 à 4 mètres de diamètre, de 1^m,70 de haut, et munie d'un double fond BC, percé de trous, maintenu à 5 ou 6 centimètres du fond véritable.

Les trous du double fond sont

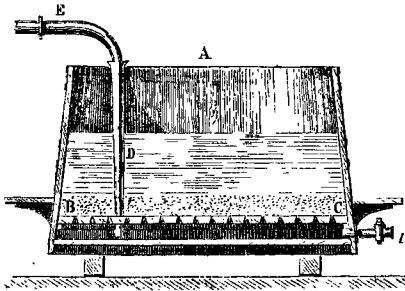


Fig. 51.

coniques, le grand diamètre tourné vers le bas, afin d'éviter l'engorgement. Le malt est placé sur le faux fond en couche de 30 à 40 centimètres, puis on fait arriver de l'eau à 60° sous le faux fond au moyen d'un tube DE qui communique avec une chaudière placée à un étage supérieur. Si l'on met dans la cuve 38 hectolitres de malt, on fait arriver 27 hectolitres d'eau, en agitant vivement à bras d'homme ou au moyen d'agitateurs mécaniques; on laisse le malt se pénétrer d'eau et se gonfler pendant une demi-heure, et alors on fait arriver 20 hectolitres d'eau à 90° par le faux fond; on brasse fortement jusqu'à ce que le tout soit également fluide: la température du mélange est de 70°; on saupoudre de malt fin la surface du liquide de manière à concentrer la chaleur, et, pour la même raison, on couvre la cuve avec soin. C'est pendant cette infusion que la diastase rend l'amidon soluble et le convertit bientôt en

sucre. L'eau se charge donc de sucre, de dextrine et des autres principes solubles de la graine. Après une heure et demie à deux heures de repos, on soutire la dissolution au moyen d'un robinet *r* placé entre les deux fonds de la cuve, et on la dirige dans un réservoir de 1000 litres de capacité, dit *cuve-reverdoire*, d'où une pompe l'élève dans un réservoir supérieur disposé de manière à pouvoir alimenter à volonté les chaudières de cuite. On retire du premier brassin 30 hectolitres de moût; le surplus de l'eau est retenu par le malt.

Le malt subit ensuite une troisième immersion à 90°, un brassage et un repos; puis, la liqueur saturée est réunie avec celle qui est déjà en évaporation.

Le malt est encore immergé dans l'eau bouillante; mais cette dernière infusion est destinée à la fabrication d'une bière légère (petite bière) ou à épuiser de nouveau malt.

La quantité d'eau employée pour les infusions dépend de la force de la bière que l'on veut obtenir. Cependant, dans les brasseries de Londres, on emploie généralement 81 hectolitres d'eau pour 38 hectolitres de malt, et 27 hectolitres d'eau pour obtenir l'infusion destinée à la petite bière. (M. DUMAS.)

La liqueur des trois premières immersions réunie dans la *chaudière de cuite* est portée à l'ébullition.

La chaudière de cuite (*fig. 52*) est ordinairement de la contenance de 30 hectolitres: elle est de cuivre.

Quand les deux premiers brassins sont amenés près du point d'ébullition,

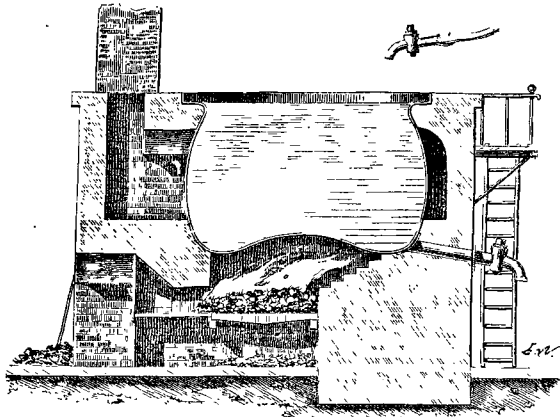


Fig. 52.

on ajoute le houblon dans le rapport de 300, 600 à 1000 grammes par hectolitre de malt suivant la qualité de la bière et l'on maintient la température pendant deux, trois ou quatre heures, suivant la nature de la bière. La liqueur amenée à un point de concentration qui varie avec l'espèce de bière que le fabricant veut obtenir, prend le nom de *moût*; elle est soutirée par un large robinet placé à la partie la plus déclive de la chaudière, et conduite dans le *bac à repos*. C'est une caisse rectangulaire de 4 à 5 mètres de large et de 50 centimètres de profondeur, destinée à laisser déposer le houblon et les autres substances étrangères qu'il pourrait contenir et à les séparer du liquide en filtrant celui-ci

à travers un clayonnage de métal qui divise le bac en deux compartiments. Après un repos d'une à deux heures, on décante le liquide clair dans de vastes bacs de 15 centimètres de hauteur, dits *rafraichissoirs*, dans lequel on le maintient en couche très-mince pour qu'il subisse le plus promptement possible l'action du courant d'air froid qui doit le ramener à 15° ou 18°, température la plus convenable pour la fermentation.

Ce refroidissement trop lent expose le moût sur de grandes surfaces à l'action de l'air ; il favorise la fermentation acide et toutes les altérations qu'on a tant à craindre dans les brasseries. L'emploi des réfrigérants qui agissent par circulation d'eau et vaporisation, commence à se généraliser. Ces appareils sont composés de conduits concentriques ou doubles, dans lesquels l'eau froide circule en sens inverse du liquide chaud, de manière à donner lieu à un échange de température méthodique. Toutefois, ces derniers appareils étant de cuivre, nous croyons devoir recommander avec insistance qu'ils soient étamés dans la partie qui se trouve en contact avec la bière, et surtout qu'ils soient tenus avec la plus grande propreté.

Le moût est ensuite conduit du bac dans la cuve *guilloire*, où il doit subir la fermentation alcoolique au moyen d'une addition de levûre, qui varie pour la petite bière de 0,0018 à 0,0025, suivant la température de la saison, et, pour la bière double, de 0,0020 à 0,0035.

Le moût ne tarde pas à subir une fermentation qui se manifeste par une écume blanche dont toute la cuve est recouverte. Cette mousse acquiert peu à peu par son contact avec l'air une couleur brune qui nécessite le *soutirage* de la liqueur dans des tonneaux où la fermentation doit se continuer et se terminer.

La fermentation est assez tumultueuse pour qu'il soit nécessaire de ne pas remplir le tonneau et de l'incliner, afin que le liquide qui s'échappe avec l'excès de levûre puisse se rendre dans un conduit placé sous les tonneaux destinés à le recueillir.

Lorsque l'action est terminée, on relève le tonneau, on le remplit et la bière peut être livrée à la consommation. Il ne reste plus qu'à la clarifier avec de la colle de poisson et à la mettre en bouteilles.

Dans certaines brasseries, où l'on tient à obtenir une petite bière de bonne qualité, on n'épuise pas, pour la bière forte, le malt autant que nous l'avons indiqué, et l'on ajoute au moût une certaine quantité de glucose ; on en ajoute même dans la petite bière pour qu'elle puisse se conserver plus longtemps en devenant plus alcoolique. Le glucose préparé avec l'amidon et l'acide sulfurique contient une matière amère qui permet de diminuer la proportion de houblon ordinairement employée dans la fabrication de la bière.

La bière, le cidre et le poiré ne doivent être placés, ni conservés dans des vases de zinc ou de plomb, ni mis en contact avec des conduits ou robinets de même métal, ces métaux formant avec les acides contenus dans ces liqueurs des sels solubles et vénéneux.

Nous donnons ici, d'après M. Girardin, les proportions usitées dans les brasseries françaises pour obtenir les différentes bières :

Bière double..	{	Malt.....	2000 kilogr.	Eau à 60°,	2500 litres.	} Qui produisent 60 hectol. de bière double.
		Sirop à 33°..	200 kilogr.	Eau à 90°,	2500 litres.	
		Houblon....	60 kilogr.	Eau à 100°,	1200 litres.	
Petite bière...		Lavage du malt.....		Eau à 100°,	4000 litres.	} Produit 40 hec tolit. de petite bière, repré- santant 20 hectolitres de bière double.
Bière de Lille.	{	Bière ordinaire.	Malt concassé.....	2000 kilogrammes.	} Qui produisent 72 hectol. de bière de table.	
			Froment.....	16 litres.		
			Houblon de Poperinghe.....	26 kilogrammes.		
	{	Petite bière.	Lavage du précédent.		} Qui produisent 28 hectol. de petite bière.	
			Froment.....	6 litres.		
			Houblon de Poperinghe.....	6 kilogrammes.		

Voici maintenant les proportions des diverses substances qui entrent dans la composition de quelques bières étrangères :

Ale.....	{	Malt pâle.....	40 hectolitres.	} Qui produisent 50 ou 60 hec- tolitres d'ale.
		Houblon de Kent.....	50 kilogrammes.	
		Sel marin.....	1 kilogramme.	
		Levûre.....	de 10 à 15 kilogrammes.	
Porter... ..	{	Malt pâle.....	21 hectolitres.	} Qui produisent de 56 à 66 hectolitres de porter.
		Malt ambré.....	16 hectolitres.	
		Malt brun (1).....	8 hectolitres.	
		Houblon brun.....	de 60 à 67 kilogrammes.	
		Sel marin.....	de 1 à 2 kilogrammes.	
Levûre..	de 20 à 30 kilogrammes.			
Bière de Lou- vain.....	{	Blé moulu.....	5500 kilogrammes.	} Qui produisent 130 hectol. de <i>Peetermann</i> , ou 225 hecto- litres de bière blanche.
		Orge germée séchée à froid....	1400 kilogrammes.	
		Avoine moulue.....	100 kilogrammes.	
		Houblon.....	65 kilogrammes.	

L'analyse d'une bonne bière de Strasbourg, fabriquée exclu-

(1) Le malt brun employé dans la fabrication du porter a subi dans les tourailles une altération profonde : une partie de la matière sucrée s'est transformée en caramel qui colore la bière, et il s'est produit, en outre, une huile empyreumatique qui donne au porter un goût de grain roussi fort estimé des consommateurs.

sivement avec de l'orge et du houblon, a donné les résultats suivants :

Bière soumise à l'analyse.	1 litre.	
Alcool absolu	0 ^{gr} ,045.	
Substances solides	48 ^{gr} ,440, où se trouvent	$\left\{ \begin{array}{l} 0^{\text{gr}},81 \text{ d'azote.} \\ 0^{\text{gr}},93 \text{ de matière minérale.} \end{array} \right.$
		(MM. PAYEN et POINSOT.)

Les substances solides que la bière renferme, paraissent être, à poids égal, aussi nourrissantes que l'orge, ce qui explique les propriétés nutritives de cette boisson. (M. PAYEN.)

EMPLOI DES RÉSIDUS DE LA FABRICATION DE LA BIÈRE.

Les grains légers qui proviennent de la trempé peuvent servir à la nourriture des poules.

La drèche, mélangée avec des fourrages, sert à l'alimentation des vaches laitières.

Enfin le houblon épuisé est employé comme engrais.

ESPRIT DE BOIS. — ALCOOL MÉTHYLIQUE. C²H⁴O².

C ²	150,00	37,50
H ⁴	50,00	12,50
O ²	200,00	50,00
	<u>400,00</u>		<u>100,00</u>

On retire de la distillation du bois un liquide qui a été découvert en 1812 par Ph. Taylor, et connu pendant longtemps sous le nom d'*ether pyroligneux* ou d'*esprit pyroxylique*, puis sous le nom d'*esprit de bois*. MM. Dumas et Péligot ont soumis l'esprit de bois à un examen complet; c'est seulement depuis leurs travaux importants qu'on connaît la véritable nature de l'esprit de bois et qu'on a pu le comparer à l'alcool. Afin de rappeler l'analogie de ses propriétés avec celles de l'alcool ordinaire, ces chimistes lui ont donné le nom d'*alcool méthylique*.

PROPRIÉTÉS. — L'esprit de bois est liquide, très-fluide, incolore, d'une odeur alcoolique, d'une saveur brûlante; à l'état pur, il est neutre aux réactifs colorés; il est très-inflammable et brûle avec une flamme bleue plus pâle que celle de l'alcool. Sa densité à 20° est égale à 0,798, ou à 0,820 (Is. PIERRE). Elle ne diffère que peu de celle de l'alcool. L'esprit de bois est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther.

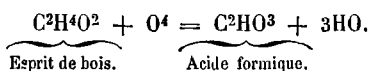
Il bout à 65°,5. La densité de sa vapeur est 4,620 ; sa formule représente 4 volumes de vapeur. Sous ce rapport, il ressemble, comme on le voit, à l'alcool. L'esprit de bois dissout une petite quantité de soufre et de phosphore.

On a fait sur la constitution de l'esprit de bois des hypothèses qui rappellent celles dont nous avons parlé en traitant de l'alcool.

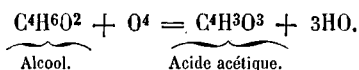
MM. Dumas et Péligot considèrent l'esprit de bois comme un bihydrate de méthylène. Ils donnent le nom de *méthylène* au carbure d'hydrogène qui aurait pour formule C^2H^2 , et représentent par conséquent l'esprit de bois par la formule C^2H^2, H^2O^2 . C'est cette hypothèse qui leur a servi de base pour la nomenclature de tous les composés dérivés de l'esprit de bois qu'ils ont découverts.

D'autres chimistes ont considéré l'esprit de bois comme un hydrate d'oxyde de méthyle, C^2H^3 . Dans cette théorie, l'esprit de bois aurait la formule suivante : C^2H^3O, HO .

Le noir de platine détermine l'oxydation de l'esprit de bois qui se convertit en acide formique :



On se rappelle que l'alcool, dans les mêmes circonstances, produit de l'acide acétique :



La potasse et la soude se dissolvent facilement dans l'esprit de bois ; les dissolutions prennent une teinte brune au contact de l'air. Cette réaction permet de constater la présence de l'esprit de bois dans l'alcool ordinaire, qui ne se colore pas immédiatement au contact de ces alcalis.

L'esprit de bois, mélangé avec le sel ammoniac et chauffé en vase clos, à la température de 300°, donne des chlorhydrates de méthyliaque, de biméthyliaque et de triméthyliaque. (M. BERTHELOT.)

Le chlorure de chaux transforme l'esprit de bois en un composé chloré fort intéressant, qui a été nommé *chloroforme* : C^2HCl^3 .

Lorsqu'on met du potassium en contact avec de l'esprit de bois, il se dégage de l'hydrogène et il se produit un composé cristallisable qui a pour formule KO, C^4H^3O , et qui a été désigné sous le nom d'*alcool méthylique potassé, méthylate de potasse*.

On peut obtenir d'une manière analogue de l'*alcool méthylique sodé, du méthylate de soude*, NaO, C^4H^3O .

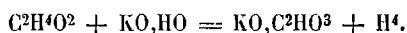
L'esprit de bois s'unit à la baryte avec dégagement de chaleur, et donne un corps cristallin qui a pour formule $BaO, C^2H^4O^2$.

Le chlorure de calcium forme avec l'esprit de bois une combinaison

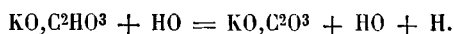
qui est représentée par $(C^2H^4O_2)^2, CaCl$. Cette combinaison cristallise en tables hexagonales ; elle est décomposée par l'eau. C'est elle qui sert de base à la purification de l'esprit de bois. (M. R. KANE.)

L'esprit de bois se combine avec le bichlorure d'étain et les perchlo- rures de fer et d'antimoine. Les fluorures de bore et de silicium sont absorbés immédiatement par l'esprit de bois.

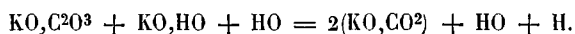
Les alcalis peuvent, sous l'influence d'une température élevée, déter- miner l'oxydation de l'esprit de bois. Dans ce cas, l'eau est décomposée et l'hydrogène se dégage. L'esprit de bois se transforme d'abord sous l'influence de l'eau et de l'hydrate alcalin, en formiate de potasse :



Si l'on chauffe le formiate de potasse avec un excès d'alcali, il se dégage de l'hydrogène et de l'eau, et le formiate se convertit en oxalate :



Si l'on fait intervenir une température plus élevée, l'oxalate dégage de l'hydrogène et se change en carbonate :



On comprend, d'après ces formules, que l'esprit de bois, en passant sur de la potasse chauffée au rouge, donne naissance à des mélanges de formiate, d'oxalate et de carbonate de potasse.

PRÉPARATION. — USAGES. — Lorsqu'on soumet le bois à la distillation, on obtient deux espèces de liquides, l'un goudronneux, et l'autre formé par de l'eau qui tient surtout en dissolution de l'acide acétique, de l'acé- tone et de l'esprit de bois.

Si l'on sépare la partie aqueuse et qu'on la soumette à la distillation au bain-marie, on obtient de l'esprit de bois qui n'est pas encore pur : on le traite alors par la chaux, pour le débarrasser de l'eau et de l'acide qu'il contient. Mais il est toujours difficile de séparer l'esprit de bois de l'acétone ; on y arrive cependant en mélangeant l'esprit de bois impur avec du chlorure de calcium. L'esprit de bois contracte avec le chlorure de calcium une combinaison qui résiste à la température à laquelle l'acétone peut se volatiliser. On mélange donc l'esprit de bois avec le chlorure de calcium ; on distille jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de pro- duit volatil ; on traite la combinaison du chlorure et de l'esprit de bois par l'eau, qui la décompose, et en distillant de nouveau, on obtient de l'esprit de bois, qui, pour être amené à l'état de pureté absolu, doit être distillé et rectifié sur de la chaux.

Le meilleur procédé pour purifier l'esprit de bois consiste à distiller ce produit, après l'avoir étendu de son volume d'eau. Les hydrogènes car-

bonés qui souillent l'esprit de bois, passent les premiers à la distillation. On essaye de temps en temps si le liquide condensé se trouble par l'eau; quand il reste clair, on attend encore un peu et l'on change de récipient : ce qui passe alors, est de l'esprit de bois pur qu'il ne reste plus qu'à concentrer.

En opérant sur 10 parties de bois, on retire en général 1 partie d'hydrogène carboné, 5 parties d'esprit de bois impur et pouvant servir à une nouvelle opération, enfin 4 parties d'esprit de bois étendu d'eau, mais débarrassé de produits empyreumatiques.

Néanmoins cette méthode, quoique très-longue, ne permet jamais de le séparer entièrement d'une petite quantité d'huiles empyreumatiques dont le point d'ébullition est très-rapproché du sien. Pour y parvenir, il faut employer un procédé fort simple qui consiste à agiter l'esprit de bois avec le quart ou le cinquième de son volume d'huile d'olive: cette dernière s'empare des matières huileuses et ne dissout pas sensiblement l'esprit de bois.

Mais, de tous les procédés dont on peut faire usage, celui qui fournit l'esprit de bois dans l'état de pureté le plus absolu consiste à le transformer en éther méthylalique ou méthylcitrique, qu'on peut faire cristalliser avec la plus grande facilité, puis à les décomposer par la potasse caustique.

L'esprit de bois ainsi obtenu est quelquefois tellement pur, que son odeur et même son goût ne présentent plus rien de goudronneux; il ne se trouble plus par l'addition de l'eau. (M. DEMONDÉSIR.)

Le bois donne, par sa distillation, de l'esprit de bois et de l'acide acétique qui se trouvent à peu près dans le rapport de 1 partie d'esprit de bois contre 20 d'acide acétique.

L'esprit de bois dissout avec facilité les résines et est employé dans la fabrication des vernis. On doit en outre le considérer comme un nouveau dissolvant qui peut être utilisé dans l'analyse immédiate.

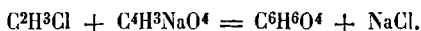
Dans ces dernières années, on a fait la synthèse de l'esprit de bois.

On commence par préparer l'éther méthylchlorhydrique. Pour cela on mélange à volumes égaux, dans une série de flacons de 1 litre, 40 litres de chlore et 40 litres d'hydrogène bicarboné purifié. La combinaison se fait assez vite et sans explosion à la lumière solaire irrégulièrement réfléchie. On ouvre les flacons sur le mercure et l'on y introduit des fragments de potasse et quelques gouttes d'eau; le volume gazeux se réduit de moitié.

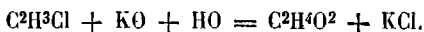
Pour purifier l'éther méthylchlorhydrique ainsi produit, on agite le mélange avec de l'acide acétique cristallisable (250 grammes par 8 litres de gaz). On rejette le gaz restant, et l'on fait bouillir l'acide acétique qui dégage la plus grande partie du gaz qu'il a dissous. Ce gaz est recueilli sur le mercure. On le débarrasse des vapeurs d'acide acétique par la potasse.

L'éther méthylchlorhydrique ainsi obtenu peut se transformer en esprit de bois par trois procédés :

1° En chauffant à 200° la dissolution de cet éther dans l'acide acétique avec de l'acétate de soude, on obtient de l'éther méthylacétique :



2° L'éther méthylchlorhydrique, chauffé à 100° pendant une semaine avec une solution aqueuse de potasse, régénère l'esprit de bois :



3° On obtient enfin l'esprit de bois en chauffant à 100° de l'éther méthylchlorhydrique, de l'acide sulfurique et du sulfate d'argent et de mercure. On obtient ainsi de l'acide sulfométhylque.

(M. BERTHELOT.)

La partie aqueuse obtenue dans la distillation du bois renferme parfois, au lieu d'alcool méthylique, une substance particulière qui a été nommée successivement *lignone* (M. L. GMELIN), et *xylite* (MM. WEIDMANN et SCHWEIZER).

La xylite est liquide, incolore, très-fluide, d'une odeur agréable et d'une saveur âcre. Sa densité, prise à 18°, est égale à 0,804 (M. DE LIEBIG). Elle bout à 60° ; la densité de sa vapeur est 2,17 (MM. WEIDMANN et SCHWEIZER). On peut la mêler en toutes proportions avec l'alcool et l'éther.

Distillée avec l'acide sulfurique, la xylite donne de l'acide acétique, de l'acide formique, du sulfate, de l'oxalate, de l'acétate de méthylène et cinq corps nouveaux qui ont reçu les noms de :

Méthol,	Xylinaphta,	Mésitène.
Xylitoel,	Mésite,	

MÉTHYLAL. C⁶H⁸O⁴.

C ⁶	450,00	47,36
H ⁸	100,00	10,52
O ⁴	400,00	42,12
	<u>950,00</u>		<u>100,00</u>

Le méthylal se produit lorsqu'on distille l'esprit de bois avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse.

Le méthylal est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'esprit de bois ; il bout à 42°. Sa densité est 1,855. Une solution alcoolique de potasse le convertit en formiate. Le chlore le change en sesquichlorure de carbone C⁴Cl⁶. On peut considérer le méthylal comme formé de 3 équivalents d'éther méthylique : 1 équivalent d'éther aurait échangé 1 équivalent

d'hydrogène contre 1 équivalent d'oxygène. On peut aussi l'assimiler à l'acétal et le regarder comme formé de 2 équivalents d'éther méthylique et de 1 équivalent d'aldéhyde méthylique.

(MM. R. KANE et MALAGUTI.)

ACTION DU CHLORE SUR L'ESPRIT DE BOIS.

Le chlore attaque vivement l'esprit de bois et produit des composés chlorés qui sont encore imparfaitement connus.

Lorsqu'on fait passer, à l'ombre, du chlore dans l'esprit de bois, ce liquide prend d'abord une teinte rose, dégage ensuite de l'acide chlorhydrique en se décolorant, et dépose un corps cristallisé en trémies, auquel on a donné le nom de *chlorhydrate de mésitène*.

Le chlorhydrate de mésitène a pour formule $C^{10}H^{10}Cl^2O^2$. Il est fusible, volatil, insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther; l'acide sulfurique le dissout à froid en prenant une couleur rose. Si, après l'avoir dissous dans l'esprit de bois, on le traite par le chlore, il se transforme en un produit oléagineux et volatil dont l'action sur la peau peut être comparée à celle de l'acide fluorhydrique. Ce produit oléagineux forme avec l'eau un hydrate cristallin $C^6H^2Cl^4O^2,8HO$, qui, distillé sur l'acide phosphorique, perd son eau de cristallisation.

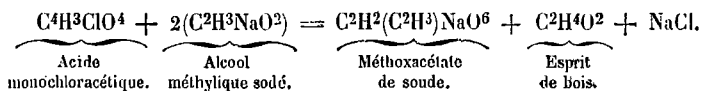
Le liquide huileux dans lequel se sont déposés les cristaux de chlorhydrate de mésitène, étant exposé à l'air, se prend bientôt en une masse cristalline d'une odeur insupportable.

Quand on continue à faire agir le chlore sur l'esprit de bois, sans retirer le chlorhydrate de mésitène, ni le produit huileux qui le recouvre, la masse entière devient oléagineuse et présente alors la composition suivante : $C^6H^3Cl^3O^2$.

Ce dernier composé chloré a une saveur âcre et astringente. Son point d'ébullition est très-élevé. Il ne distille pas sans altération. Les alcalis le dédoublent en acide formique et en un corps volatil qui présente de l'analogie avec le chloroforme (M. KANE). (M. BOUIS.)

ACIDE MÉTHOXACÉTIQUE.

L'acide méthoxacétique s'obtient en traitant l'acide monochloracétique par l'alcool méthylique sodé. Cette réaction peut être exprimée par l'équation suivante :



En évaporant la solution aqueuse du méthoxacétate de soude avec du sulfate de zinc et en épuisant le résidu par l'alcool, on dissout du méthoxacétate de zinc. Ce dernier sel cristallise au sein de la solution

aqueuse en grands et beaux cristaux qui renferment $C^6H^5O^5, ZnO + 2HO$.

La solution de ce sel, décomposée par l'hydrogène sulfuré, ayant été soumise à la distillation, le thermomètre s'est élevé peu à peu jusqu'à 198° , point où l'acide méthoxacétique a passé, sous la forme d'un liquide incolore, acide, doué d'une odeur analogue à celle de l'acide acétique.

Le méthoxacétate de baryte, plus soluble dans l'eau que le sel de zinc, renferme $C^6H^5O^5, BaO$.
(M. HEINTZ.)

ACTION DES ACIDES SUR L'ESPRIT DE BOIS.

L'esprit de bois, semblable à l'alcool, peut, lorsqu'on le traite par les acides, donner naissance à quatre classes de composés différents :

1^o Il forme d'abord l'*éther de l'esprit de bois* qui a pour formule C^2H^3O , et qu'on appelle souvent *éther méthylrique*. Cet éther correspond à l'éther vinique C^4H^5O .

2^o Les acides, en agissant sur l'esprit de bois, peuvent produire des *acides méthylriques* qui correspondent aux acides vinniques; l'un de ces acides, l'acide sulfométhylrique, que nous prendrons pour exemple, a pour formule $C^2H^3O, (SO^3)^2, HO$, et correspond par conséquent à l'acide sulfovinnique $C^4H^5O, (SO^3)^2, HO$.

3^o Les hydracides forment, avec l'esprit de bois, une série d'éthers dans lesquels l'équivalent d'oxygène de l'éther méthylrique est remplacé par 1 équivalent de métalloïde : ainsi l'éther chlorhydrique du méthylène a pour formule C^2H^3Cl et correspond à l'éther chlorhydrique de l'alcool C^4H^5Cl .

4^o Enfin, la quatrième classe comprend tous les éthers formés par la combinaison des oxacides et des acides organiques avec l'éther méthylrique C^2H^3O . Ces éthers peuvent être représentés par la formule C^2H^3O, A , et correspondent aux éthers neutres de l'alcool qui ont pour composition C^4H^5O, A .

ÉTHER MÉTHYLRIQUE. C^2H^3O .

C ²	130,00	52,17
H ³	37,50	13,04
O.....	100,00	34,79
	<hr/>		<hr/>
	287,50		100,00

Ce corps est nommé indifféremment *monohydrate de méthylène*, *oxyde de méthyle*, *éther méthylrique*, *éther de l'esprit de bois*.

PROPRIÉTÉS. — L'éther méthylrique est gazeux, incolore, d'une odeur agréable; il est très-inflammable et brûle avec une flamme éclairante;

il ne se liquéfie pas à la température de -19° : l'eau en dissout environ 37 fois son volume. Il est très-soluble dans l'alcool et l'acide sulfurique concentré. M. Regnault a démontré que cet éther peut se combiner directement avec l'acide sulfurique pour former l'éther de l'esprit de bois qui a pour formule C^2H^3O,SO^3 . C'est le premier exemple bien constaté de la production d'un éther composé en unissant directement un acide à l'éther. La densité de vapeur de l'éther de l'esprit de bois est égale à 1,605 ; sa formule ne représente que 2 volumes. Nous rappellerons ici que l'éther présente la même condensation ; C^4H^5O correspond en effet à 2 volumes de vapeur. Il est à remarquer, en outre, que l'éther méthylique présente la même densité et la même composition que la vapeur alcoolique, car C^2H^3O correspond à 2 volumes de vapeur d'éther méthylique, tandis que $C^4H^6O^2$ représente 4 volumes de vapeur d'alcool ; seulement la molécule de l'alcool est deux fois plus forte que celle de l'éther méthylique.

L'éther méthylique se transforme, sous l'influence du chlore, en un premier corps très-fluide qui répand à l'air des fumées acides, qui est volatil sans décomposition. Sa densité est égale à 1,315. Il entre en ébullition à 105° ; sa formule est C^2H^2ClO : on lui a donné le nom d'*éther méthylique monochloré*. Sa densité de vapeur est 4,047 ; sa molécule représente 2 volumes de vapeur, comme celle de l'éther méthylique.

Ce premier corps, soumis à l'action du chlore, se convertit en *éther méthylique bichloré* C^2HCl^2O .

La densité de l'éther méthylique bichloré, à 20° , est 1,606. Il bout à 30° ; sa densité de vapeur est 6,367 ; sa formule représente également 2 volumes.

On pourrait comparer l'éther méthylique bichloré à de l'acide formique anhydre C^2HO^3 , dont 2 équivalents d'oxygène seraient remplacés par 2 équivalents de chlore.

Enfin, en soumettant l'éther méthylique bichloré à l'action d'un excès de chlore, et en faisant intervenir la radiation solaire, on enlève tout l'hydrogène, et l'on obtient l'*éther méthylique perchloré*, qui a pour formule C^2Cl^3O . Ce corps est liquide, très-volatil. Sa densité est égale à 1,594. Il bout vers 100° ; sa densité de vapeur est de 4,670. Il est à remarquer que la molécule de ce composé diffère de celle des corps précédents en ce que sa formule représente 4 volumes.

(M. REGNAULT.)

L'éther méthylique produit avec l'éther viniqne, ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer, une combinaison qui a pour formule C^2H^3O,C^4H^5O .

(M. WILLIAMSON.)

PRÉPARATION. — On prépare l'éther méthylique en distillant un mélange de volumes égaux d'acide sulfurique et d'esprit de bois. On obtient ainsi un gaz qui est toujours mélangé d'acide carbonique et d'acide sulfureux ; on le purifie en le traitant par la potasse.

ACIDE SULFOMÉTHYLIQUE. $C^2H^3O^7S^2,HO = C^2H^3O,(SO^3)^2,HO.$

C ²	150,00	10,71
H ³	37,50	2,67
O ⁷	700,00	50,00
S ²	400,00	28,00
HO.....	112,50	8,62
	<u>1400,00</u>		<u>100,00</u>

L'acide sulfométhylrique est liquide, sirupeux, incolore ; il peut cristalliser en aiguilles fines ; il se décompose par l'ébullition en esprit de bois et en acide sulfurique ; il forme, avec les bases, des sels solubles et cristallisables, qui sont représentés d'une manière générale par $MO,C^2H^3O,(SO^3)^2$.

Pour préparer l'acide sulfométhylrique, on porte à l'ébullition un mélange formé de parties égales d'acide sulfurique et d'esprit de bois ; on sature la liqueur par du carbonate de baryte, et l'on fait cristalliser le sulfométhylate de baryte. Ce sel, traité par l'acide sulfurique, donne l'acide sulfométhylrique.

ACIDE CARBOMÉTHYLIQUE. $C^4H^3O^5,HO = C^2H^3O,(CO^2)^2,HO.$

C ⁴	300,00	31,57
H ³	37,50	3,94
O ⁵	500,00	52,63
HO.....	112,50	11,86
	<u>950,00</u>		<u>100,00</u>

Cet acide n'a pas encore été isolé, mais on connaît le carbométhylate de baryte $BaO,C^2H^3O,(CO^2)^2$.

Pour obtenir ce sel, on fait passer un courant d'acide carbonique sec à travers une dissolution de baryte dans l'esprit de bois anhydre.

Le carbométhylate de baryte est cristallin, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'esprit de bois.

La dissolution de carbométhylate de baryte se décompose spontanément, dégage de l'acide carbonique, et dépose du carbonate de baryte.

(MM. DUMAS et PÉLIGOT.)

ACIDE TARTROMÉTHYLIQUE. $C^{10}H^7O^{11},HO = C^2H^3O,C^8H^4O^{10},HO.$

C ¹⁰	750,00	36,58
H ⁷	87,50	4,26
O ¹¹	1100,00	53,65
HO.....	112,50	5,51
	<u>2050,00</u>		<u>100,00</u>

L'acide tartrométhylrique forme des prismes blancs, d'une saveur

acide, très-solubles dans l'eau, l'alcool, l'esprit de bois, et peu solubles dans l'éther,

Cet acide se décompose en esprit de bois et en acide tartrique, par un contact prolongé avec l'eau bouillante.

Pour l'obtenir, on dissout de l'acide tartrique dans l'esprit de bois. La liqueur est évaporée à une douce chaleur jusqu'à consistance sirupeuse. On reprend le résidu par l'eau et l'on concentre la dissolution au-dessous de 100°. Le liquide, redevenu sirupeux, est abandonné à lui-même; il ne tarde pas à déposer de beaux cristaux d'acide tartrométhylque.

Les tartrométhylates ont pour formule générale : $MO, C^2H^3O, C^8H^4O^{10}$.

L'eau bouillante dédouble les tartrométhylates en tartrates et en esprit de bois.

ACIDE PARATARTROMÉTHYLIQUE. $C^2H^3O, C^8H^4O^{10}, HO$.

L'acide paratartrométhylque forme des prismes rhomboïdaux solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

La dissolution aqueuse d'acide paratartrométhylque se décompose par une ébullition prolongée, en esprit de bois et en acide paratartrique.

On obtient l'acide paratartrométhylque comme l'acide tartrométhylque.

Le paratartrométhylate de baryte a pour formule $BaO, C^2H^3O, C^8H^4O^{10}, 4HO$.

ACIDE CITROMONOMÉTHYLIQUE. $C^3H^3O, C^{12}H^5O^{11}, 2HO$.

L'acide citromonométhylque qui se produit toujours en proportions variables en même temps que l'acide citrobiméthylque, peut être aisément séparé, soit de ce dernier, soit de l'acide citrique; car le citromonométhylate de chaux est très-soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool, tandis que le citrobiméthylate de chaux se dissout très-bien dans ce dernier liquide.

ACIDE CITROBIMÉTHYLIQUE. $C^{16}H^{11}O^{13}, 3HO = (C^2H^3O)^2, C^{12}H^5O^{11}, 3HO$.

C^{16}	1200,00	40,33
H^{11}	137,30	4,62
O^{13}	1300,00	43,69
$(HO)^3$	337,50	11,36
	<hr/>		<hr/>
	2973,00		100,00

PROPRIÉTÉS. — L'acide citrobiméthylque cristallise en prismes; sa saveur est franchement acide. L'eau le décompose lentement; les alcalis l'altèrent avec rapidité. Il est soluble dans 30 parties d'eau à 15°, plus soluble à chaud.

Les citrobiméthylates de potasse, de soude, de baryte et de plomb sont

très-solubles et cristallisent difficilement. En mélangeant le citrobiméthylate de soude avec du sulfate de cuivre, on obtient du citrobiméthylate de cuivre, peu soluble et bien cristallisé.

PRÉPARATION. — On produit l'acide citrobiméthylque en mélangeant des parties égales d'acide citrique, d'esprit de bois et d'acide chlorhydrique ordinaire. Au bout de quelques heures, la liqueur se prend en une masse presque entièrement formée d'acide citrobiméthylque. Outre l'éther acide, il se forme toujours des quantités variables d'éther neutre. Pour purifier l'acide, on le neutralise par du carbonate de soude et l'on traite la liqueur filtrée par l'acide chlorhydrique. L'acide citrobiméthylque se trouve alors isolé et se précipite en poudre cristalline. Une ou deux cristallisations dans l'eau suffisent pour le purifier.

(M. DEMONDÉSIR.)

ACIDE MÉTHYLOXANTHIQUE $C^4H^3OS^4,HO = C^2H^3O,(CS^2)^2,HO$.

C ⁴	300,00	22,22
H ³	37,50	2,77
O	100,00	..	7,47
S ⁴	800,00	59,25
HO	112,50	8,29
	<u>1350,00</u>		<u>100,00</u>

L'acide méthylloxanthique n'a pas encore été isolé ; mais on connaît le méthylloxanthate de potasse $KO,C^2H^3O,(CS^2)^2$.

Ce sel cristallise en fibres soyeuses. On l'obtient en faisant réagir du sulfure de carbone sur de la potasse dissoute dans de l'esprit de bois.

Nous donnerons ici la liste des principaux acides méthyliques :

Acide carbométhylque	$C^2H^3O,(CO^2)^2,HO$	(M. DUMAS et PÉLIGOT).
Acide carbamométhylque	$C^2H^3O,C^2H^2AzH^2$	(M. DUMAS et PÉLIGOT).
Acide oxamométhylque	$C^2H^3O,C^4H^2AzO^5$	(M. WURTZ).
Acide méthylloxanthique	$C^2H^3O,(CS^2)^2,HO$	(M. DUMAS et PÉLIGOT).
Acide tartrométhylque	$C^2H^3O,C^8H^4O^{10},HO$	(GUÉRIN VARRY).
Acide paratartrométhylque	$C^2H^3O,C^8H^4O^{10},HO$	(GUÉRIN VARRY).
Acide citromonométhylque	$C^2H^3O,(HO)^2,C^{12}H^5O^{11}$	} (M. DEMONDÉSIR).
Acide citrobiméthylque	$(C^2H^3O)^2,HO,C^{12}H^5O^{11},2HO$	
Acide sulfoxyphosphométhylque	C^2H^3O,PbS^2O^3,HO	(M. CLOEZ).
Acide sulfométhylque	$C^2H^3O(SO^3)^2,HO$.	

ÉTHERS A HYDRACIDES.

ÉTHER MÉTHYLCHLORHYDRIQUE, CHLORHYDRATE DE MÉTHYLÈNE.
 C^2H^3Cl .

C^2	150,00	23,78
H^3	37,50	5,94
Cl	443,20	70,28
	<u>630,70</u>		<u>100,00</u>

On nomme quelquefois cet éther *chlorure de méthyle*.

PROPRIÉTÉS. — Le chlorhydrate de méthylène est gazeux à la température ordinaire, d'une odeur éthérée, d'une saveur sucrée; l'eau en dissout deux fois et demie son volume à 16°. Il brûle avec une belle flamme verte : les produits de sa combustion précipitent l'azotate d'argent. Sa densité de vapeur est 1,7378. Sa formule représente 4 volumes. Il ne se liquéfie pas à — 18°. Sous l'influence du chlore, cet éther se transforme d'abord en un premier corps, qui a pour formule $C^2H^2Cl^2$: c'est le *chlorhydrate de méthylène monochloré*. La densité de cet éther à 18° est égale à 1,344. Il bout à 30°,5 ; sa densité de vapeur est 3,012 ; sa formule représente 4 volumes de vapeur. (M. REGNAULT.)

Par l'action du chlore, le chlorhydrate de méthylène monochloré se convertit en *chlorhydrate de méthylène bichloré* C^2HCl^3 . Ce composé n'est autre chose que le *chloroforme* qui se produit dans un grand nombre de circonstances, mais qui dérive très-simplement par substitution de l'éther chlorhydrique de l'esprit de bois, dans lequel 2 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 2 équivalents de chlore.

On obtient, comme produit final de la réaction du chlore sur le chlorhydrate de méthylène, un nouveau composé, le *chlorhydrate de méthylène perchloré*. Ce composé a pour formule C^2Cl^4 . C'est donc un nouveau chlorure de carbone. On le débarrasse de l'excès de chlore qu'il contient en l'agitant avec du mercure. Il est liquide. Sa densité est égale à 4,799. Il bout à 78° ; sa densité de vapeur est 5,245 ; son équivalent représente 4 volumes.

Ce chlorure de carbone se décompose sous l'influence de la chaleur en deux chlorures de carbone qui ont pour formules CCl et CCl^3 .

PRÉPARATION. — On prépare le chlorhydrate de méthylène en distillant du sulfate de méthylène avec du sel marin. Comme il est mélangé à de l'acide sulfureux, on peut le recueillir sur l'eau, qui n'en dissout que de petites quantités, et qui le débarrasse de l'acide sulfureux.

ACTION DU PHOSPHURE DE CALCIUM SUR L'ÉTHER
MÉTHYLCHLORHYDRIQUE.

Lorsqu'on fait passer un courant d'éther méthylechlorhydrique sur du phosphore de calcium chauffé à 180°, on obtient plusieurs composés liquides et solides qui renferment du phosphore au nombre de leurs éléments, et qui peuvent être considérés comme des combinaisons de méthylène C^2H^2 avec les divers phosphures d'hydrogène :

Le phosphure solide Ph^2H s'unit à 1 éq. de méthylène, et donne le composé $C^2H^4Ph^2$.
Le phosphure liquide PhH^2 s'unit à 2 éq. de méthylène, et donne le composé C^4H^6Ph .
Le phosphure gazeux PhH^3 s'unit à 3 éq. de méthylène, et donne le composé C^6H^9Ph .

Le composé $C^2H^4Ph^2$ est solide, jaune, inodore, insoluble dans l'eau.

Le composé C^4H^6Ph est une véritable base organique phosphorée. Il est liquide, fétide, spontanément inflammable, incolore, insoluble dans l'eau ; il bout à 25°. Conservé dans un flacon mal bouché, il absorbe lentement l'oxygène et se transforme en une matière cristallisable acide.

Le même composé forme, avec la plupart des acides, des sels bien définis et cristallisables. Le chlorhydrate C^4H^6Ph, HCl cristallise et peut absorber directement un nouvel équivalent d'acide chlorhydrique en devenant liquide. Sous l'influence d'un excès considérable d'acide chlorhydrique, il se convertit en chlorhydrate du composé C^6H^9Ph qui est un nouvel alcali phosphoré, et en un corps jaune qui a pour formule : Ph^2H, C^2H^2 .
(M. P. THENARD.)

ÉTHER MÉTHYLBROMHYDRIQUE, BROMHYDRATE DE MÉTHYLÈNE. C^2H^3Br .

C ²	150,00	12,63
H ³	37,50	3,15
Br.	1000,00	84,22
	1187,50		100,00

L'éther bromhydrique de l'esprit de bois est incolore. Il bout à environ 13°, sous une pression de 0^m,759. Il a une odeur pénétrante et un peu alliagée.

On l'obtient en faisant réagir le brome sur l'esprit de bois en présence du phosphore.

M. Is. Pierre conseille de mêler à une température de 5° ou 6°, 50 parties de brome, 200 d'esprit de bois incolore du commerce et 7 de phosphore. La température s'élève spontanément, et bientôt le phosphore fond. On refroidit le mélange, on décante et l'on distille le liquide avec beaucoup de précautions.

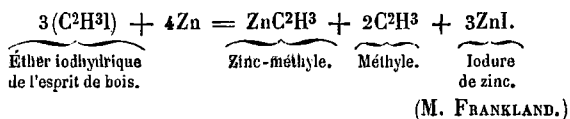
ÉTHÉR MÉTHYLIODHYRIQUE, IODHYDRATE DE MÉTHYLÈNE. C²H³I.

C ²	150,00	8,45
H ³	37,50	2,11
I.....	1586,00	89,44
	1773,50	100,00

Cet éther est liquide, incolore. Sa densité est égale à 2,237. Il bout à 50°. Sa vapeur irrite vivement les yeux.

L'éther iodhydrique de l'esprit de bois, traité par un courant de chlore, donne de l'éther chlorhydrique de l'esprit de bois parfaitement pur. (M. PIERRE.)

L'iodhydrate de méthylène, chauffé en présence du zinc dans un tube scellé à la lampe, donne du méthyle, du zinc-méthyle et de l'iodure de zinc.



Une dissolution aqueuse d'ammoniaque, en réagissant à 150° sur l'iodhydrate de méthylène, produit de l'iodhydrate d'ammoniaque, de l'iodhydrate de méthyliaque, de l'iodhydrate de biméthyliaque, de l'iodhydrate de triméthyliaque et de l'iodure de tétraméthylammonium.

(M. HOFMANN.)

On prépare l'iodhydrate de méthylène en distillant un mélange formé de 15 parties d'esprit de bois, 8 parties d'iode et 1 partie de phosphore.

ÉTHÉR MÉTHYLFLUORHYRIQUE, FLUORHYDRATE DE MÉTHYLÈNE. C²H³Fl.

C ²	150,00	35,46
H ³	37,50	8,86
Fl.....	233,43	55,68
	422,93	100,00

On obtient cet éther en distillant du sulfate de méthylène avec du fluorure de potassium. L'éther fluorhydrique de l'esprit de bois, ou fluorhydrate de méthylène, est gazeux à la température ordinaire. Sa densité est égale à 1,086. Il est incolore et inflammable ; il brûle avec une flamme bleue ; l'eau en dissout une fois et demie son volume.

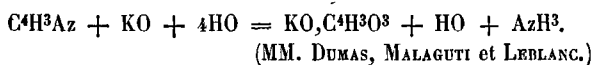
ÉTHÉR MÉTHYLCYANHYDRIQUE, CYANHYDRATE DE MÉTHYLÈNE,
 $C^4H^3Az = C^2H^3Cy$.

C ⁴	300,00	58,53
H ³	37,50	7,31
Az.....	175,00	34,16
	<u>512,50</u>		<u>100,00</u>

Le cyanhydrate de méthylène est huileux. Il bout à 77° ; la densité de sa vapeur est égale à 1,45.

Cet éther s'obtient : 1° en faisant réagir le cyanure de potassium sec sur le sulfate de méthylène pur ; 2° en mettant l'acétate d'ammoniaque ou l'acétamide en contact avec l'acide phosphorique anhydre.

Par l'action d'une solution bouillante de potasse, le cyanhydrate de méthylène régénère l'acide acétique :



ÉTHÉR MÉTHYLSULFHYDRIQUE, SULFHYDRATE DE MÉTHYLÈNE,
 MONOSULFURE DE MÉTHYLE. C^2H^3S .

C ²	150,00	38,70
H ³	37,50	9,67
S.....	200,00	51,63
	<u>387,50</u>		<u>100,00</u>

Le sulfhydrate de méthylène se prépare en faisant passer du chlorhydrate de méthylène dans une dissolution alcoolique de monosulfure de potassium. En chauffant ensuite la liqueur, on obtient à la distillation un liquide très-fluide qui est l'éther sulfhydrique de l'esprit de bois ou éther méthylsulfhydrique. Sa densité est égale à 0,845. Il bout à 41° ; sa densité de vapeur est égale à 2,115 ; son équivalent ne représente que 2 volumes.

On a pu obtenir le mercaptan du méthylène en faisant passer du chlorhydrate de méthylène dans du sulfhydrate de sulfure de potassium dissous dans l'alcool. Ce composé est représenté par C^2H^3S, HS .

(M. GREGORY.)

Le chlore attaque facilement le sulfhydrate de méthylène, et donne par la substitution successive d'équivalents de chlore aux équivalents d'hydrogène qu'il renferme une série de corps chlorés représentés par la formule suivante : $C^2H^2ClS, C^2HCl^2S, C^2Cl^3S$, et enfin, par la substitution du chlore au soufre, C^2Cl^4 .

(M. REGNAULT, A. RICHE.)

Lorsqu'on remplace, dans la préparation du sulfhydrate de méthylène,

le monosulfure de potassium par des polysulfures, on obtient le composé $C^2H^3S^2$.

En employant un persulfure en excès, on obtient finalement le corps $C^2H^3S^2$.

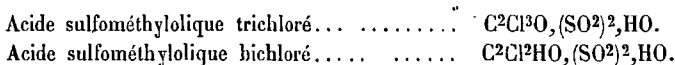
M. Cahours a préparé l'*éther méthylosulfocyanhydrique*, qui a pour formule $C^2H^3S^2Cy$.

Par l'action de l'acide azotique sur le bisulfure de méthyle (CAHOURS) et sur l'éther sulfocyanhydrique de l'esprit de bois (MUSPRATT), on obtient un acide qui a pour formule $C^2H^3O_2(SO^2)^2HO$, et qu'on peut appeler *acide sulfométhylolique*.

L'acide sulfométhylolique est huileux. Il forme avec les bases des sels solubles dans l'eau et cristallisables.

La réaction du chlore sur le sulfure de carbone en présence de l'eau fournit un composé $C^2Cl^4SO^2$, qui peut se métamorphoser en $C^2Cl^3HSO^2$.

Ces corps, traités par la potasse caustique, donnent les deux acides :



Si l'on fait réagir du zinc sur l'acide sulfométhylolique trichloré, il se transforme en acide sulfométhylolique bichloré. Par l'action du zinc sur l'acide sulfométhylolique bichloré, on obtient l'*acide sulfométhylolique monochloré* $C^2ClHO_2(SO^2)^2HO$.

Enfin, en traitant le sulfométhylolate de potasse trichloré par l'amalgame de potassium, on obtient l'*acide sulfométhylolique* identique avec celui qui résulte de l'action de l'acide azotique sur le bisulfure de méthyle, sur l'éther cyanhydrique de l'esprit de bois et sur le mercaptan méthylique. (M. KOLBE.)

MERCAPTAN MÉTHYLIQUE.

Le mercaptan méthylique, indiqué pour la première fois par MM. Dumas et Péligot, s'obtient en distillant le sulfométhylate de potasse ou de chaux avec un sulfhydrate, après avoir mis une dissolution étendue de potasse dans le récipient, qu'il faut maintenir aussi froid que possible. La liqueur qui passe, ne se mêle pas avec la dissolution de potasse; on l'en sépare et on la distille sur du chlorure de calcium. Elle a une odeur semblable à celle de la combinaison éthylique, mais plus désagréable. Elle est très-volatile, et bout à $+ 21^\circ$. Elle produit un précipité jaune dans une dissolution d'acétate de plomb. Elle présente beaucoup d'affinité pour le bioxyde de mercure, et produit ainsi une combinaison incolore et soluble dans l'alcool: sa solution saturée à la température de l'ébullition, la laisse déposer, par le refroidissement, sous la forme de cristaux feuilletés, blancs, éclatants, qui ne fondent pas à $+ 100^\circ$.

(M. GREGORY.)

BISULFURE DE MÉTHYLE.

Le bisulfure de méthyle peut être obtenu avec une égale facilité, soit en faisant passer un courant d'éther méthylchlorhydrique dans une dissolution alcoolique de bisulfure de potassium, soit en distillant un mélange de deux dissolutions concentrées de bisulfure de potassium et de sulfométhylate de chaux. On obtient, dans les deux cas, un liquide limpide, légèrement jaunâtre, qui commence à bouillir vers 110° à 112° , et dont le point d'ébullition finit par s'élever jusqu'à 160° à 170° .

Si le bisulfure alcalin dont on fait usage est bien pur, la majeure partie du liquide distille entre 110° et 120° . En mettant à part ce produit, le séchant sur du chlorure de calcium, et lui faisant subir une ou deux rectifications ménagées, on obtient un liquide qui bout entre 116° et 118° .

Le bisulfure de méthyle ainsi obtenu est, à l'état de pureté, un liquide incolore, parfaitement limpide, réfractant fortement la lumière, et doué d'une odeur d'oignon insupportable et surtout très-tenace. Sa densité est de 1,046 à la température de 18° . Il est à peine soluble dans l'eau, à laquelle il communique toutefois l'odeur qui lui est essentielle : l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions. Il bout entre 116° et 118° . Par l'approche d'un corps en ignition, il s'enflamme et brûle avec une flamme bleue, en répandant une forte odeur d'acide sulfureux.

Le chlore réagit avec énergie sur ce produit et donne les divers produits suivants dérivés par substitution : $C^2H^3ClS^2$, C^2Cl^3S . (M. A. RICHE.)

Le brome agit également sur le bisulfure d'éthyle, en formant des produits dérivés par substitution.

L'acide azotique très-étendu n'attaque pas sensiblement à froid le bisulfure de méthyle ; il n'en est pas de même de l'acide azotique de concentration moyenne. Dans ce cas, l'action est très-vive : une certaine quantité d'acide sulfurique prend naissance, en même temps qu'il se produit un acide particulier susceptible de former avec la potasse un sel qui cristallise en longues aiguilles asbestoïdes, et, avec la baryte, un sel qui cristallise en tables incolores, douées de beaucoup d'éclat. Il forme également, avec la strontiane, la chaux et l'oxyde de plomb, des sels solubles et cristallisables.

L'acide sulfurique concentré dissout à froid le bisulfure de méthyle et le décompose à chaud.

Le bisulfure de méthyle, chauffé dans une cornue avec une dissolution concentrée de potasse, distille sans paraître éprouver aucune altération.

Lorsqu'on remplace le bisulfure de potassium par le persulfure de ce métal, dans la préparation précédente, on obtient encore une quantité notable de bisulfure de méthyle ; mais il distille en dernier lieu, vers 200° environ, du *trisulfure de méthyle* $C^2H^3S^3$, de couleur ambrée, qui se comporte avec l'acide azotique et le chlore comme le précédent.

ÉTHÉR MÉTHYLSULFOCYANHYDRIQUE.

En distillant un mélange de parties égales de sulfocyanure de potassium et de sulfométhylate de chaux, employés tous deux en dissolution concentrée, il passe, avec la vapeur d'eau, un liquide jaunâtre pesant, qui, après avoir été desséché sur du chlorure de calcium, présente un point d'ébullition sensiblement fixe : les $\frac{9}{10}$ du produit passent entre 132° et 133°; pour les dernières portions, la température peut s'élever jusqu'à 137° à 138°.

La préparation de ce produit est difficile à conduire en raison des nombreux soubresauts du liquide, qui déterminent souvent des projections. Il faut avoir soin de chauffer lentement, et employer des cornues dont la capacité doit être au moins décuple de celle du mélange. L'éther méthylsulfocyanhydrique, purifié par la digestion sur du chlorure de calcium et par la rectification, est un liquide incolore et très-limpide. Il possède une odeur alliagée : sa vapeur est incommode ; elle étourdit. Il bout régulièrement entre 132° et 133°. Sa densité est de 1,115 à la température de 16°. L'eau le dissout en très-faible proportion et en acquiert néanmoins l'odeur.

L'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions.

Le chlore l'attaque très-lentement à la lumière diffuse en produisant de beaux cristaux de chlorure de cyanogène solide ; il se forme en outre du chlorure de soufre et du chlorure de carbone C²Cl⁴. (M. A. RICHE.)

La potasse attaque à peine à froid l'éther méthylsulfocyanhydrique. Une dissolution alcoolique de potasse le décompose à chaud, en donnant naissance à de l'ammoniaque et à du bisulfure de méthyle ; on retrouve, dans le résidu, du cyanure de potassium et du carbonate de potasse.

L'ammoniaque liquide l'altère assez promptement : en donnant naissance à une matière brute, analogue à l'ulmine, et à une substance blanche cristallisée ; cette dernière ne se forme qu'en petite proportion.

L'éther méthylsulfocyanhydrique, chauffé avec une dissolution alcoolique de sulfure de potassium, se décompose : il se produit du bisulfure de méthyle et du sulfocyanure de potassium.

L'acide azotique de concentration moyenne le dissout à chaud : il se sépare tout entier par le refroidissement.

ÉTHÉR MÉTHYLSULFOCARBONIQUE.

Lorsqu'on dissout du sulfocarbométhylate de potasse dans l'esprit de bois, et qu'on ajoute à ce liquide de l'iode en poudre fine, la température s'élève, et, si l'on n'a pas soin de bien refroidir, on observe un dégagement gazeux abondant. Le gaz recueilli possède une odeur d'acide sulfhydrique assez prononcée : agité avec une dissolution d'acétate de

plomb, il la colore fortement en noir ; une dissolution aqueuse de potasse n'en absorbe qu'une faible proportion et laisse un résidu gazeux, incolore, inodore, brûlant avec une flamme bleue, et précipitant alors abondamment l'eau de chaux, caractères qui appartiennent évidemment à l'oxyde de carbone. Il se sépare, en outre, de l'iode de potassium, du soufre parfaitement cristallisé et une huile brune pesante qui, purifiée par deux ou trois distillations, donne de l'éther méthylsulfocarbonique entièrement pur.

L'éther méthylsulfocarbonique, obtenu par la méthode que nous venons de décrire et purifié par la distillation, présente les propriétés suivantes. Il a l'aspect d'un liquide très-mobile, de couleur légèrement ambrée, plus pesant que l'eau : sa densité est de 1,143 à la température de 15°. Il bout vers 170° à 172° et distille sans altération. Son odeur est excessivement forte, tenace, et présente quelque chose d'aromatique. Cet éther, refroidi à quelques degrés au-dessous de zéro, ne se solidifie pas. Sa vapeur s'enflamme par l'approche d'un corps en ignition et brûle avec une flamme claire et lumineuse, en répandant une forte odeur d'acide sulfureux.

Lorsqu'on fait digérer une petite quantité de cet éther dans une dissolution alcoolique de potasse, et qu'on abandonne le mélange à lui-même pendant quelques heures, on voit se précipiter peu à peu une poudre blanche, qui n'est autre que du carbonate de potasse ; l'alcool retient en dissolution du mercaptan méthylque facile à reconnaître par son action sur les oxydes de plomb, d'or et de mercure. Si l'on abandonne le mélange à lui-même pendant quelques heures, il se forme, en outre, du sulfo-carbométhylate de potasse.

L'éther méthylsulfocarbonique est attaqué par le chlore, même à la lumière diffuse, en produisant une substance très-nettement cristallisée, d'une couleur jaune d'ambre. Sous l'influence d'un excès de chlore et de la radiation solaire, les cristaux disparaissent pour faire place à un liquide jaunâtre ; en épuisant l'action, il se dépose sur les parois du vase des cristaux aiguillés.

(M. CAHOURS.)

SULFOCARBONATE DE SULFURE DE MÉTHYLE.

La combinaison du sulfure de carbone avec le monosulfure de méthyle peut être obtenue en mélangeant une dissolution concentrée de sulfo-méthylate de chaux avec une dissolution également concentrée de sulfo-carbonate de sulfure de potassium ; on introduit ce mélange dans une cornue munie d'un récipient bitubulé, puis on chauffe doucement le vase distillatoire. On recueille alors, dans le récipient, un liquide jaunâtre, huileux, pesant ; ce liquide se précipite au fond de l'eau qui passe en même temps à la distillation. Si l'on rectifie cette matière huileuse, après l'avoir séchée sur du chlorure de calcium, on observe que son point d'ébullition n'est pas fixe ; mais la partie qui distille vers 200°, est la plus

abondante. En soumettant ce liquide à deux ou trois rectifications ménagées, on obtient un produit sensiblement pur. Le liquide, ainsi purifié, possède une couleur jaunâtre; sa densité est de 1,159 à la température de 18°. Il bout vers 204° à 205°; il est à peine soluble dans l'eau; l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions.

Le brome réagit très-vivement sur cette substance, et la transforme entièrement en une matière cristallisée, de couleur orangée, qui présente la plus parfaite ressemblance avec le bichromate de potasse; celle-ci ne se dissout ni dans l'eau, ni dans l'alcool. L'éther la dissout à peine: la dissolution, évaporée dans le vide à la température ordinaire, l'abandonne sous forme de fines aiguilles, d'un jaune orangé, qui présentent beaucoup d'éclat. Ce produit résulte de la substitution d'une molécule de brome à une molécule d'hydrogène.

Le chlore attaque vivement le sulfocarbonate de sulfure de méthyle, en donnant des produits dérivés par substitution.

L'acide azotique, de concentration moyenne, l'attaque avec l'aide de la chaleur, en dégageant d'abondantes vapeurs rutilantes et donnant naissance à une forte proportion d'acide sulfurique.

Une dissolution alcoolique de potasse le décompose en produisant du xanthate de potasse et une huile pesante qui paraît être du bisulfure de méthyle.

L'acide sulfurique concentré le dissout; l'eau le précipite de cette solution.

(M. CAHOURS.)

ÉTHER MÉTHYLTELLURHYDRIQUE. C²H³Te.

L'éther méthyltellurhydrique est une combinaison bien remarquable en ce qu'elle se comporte comme un corps simple, comme un véritable radical organométallique.

L'éther méthyltellurhydrique ou tellurométhyle est un liquide d'une couleur jaune rougeâtre, très-mobile, plus pesant que l'eau et d'une odeur alliacée très-déplaisante; son point d'ébullition est à 80°. A l'état gazeux, il a une couleur jaune comme le tellure gazeux même; il brûle avec une flamme d'un blanc bleuâtre, en répandant d'épaisses fumées d'acide tellureux.

On l'obtient facilement en soumettant à la distillation les solutions mêlées de tellure de potassium et de sulfométhylate de baryte.

Le tellurométhyle, comme le telluréthyle, se combine avec 1 équivalent d'oxygène, de chlore, de brome ou d'iode.

Oxyde de tellurométhyle C²H³TeO. — L'oxyde de tellurométhyle se présente sous la forme d'une masse blanche, cristalline, sans odeur, mais d'un goût très-désagréable. A l'air, il se liquéfie comme la potasse en attirant de l'eau et de l'acide carbonique; il bleuit parfaitement le

papier rouge de tournesol. Ces propriétés basiques sont si énergiques, qu'il dégage l'ammoniaque du chlorure d'ammonium et qu'il décompose les sels de cuivre. L'acide sulfureux le réduit, en séparant sous forme de gouttelettes huileuses le radical caractérisé par sa mauvaise odeur. On obtient aisément cet oxyde en décomposant le chlorure ou l'iode de tellurométhyle par l'oxyde d'argent mêlé avec de l'eau,

Chlorure de tellurométhyle, C^2H^3TeCl . — Le chlorure de tellurométhyle s'obtient en versant de l'acide chlorhydrique dans la dissolution de l'azotate. Ce sel se présente sous la forme d'un précipité volumineux, blanc et semblable au chlorure de plomb; en chauffant le liquide, il se dissout et se dépose ensuite par le refroidissement, sous forme de prismes transparents. Ce chlorure fond à $97^{\circ},5$: il ne paraît pas être volatil sans décomposition, quoiqu'il ait une faible odeur alliécée. Traité par l'ammoniaque, il produit du chlorure d'ammonium et de l'*oxychlorure de tellurométhyle*, $C^2H^3TeO + C^2H^3TeCl$, cristallisé.

Bromure de tellurométhyle, C^2H^3TeBr . — Le bromure de tellurométhyle ressemble parfaitement au chlorure, avec lequel il paraît être isomorphe; son point de fusion est à 89° .

Iodure de tellurométhyle, C^2H^3TeI . — Si l'on verse dans la dissolution de l'azotate d'oxyde de tellurométhyle ou du chlorure de tellurométhyle, de l'acide iodhydrique incolore ou une dissolution d'iode de potassium, il se forme un précipité d'une couleur jaune très-belle, mais qui, après quelques moments, prend une couleur rouge de cinabre. En mêlant les dissolutions chaudes, il devient immédiatement rouge et cristallisé. La substance ainsi obtenue est l'iode de tellurométhyle.

L'iode de tellurométhyle est très-peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus soluble dans l'eau chaude et surtout dans l'alcool; par le refroidissement, il se précipite de ses dissolutions, et se dépose en petits cristaux brillants, d'une belle couleur rouge.

En mêlant sa dissolution alcoolique refroidie avec de l'eau, il est précipité sous la modification jaune; mais au bout de quelques minutes, un mouvement moléculaire s'opère dans le précipité, qui est bientôt entièrement changé en petits cristaux de couleur rouge. Il est donc évident que ce corps, semblable au biiodure de mercure, peut exister sous deux formes, une jaune et une rouge, accompagnées sans doute d'une dimorphie. Toutefois cette dernière hypothèse n'a pu être vérifiée : en effet, il n'a pas été possible de fixer l'iode de tellurométhyle et de l'obtenir cristallisé sous la modification jaune. Il ne supporte pas la fusion sans se décomposer; il se change déjà à 130° en iode noir de tellure,

(MM. WÖHLER et DEAN.)

Sulfure de tellurométhyle. — Il paraît exister un sulfure liquide de

tellurométhyle qui se produit en traitant le chlorure de tellurométhyle par l'hydrogène sulfuré, mais cette substance n'a pu encore être suffisamment étudiée. En traitant l'oxyde de tellurométhyle par l'hydrogène sulfuré, il se précipite du soufre, et le tellurométhyle est mis en liberté.

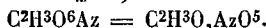
Azotate de tellurométhyle. — Le tellurométhyle, traité par l'acide azotique, se dissout en dégageant du bioxyde d'azote : le liquide tient en dissolution de l'azotate d'oxyde de tellurométhyle. Ce sel est incolore et cristallise en longs prismes très-nets; il sert pour la préparation des autres combinaisons du tellurométhyle.

Sulfate d'oxyde de tellurométhyle, C^2H^3TeO,SO^3 . — Le sulfate d'oxyde de tellurométhyle cristallise en gros cubes transparents et très-réguliers; il est très-soluble dans l'eau, mais insoluble dans l'alcool.

(MM. WÖHLER et DEAN.)

ÉTHERS A OXACIDES.

ÉTHER MÉTHYLAZOTIQUE, AZOTATE DE MÉTHYLÈNE.

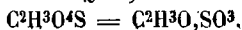


C ²	150,00	45,58
H ³	37,50	3,89
O ⁶	600,00	62,33
Az.....	175,00	18,20
	<u>962,50</u>		<u>100,00</u>

L'azotate de méthylène est liquide, d'une odeur étherée. Sa densité est égale à 1,182. Il bout à 66°; sa vapeur, chauffée à 120°, détone violemment.

On l'obtient en mélangeant dans une cornue 1 partie d'azotate de potasse, 2 parties d'acide sulfurique et 1 partie d'esprit de bois; il se produit aussitôt une élévation de température qui détermine la distillation de l'azotate de méthylène.

ÉTHER MÉTHYLSULFURIQUE, SULFATE DE MÉTHYLÈNE.



C ²	150,00	19,04
H ³	37,50	4,76
O ⁴	400,00	50,79
S.....	200,00	25,41
	<u>787,50</u>		<u>100,00</u>

PROPRIÉTÉS. — Cet éther est liquide, incolore; son odeur est alliagée. Sa densité à 22° est égale à 1,324. Il bout à 188°; sa densité de vapeur

est égale à 4,3634. Il est formé de volumes égaux d'acide sulfurique et d'éther méthylique condensés en un seul volume ; il se décompose sous l'influence de l'eau en acide sulfométhylrique et en esprit de bois ; les alcalis le transforment en sulfométhylate. Le gaz ammoniac réagit sur cet éther et le convertit en une substance cristalline nommée *sulf-améthylane*. Cette substance paraît être l'éther de l'acide sulfamidique $S^2O^5AzH^2,HO$; sa formule serait donc $C^2H^2O,S^2O^5AzH^2$.

(MM. DUMAS et PÉLIGOT.)

Le sulfate de méthylène, chauffé avec les chlorures, les cyanures, les benzoates et les succinates, donne naissance aux éthers chlorhydrique, cyanhydrique, benzoïque, succinique, etc., de l'esprit de bois.

PRÉPARATION. — Le sulfate de méthylène s'obtient en combinant l'acide sulfurique anhydre avec l'éther méthylique. On le prépare ordinairement en distillant 1 partie d'esprit de bois avec 8 ou 10 parties d'acide sulfurique ; on obtient ainsi un liquide qu'on lave avec de l'eau pour le débarrasser de l'acide qu'il contient ; on le rectifie ensuite sur la chaux et sur le chlorure de calcium. (M. REGNAULT.)

ÉTHERS MÉTHYLBORIQUES, BORATES DE MÉTHYLÈNE.

Lorsqu'on distille l'acide borique fondu et pulvérisé avec de l'esprit de bois anhydre, il se produit un éther borique qui a pour formule : $C^2H^3O,2BO^3$.

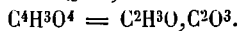
Cet éther présente l'aspect d'une masse vitreuse et molle, qui se laisse étirer en fils à la température ordinaire. Il est inflammable et brûle avec une belle flamme verte. Il se décompose au contact de l'eau en acide borique et en esprit de bois.

Le chlorure de bore réagit aussi sur l'esprit de bois, et donne un éther qui a la composition suivante : $3C^2H^3O,BO^3$.

Cet éther est liquide, incolore, d'une odeur pénétrante. Sa densité est égale à 0,955. Il bout à 72° ; la densité de sa vapeur est égale à 3,66. Il prend feu au contact des corps en ignition et brûle avec une flamme verte. L'eau le dédouble en acide borique et en esprit de bois.

(MM. EBELMEN et BOUQUET.)

ÉTHER MÉTHYLOXALIQUE, OXALATE DE MÉTHYLÈNE.



C ⁴	300,00	40,70
H ³	37,50	5,10
O ⁴	400,00	54,20
	<u>737,50</u>		<u>100,00</u>

PROPRIÉTÉS. — L'oxalate de méthylène est blanc et solide. Il cristallise en tables rhomboïdales. Cet éther entre en fusion à 51° et bout à 161°.

L'ammoniaque liquide transforme l'oxalate de méthylène en oxamide, et l'ammoniaque sèche donne naissance à de l'oxaméthylane, qui a pour formule $C^6H^3AzO^6$. On considérait autrefois l'oxaméthylane comme une combinaison d'oxamide et d'oxalate méthylique : $C^2O^2AzH^2, C^2H^3O, C^2O^3$. Mais cette substance paraît être plutôt l'éther méthylique de l'acide oxamique ; sa formule devient donc : C^2H^3O, C^4O^5, AzH^2 .

L'oxalate de méthylène, soumis à l'action du chlore, donne d'abord un éther chloré liquide qui a pour formule C^2HCl^2O, C^2O^3 (M. MALAGUTI). Sous l'influence directe de la lumière solaire, cet éther se convertit en un composé solide et cristallin qui a pour formule C^2Cl^3O, C^2O^3 . Ce corps a été étudié particulièrement par M. Cahours, qui a décrit en outre les produits qu'il donne lorsqu'on le traite par l'alcool, l'esprit de bois et l'huile de pomme de terre.

L'action de l'alcool fournit de $\left\{ \begin{array}{l} \text{l'éther chloroxycarbonique} \dots C^4H^5O, C^2ClO^3. \\ \text{et de l'éther oxalique} \dots\dots\dots C^4H^5O, C^2O^3. \end{array} \right.$

L'action de l'esprit de bois $\left\{ \begin{array}{l} \text{chloroxycarbonate de méthylène} \dots C^2H^3O, C^2ClO^3. \\ \text{fournit du} \dots\dots\dots \left\{ \begin{array}{l} \text{et de l'oxalate de méthylène} \dots\dots C^2H^3O, C^2O^3. \end{array} \right.$

L'action de l'huile de pomme $\left\{ \begin{array}{l} \text{chloroxycarbonate d'amylène} \dots C^{10}H^{11}O, C^2ClO^3. \\ \text{de terre fournit du} \dots\dots\dots \left\{ \begin{array}{l} \text{et de l'oxalate d'amylène} \dots\dots\dots C^{10}H^{11}O, C^2O^3. \end{array} \right.$

Il se dégage en même temps, pendant ces réactions, du gaz chloroxy-carbonique.

PRÉPARATION. — L'oxalate de méthylène se prépare en distillant 2 parties d'acide sulfurique, 1 partie de bioxalate de potasse et 1 partie d'esprit de bois ; il passe à la distillation sous la forme d'un corps blanc, solide, qui cristallise en tables rhomboïdales. Cet éther entre en fusion à 51° et bout à 161° .

ÉTHÉR MÉTHYLACÉTIQUE, ACÉTATE DE MÉTHYLÈNE.



C ⁶	450,00	48,64
H ⁶	75,00	8,10
O ⁴	400,00	43,26
	<u>925,00</u>		<u>100,00</u>

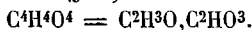
L'acétate de méthylène se produit en distillant un acétate avec de l'esprit de bois et de l'acide sulfurique. On le trouve en abondance dans les produits de la distillation du bois ; aussi accompagne-t-il souvent l'esprit de bois du commerce. Il est liquide, incolore ; son odeur est étherée et agréable. Sa densité à 22° est égale à 0,919. Il bout à 58° ;

sa densité de vapeur est égale à 2,563 ; sa formule représente 4 volumes de vapeur.

L'acétate de méthylène, soumis à la double influence du chlore et de la radiation solaire, perd 2 équivalents d'hydrogène qui sont remplacés par 2 équivalents de chlore.

En épuisant l'action du chlore sur l'acétate de méthylène, on obtient le chloracétate de méthylène perchloré, qui a pour formule $C^6Cl^6O^4 = C^2Cl^3O, C^4Cl^3O^3$. Cet éther est identique avec l'éther formique perchloré de l'alcool $C^6Cl^6O^4 = C^4Cl^5O, C^2ClO^3$. On peut donc passer ainsi de la série méthylque à la série alcoolique. (M. CLOEZ.)

ETHER MÉTHYLFORMIQUE, FORMIATE DE MÉTHYLÈNE.



C ⁴	300,00	40,00
H ⁴	50,00	6,66
O ⁴	400,00	53,34
	<u>750,00</u>		<u>100,00</u>

Le formiate de méthylène est liquide, incolore, d'une odeur agréable et moins dense que l'eau. Il entre en ébullition vers 38° ; la densité de sa vapeur est égale à 2,084.

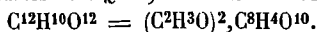
Le chlore attaque le formiate de méthylène, sous l'influence de la radiation solaire, et produit un composé $C^4Cl^4O^4$, qui a reçu le nom de *formiate de méthylène perchloré*. (M. CAHOURS.)

La potasse convertit le formiate de méthylène en esprit de bois et en formiate de potasse.

On prépare le formiate de méthylène en distillant, au bain-marie, un mélange de formiate de soude et de sulfate de méthylène.

(MM. DUMAS et PÉLIGOT.)

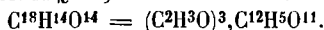
ETHER MÉTHYLTRARIQUE, TARTRATE DE MÉTHYLÈNE.



C ¹²	900,00	40,44
H ¹⁰	125,00	5,61
O ¹²	1200,00	53,95
	<u>2225,00</u>		<u>100,00</u>

Cet éther se prépare comme l'éther tartrique.

ÉTHÉR MÉTHYLCITRIQUE, CITRATE NEUTRE DE MÉTHYLÈNE.



C ¹⁸	1350,00	46,15
H ¹⁴	175,00	5,98
O ¹⁴	1400,00	47,87
	<hr/>		<hr/>
	2925,00		100,00

Le citrate neutre de méthylène cristallise en prismes réunis en groupes rayonnés ; il fond vers 75° et se décompose par la distillation. Il est sans odeur ; sa saveur est d'abord fraîche, puis amère. Cet éther est assez stable ; l'eau le décompose très-lentement, même à chaud. Les alcalis le dédoublent promptement en acide citrique et en esprit de bois. Il est soluble dans 20 parties d'eau à 15°, en toutes proportions au delà de 75° ; il est assez soluble dans l'alcool et l'esprit de bois. On l'obtient en saturant de gaz chlorhydrique une dissolution d'acide citrique dans l'esprit de bois, et distillant le mélange. Les premiers produits de la distillation doivent être rejetés ; le liquide qui passe ensuite, donne, par une évaporation lente, du citrate de méthylène cristallisé.

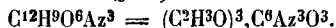
Le citrate neutre de méthylène se prépare aussi en faisant dissoudre 1 partie d'acide citrique ordinaire dans 2 parties d'esprit de bois, et en saturant la dissolution de gaz chlorhydrique. L'éther cristallise presque aussitôt en grande abondance. Une ou deux cristallisations dans l'eau suffisent pour le purifier complètement. (M. SAINT-ÉVRE.)

ÉTHÉR MÉTHYLMUCIQUE, MUCATE DE MÉTHYLÈNE. $(C^2H^3O)^2, C^{12}H^6O^{14}$.

Cet éther forme des prismes à six pans, aplatis, qui s'altèrent à 163°, se dissolvent dans l'eau et l'éther.

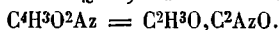
On le prépare comme l'éther mucique. (M. MALAGUTI.)

ÉTHÉR MÉTHYLCYANURIQUE, CYANURATE DE MÉTHYLÈNE.



L'éther cyanurique de l'esprit de bois se forme par la distillation du cyanurate de potasse avec le sulfométhylate de potasse. Il est solide, incolore ; il se dépose de sa solution alcoolique sous forme de petits cristaux prismatiques ; il fond à 140°, se volatilise à 295°. Sa densité de vapeur est égale à 5,98.

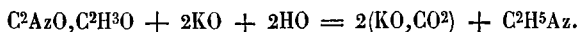
ÉTHÉR MÉTHYLCYANIQUE, CYANATE DE MÉTHYLENE.



C ⁴	300,00	42,10
H ³	37,50	5,26
O ²	200,00	28,07
Az	175,00	24,57
	<u>712,50</u>		<u>100,00</u>

Cet éther est liquide, très-volatil ; il se combine avec l'ammoniaque pour former l'*éther cyanique ammoniacal de l'esprit de bois*, ou *urée acétique* C⁴H⁶Az²O². Ce dernier corps, par l'action de l'eau, dégage de l'acide carbonique et forme la *cyaméthylane* C⁶H⁸Az²O².

L'éther cyanique de l'esprit de bois se décompose par l'action de la potasse et forme du carbonate de potasse et de la *méthyliaque* C²H⁵Az :



L'urée acétique et le cyanurate de méthylène donnent aussi de la méthyliaque par l'action de la potasse.

On obtient le cyanate de méthylène en distillant du cyanate de potasse avec un sulfométhylate alcalin.

ÉTHÉR MÉTHYLALLOPHANIQUE, ALLOPHANATE DE MÉTHYLÈNE.

L'éther allophanique de l'esprit de bois présente l'aspect d'aiguilles incolores et brillantes, qui sont solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Cet éther est préparé en faisant passer des vapeurs d'acide cyanique dans l'esprit de bois.

ÉTHÉR MÉTHYLSALICYLIQUE, SALICYLATE DE MÉTHYLÈNE.

En examinant une huile essentielle que l'on vend dans le commerce sous le nom d'*huile de Gaultheria procumbens*, M. Cahours a reconnu que cette huile a la composition de l'éther salicylique de l'esprit de bois ; il s'est aperçu en outre que cette huile présente tous les caractères d'un éther ; que, dans sa distillation avec un excès de potasse, elle peut régénérer de l'esprit de bois et donner naissance à du salicylate alcalin ; il a eu enfin l'heureuse idée de reproduire artificiellement l'huile du *Gaultheria procumbens* en préparant l'éther salicylique du méthylène.

Le salicylate de méthylène est liquide, incolore, d'une odeur agréable ; sa densité prise à 10° est égale à 1,10. Il bout à 222° ; la densité de sa vapeur est égale à 5,42. Il est peu soluble dans l'eau et se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

On doit, en outre, à M. Cahours une observation très-intéressante sur les propriétés de certains éthers composés. Ce chimiste a reconnu que ces éthers peuvent se combiner avec les bases et présenter les propriétés des acides : le salicylate de méthylène et l'éther salicylique sont dans ce cas.

Nous donnerons, en terminant l'histoire de l'esprit de bois, les formules des principaux composés méthyliques qui font ressortir l'analogie de l'esprit de bois avec l'alcool.

Ether méthylique.....	C^2H^3O .
Ether méthylique monochloré.....	C^2H^2ClO .
Ether méthylique bichloré.....	C^2HCl^2O .
Ether méthylique trichloré.....	C^2Cl^3O .
Bromhydrate de méthylène.....	C^2H^3Br .
Chlorhydrate de méthylène.....	C^2H^3Cl .
Chlorhydrate de méthylène monochloré....	$C^2H^2Cl^2$.
Chlorhydrate de méthylène perchloré....	C^2Cl^4 .
Cyanhydrate de méthylène.....	C^2H^3Cy .
Fluorhydrate de méthylène.....	C^2H^3Fl .
Iodhydrate de méthylène.....	C^2H^3I .
Sélénhydrate de méthylène.....	C^2H^3Se .
Sulfhydrate de méthylène.....	C^2H^3S .
Sulfhydrate de méthylène perchloré..	C^2Cl^3S .
Mercaptan méthylique.....	C^2H^3S, HS .
Bisulfure méthylique.....	$C^2H^3S^2$.
Trisulfure méthylique.....	$C^2H^3S^3$.
Sulfocyanhydrate de méthylène.....	$C^2H^3CyS^2$.
Sulfocarbonate méthylique.....	C^2H^3O, CS^2 .
Sulfocarbonate de sulfure méthylique....	C^2H^3S, CS^2 .
Protoborate méthylique.....	$(C^2H^3O)^3, BO^3$.
Borate méthylique.....	$C^2H^3O, 2BO^3$.
Chloroxycarbonate méthylique.....	C^2H^4O, C^2O^3Cl .
Azotite méthylique.....	C^2H^3O, AzO^3 .
Azotate méthylique.....	$C^2H^3AzO^5$.
Sulfate méthylique.....	C^2H^3O, SO^3 .
Acétate méthylique.....	$C^2H^3O, C^4H^3O^3$.
Acétate méthylique bichloré.....	$C^2HCl^2O, C^4H^3O^3$.
Trichloracétate méthylique.....	$C^2H^3O, C^4Cl^3O^3$.
Trichloracétate méthylique perchloré....	$C^2Cl^3O, C^4Cl^2O^3$.
Anisate méthylique.....	$C^2H^3O, C^{14}H^7O^5$.
Chloranisate méthylique.....	$C^2H^3O, C^{14}H^6ClO^5$.
Bromanisate méthylique.....	$C^2H^3O, C^{14}H^6BrO^5$.
Nitranisate méthylique.....	$C^2H^3O, C^{14}H^6(AzO^4)O^5$.
Benzoate méthylique.....	$C^2H^3O, C^{14}H^5O^3$.
Butyrate méthylique.....	$C^2H^3O, C^8H^7O^3$.
Caproate méthylique.....	$C^2H^3O, C^{12}H^{11}O^3$.

Caprylate méthylique.....	$C^2H^3O, C^{16}H^{15}O^3.$
Cinnamate méthylique.....	$C^2H^3O, C^{18}H^7O^3.$
Citrate triméthylique.....	$(C^2H^3O)^3, C^{12}H^5O^{11}.$
Cyanate méthylique.....	$C^2H^3O, C^2AzO.$
Cyanurate méthylique.....	$(C^2H^3O)^3, C^6Az^3O^3.$
Élaïdate méthylique.....	$C^2H^3O, C^{36}H^{33}O^3.$
Formiate méthylique.....	$C^2H^3O, C^2HO^3.$
Formiate méthylique bichloré.....	$C^2HCl^2O, C^2HO^3.$
Formiate méthylique perchloré.....	$C^2Cl^3O, C^2ClO^3.$
Margarate méthylique.....	$C^2H^3O, C^{34}H^{33}O^3.$
Moringate méthylique.....	$C^2H^3O, C^{30}H^{27}O^3.$
Mucate méthylique.....	$(C^2H^3O)^2, C^{12}H^8O^{14}.$
Oléate méthylique.....	$C^2H^3O, C^{36}H^{33}O^3.$
Oxalate méthylique.....	$C^2H^3O, C^2O^3.$
Oxalate méthylique bichloré.....	$C^2HCl^2O, C^2O^3.$
Oxalate méthylique perchloré.....	$C^2Cl^3O, C^2O^3.$
Phénate méthylique (anisol).....	$C^2H^3O, C^{12}H^5O.$
Phénate méthylique bichloré.....	$C^2H^3O, C^{12}H^3Cl^2O.$
Phénate méthylique bromé.....	$C^2H^3O, C^{12}H^4BrO.$
Phénate méthylique bibromé.....	$C^2H^3O, C^{12}H^3Br^2O.$
Phénate méthylique nitré.....	$C^2H^3O, C^{12}H^4(AzO^4)O.$
Phénate méthylique binitré.....	$C^2H^3O, C^{12}H^3(AzO^4)^2O.$
Phénate méthylique trinitré.....	$C^2H^3O, C^{12}H^3(AzO^4)^3O.$
Salicylate méthylique.....	$C^2H^3O, C^{14}H^5O^5.$
Salicylate méthylique monobromé.....	$C^2H^3O, C^{14}H^4BrO^5.$
Salicylate méthylique bibromé.....	$C^2H^3O, C^{14}H^3Br^2O^5.$
Salicylate méthylique monochloré.....	$C^2H^3O, C^{14}H^4ClO^5.$
Salicylate méthylique bichloré.....	$C^2H^3O, C^{14}H^3Cl^2O^5.$
Salicylate méthylique nitré.....	$C^2H^3O, C^{14}H^4(AzO^4)O.$
Salicylate méthylique binitré.....	$C^2H^3O, C^{14}H^3(AzO^4)^2O^5.$
Salicylate méthylique trinitré.....	$C^2H^3O, C^{14}H^2(AzO^4)^3O^5.$
Subérate méthylique.....	$C^2H^3O, C^8H^6O^3.$
Nitrotoluate méthylique.....	$C^2H^3O, C^{16}H^6(AzO^4)O^3.$

CHLOROFORME. $C^2HCl^3.$

C^2	150,00	10,05
H.....	12,50	0,83
Cl^3	1329,60	89,12
	<u>1492,10</u>	<u>100,00</u>

HISTORIQUE. — Le chloroforme a été découvert presque en même temps par MM. Soubeiran et Liebig.

Les propriétés et la composition du chloroforme ont été principalement déterminées par M. Dumas.

PROPRIÉTÉS. — Le chloroforme est liquide, incolore, d'une odeur éthérée très-agréable, d'une saveur sucrée. Sa densité à 18° est égale

à 1,48. Il bout à 60°,8 ; sa densité de vapeur est 4,2. Il brûle avec une flamme verte. Lorsqu'on le fait passer à travers un tube incandescent, il se décompose en donnant du charbon, de l'acide chlorhydrique et un corps cristallisé en longues aiguilles blanches. Il est insoluble dans l'eau, très-soluble au contraire dans l'alcool ; le potassium et l'acide sulfurique n'exercent sur lui aucune action.

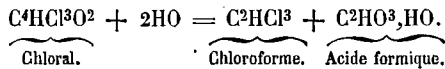
Le chlore le transforme, sous l'influence des rayons solaires, en chlorure de carbone.

L'hydrogène sulfuré donne avec le chloroforme une combinaison cristalline C^2HCl^3,HS , extrêmement altérable, et d'une odeur alliagée fort désagréable.

Les alcalis convertissent facilement le chloroforme en formiates et en chlorures. Cette réaction est caractéristique.

Le chloroforme est un anesthésique puissant ; il peut remplacer l'éther dans les opérations chirurgicales.

PRÉPARATION. — Le chloroforme se produit dans un grand nombre de circonstances : 1° dans l'action du chlore sur l'hydrogène protocarboné, ou sur le chlorhydrate de méthylène ; 2° dans la réaction des alcalis hydratés sur l'acide trichloracétique ou les trichloracétates $C^4Cl^3O^3,HO = C^2HCl^3 + 2CO^2$; 3° dans la réaction des alcalis sur le chloral :



4° dans l'action des hypochlorites sur l'alcool, l'esprit de bois, l'acétone, etc. ; 5° dans l'action du chlore sur diverses matières organiques.

Le chloroforme est devenu dans ces derniers temps un produit industriel important. Nous reproduisons ici textuellement le procédé qui a été indiqué par MM. Larocque et Huraut pour préparer ce corps avec économie.

On prend 35 à 40 litres d'eau que l'on place dans le bain-marie d'un alambic. On porte cette eau à la température de 40° environ, puis on y délaye d'abord 5 kilogrammes de chaux vive, préalablement délitée, et 10 kilogrammes de chlorure de chaux du commerce ; on y verse ensuite 1 litre 1/2 d'alcool à 85°. Lorsque le mélange est fait, on porte le plus promptement possible à l'ébullition l'eau de la cucurbitte. Au bout de quelques minutes, le chapiteau s'échauffe, et lorsque la chaleur a atteint l'extrémité du col, on ralentit le feu ; bientôt la distillation marche rapidement et se continue d'elle-même jusqu'à la fin de l'opération. On sépare alors le chloroforme par les moyens ordinaires ; seulement, comme le recommande M. Soubeiran, au lieu de rejeter les liqueurs qui surnagent le chloroforme, on les conserve pour une opération subséquente que l'on pratique immédiatement. Pour cela, on introduit de nouveau dans le bain-marie, sans rien enlever de ce qui s'y trouve, 10 litres d'eau ; puis,

lorsque la température du liquide est redescendue à 40° environ, on y ajoute 5 kilogrammes de chaux et 10 kilogrammes de chlorure de chaux. Le tout étant mélangé avec soin, on verse la liqueur dont on a séparé le chloroforme, additionnée d'un litre seulement d'alcool; on agite et l'on termine l'opération de la manière indiquée ci-dessus. Avec un alambic d'une capacité suffisante, on peut recommencer une troisième, une quatrième distillation, en employant les mêmes doses de substances et en opérant comme il est dit pour la deuxième opération. Le chloroforme obtenu est purifié par des lavages avec de petites quantités d'eau; on le distille ensuite, après l'avoir agité à plusieurs reprises différentes avec du chlorure de calcium fondu. A la rigueur, on peut se dispenser de l'emploi du chlorure de calcium en distillant au bain-marie le chloroforme bien lavé.

En pratiquant ainsi quatre opérations successives, on obtient généralement avec 4 litres 1/2 ou 3 kilogrammes 825 grammes d'alcool à 85° :

De la 1 ^{re} distillation	550 grammes de chloroforme.
2 ^e distillation	640
3 ^e distillation	700
4 ^e distillation	730
	2620

BROMOFORME. C²HBr³.

Ce composé correspond, comme on le voit, au chloroforme. On l'obtient : 1° en décomposant le bromal par les alcalis; 2° en soumettant l'hydrogène protocarboné à l'action du brôme; 3° en distillant un mélange d'alcool et d'oxybromure de calcium; 4° en faisant agir le brôme sur les citrates de potasse et de soude.

Le bromoforme est liquide. Sa densité est égale à 2,10 : il est donc plus lourd que l'acide sulfurique. Les alcalis le convertissent en formiate et en bromure alcalin.

IODOFORME. C²HI³.

L'iodoforme a été obtenu par Serullas en faisant agir du potassium ou de la potasse sur une dissolution alcoolique d'iode.

L'iodoforme est solide, jaune, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool; il se volatilise à 100° et se décompose vers 120°. Il se convertit en formiate sous l'influence d'un excès de potasse. Le chlore le convertit en chloroforme.

L'iodoforme, distillé avec du perchlore de phosphore, donne un composé représenté par la formule C²HICl². (M. BOUCHARDAT.)

Chauffé avec 3 parties de bisulfure de mercure, l'iodoforme donne naissance à un corps qui a pour formule C²HS². (M. BOUCHARDAT.)

Soumis à l'action d'un courant de cyanogène, l'iodoforme produit un nouveau corps C⁶HI³Az².

ALCOOL PROPYLIQUE. C⁶H⁸O².

C ⁶	450,00	60,00
H ⁸	100,00	13,33
O ²	200,00	26,67
	<u>750,00</u>		<u>100,00</u>

Les eaux-de-vie de marcs, soumises à la rectification, laissent pour résidu un mélange complexe de matières volatiles, parmi lesquelles se trouve un alcool particulier, l'alcool propylique.

En distillant ce mélange, l'alcool propylique, qui bout à 96°, passe en premier dans le récipient et se trouve séparé des autres substances, dont le point d'ébullition est beaucoup plus élevé.

On purifie cet alcool en le faisant digérer pendant vingt-quatre heures avec du carbonate de potasse, et en le rectifiant ensuite sur la potasse caustique.

L'alcool propylique constitue un liquide entièrement limpide, plus léger que l'eau, d'une odeur de fruits enivrante. Il est très-soluble dans l'eau, sans cependant s'y dissoudre en toutes proportions. Il bout à 96°. Il se combine avec l'acide sulfurique et donne un *acide sulfopropylique* C⁶H⁷O,(SO³)²,HO, correspondant par sa composition à l'acide sulfovinique, et peut donner naissance, comme l'alcool et l'esprit de bois, à différents éthers dont quelques-uns seront étudiés plus loin.

(M. CHANCEL.)

On a reproduit, dans ces derniers temps, l'alcool propylique par deux méthodes :

1° Si l'on dirige un courant de propylène dans de l'acide sulfurique concentré, ce gaz est absorbé avec dégagement de chaleur; si-l'on étend l'acide avec de l'eau et qu'on distille la liqueur avec du carbonate de potasse, on obtient un liquide possédant toutes les propriétés de l'alcool propylique.

2° Le gaz propylène, abandonné à la température ordinaire sur le mercure au-dessus d'une couche d'acide chlorhydrique fumant, disparaît au bout de quelques semaines. A 100°, dans des tubes fermés, la réaction est beaucoup plus rapide. On obtient ainsi de l'éther propylchlorhydrique :



au moyen duquel on peut régénérer l'alcool propylique.

(M. BERTHELOT.)

ACIDE PROPYLSULFURIQUE. — PROPYLSULFATES.

L'acide propylsulfurique s'obtient à l'état de sel de potasse en saturant par le carbonate de potasse le mélange d'acide sulfurique et d'alcool

propylique, étendu d'eau; on évapore à siccité au bain-marie, et l'on reprend le résidu par l'alcool absolu et bouillant qui dissout le *propylsulfate de potasse*. Ce sel se dépose, par le refroidissement, sous la forme de fines aiguilles extrêmement solubles dans l'eau, et anhydres.

(M. CHANCEL.)

Le propylsulfate de potasse peut aussi être obtenu en dissolvant le propylène dans l'acide sulfurique et saturant par le carbonate de potasse.

Le propylsulfate de potasse est très-soluble et très-peu stable : sa solution, même rendue d'abord alcaline, tend sans cesse à devenir acide par l'ébullition. En préparant ce sel, on observe qu'au moment où l'on étend d'eau la solution sulfurique du propylène et où on la sature par le carbonate de potasse, une certaine proportion d'alcool propylique est régénérée. En effet, cette solution, exactement neutralisée, puis distillée dans une cornue, donne tout d'abord une quantité notable de cet alcool avant de devenir acide.

Le *propylsulfate de baryte* s'obtient directement en saturant par le carbonate de baryte une dissolution d'alcool propylique ou de propylène dans l'acide sulfurique.

Le propylsulfate de baryte peut exister à deux états d'hydratation différents.

L'un de ces hydrates, qui a pour formule $S^2O^6, C^6H^7O, BaO + 6HO$, perd dans le vide son eau de cristallisation sans s'altérer. Durant l'évaporation de sa dissolution au bain-marie, il s'acidifie légèrement et noircit même sur les bords de la capsule.

L'autre hydrate correspond au sulfovinat ; il a pour formule : $S^2O^6, C^6H^7O, BaO + 2HO$.

(M. BERTHELOT.)

ACIDE PROPYLTHIONIQUE. — PROPYLTHIONATES.

Le propylène, comme le gaz oléfiant, s'unit à l'acide sulfurique fumant ; le sel calcaire, *propylthionate de chaux*, résultant de cette combinaison, correspond à l'iséthionate de chaux : il est très-déliquescent et ne forme pas non plus d'éther benzoïque.

Un sel, analogue ou identique avec le précédent, s'obtient en neutralisant par la craie la solution acide du propylène, après une ébullition prolongée. Ce sel déliquescent ne forme pas non plus d'éther benzoïque.

Enfin un sel analogue, dénué de cette même faculté, s'obtient en neutralisant par la craie le mélange d'acide sulfurique et d'alcool propylique, après le dégagement du propylène.

Ce caractère distingue l'alcool propylique de l'alcool ordinaire. En effet, le mélange de ce dernier et de l'acide sulfurique, refroidi après avoir fourni presque tout son gaz oléfiant, mais avant le boursoufflement de la masse, puis dilué et saturé par la craie, produit une variété de

sulfovinat de chaux, susceptible de donner naissance à de l'éther benzoiique. Un mélange de 1 partie d'alcool ordinaire et de 2 parties d'alcool propylique, traité de même, se comporte comme l'alcool ordinaire.

(M. BERTHELOT.)

ACIDE PROPYLXANTHIQUE.

L'acide propylxanthique s'obtient à l'état de sel de potasse en dissolvant de la potasse caustique dans l'alcool propylique et en ajoutant du sulfure de carbone à la dissolution. Ce sel se dépose sous la forme d'aiguilles très-fines.

(M. CHANCEL.)

ÉTHER PROPYLCHLORHYDRIQUE.

Le gaz propylène, abandonné à la température ordinaire, sur une couche d'acide chlorhydrique fumant, s'absorbe lentement et disparaît au bout de quelques semaines. Cette réaction a lieu même dans un tube fermé à la lampe. A 100°, trente heures suffisent pour l'accomplir. L'expérience a été répétée sur plusieurs litres, dans des ballons fermés à la lampe qui ont été ensuite ouverts sur le mercure : on a fait passer ces liquides dans une grande éprouvette renversée sur la cuve et on les a saturés avec de la soude. On a ainsi obtenu un liquide neutre, plus léger que l'eau, insoluble dans cette dernière. Ce liquide, purifié par la potasse et distillé, s'est trouvé formé en très-grande partie par un corps chloré, volatil aux environs de 40°, possédant l'odeur, le goût, la flamme de l'éther chlorhydrique. Sa composition répond à la formule de l'éther propylchlorhydrique C^3H^7Cl .

(M. BERTHELOT.)

ÉTHER PROPYLIODHYDRIQUE.

Si l'on fait réagir l'iodure de phosphore sur l'alcool propylique, on obtient de l'éther propyliodhydrique. Cette dernière substance est un composé tout à fait analogue à l'éther iodhydrique ordinaire, mais volatil seulement vers 90°. On peut, de même que ce dernier, le faire bouillir avec du mercure et de l'acide chlorhydrique, sans le décomposer. L'air le colore lentement.

ÉTHER PROPYLACÉTIQUE.

L'alcool propylique, distillé avec un mélange d'acides sulfurique et acétique, fournit de l'éther propylacétique, analogue à l'éther acétique ordinaire, mais volatil seulement vers 90°.

(M. CHANCEL.)

ALCOOL BUTYLIQUE.

L'alcool butylique pur est un liquide incolore et plus fluide que l'alcool amylique. Son odeur est très-analogue à celle de ce dernier alcool;

pendant elle est moins pénétrante, et en quelque sorte plus vineuse.

L'alcool butylique n'exerce aucun pouvoir rotatoire : traversé sur une longueur de 45 centimètres par un rayon de lumière polarisée, il n'a pas dévié d'une manière sensible le plan de polarisation. Il bout à 109°. A 18°,5, sa densité est de 0,8032. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 2,589.

L'alcool butylique s'enflamme facilement à l'approche d'un corps en combustion, et brûle avec une flamme éclairante. Il se dissout dans dix fois et demie son poids d'eau à 18°. Lorsqu'on ajoute à cette solution du chlorure de calcium, du sel marin, ou en général un sel très-soluble dans l'eau, l'alcool s'en sépare de nouveau, et forme à la surface du liquide une couche huileuse. Il dissout le chlorure de calcium et forme avec ce sel une combinaison cristallisable.

Le potassium en dégage de l'hydrogène, et il se forme de l'*alcool butylique sodé* $\left. \begin{matrix} C^8H^9 \\ K \end{matrix} \right\} O^2$. La réaction, d'abord très-vive, se ralentit beaucoup lorsque, vers la fin de l'opération, la nouvelle combinaison tend à cristalliser dans le sein de l'excès d'alcool.

Lorsqu'on fait tomber goutte à goutte de l'alcool butylique sur de la chaux sodée chauffée à 250°, il se dégage de l'hydrogène, et il se forme du butyrate de soude. Il est facile de démontrer la présence de l'acide butyrique dans le résidu en l'épuisant par l'eau, et en distillant la solution obtenue, après l'avoir légèrement sursaturée par l'acide sulfurique.

L'acide sulfurique réagit très-vivement sur l'alcool butylique : le mélange s'échauffe beaucoup, se colore, et si l'on n'a pas soin d'ajouter l'acide sulfurique par petites portions et de plonger le vase dans l'eau froide, la chaleur produite par la réaction est assez intense pour qu'il se dégage de l'acide sulfureux et qu'il se forme des hydrogènes carbonés par la déshydratation complète de l'alcool butylique. Ces carbures d'hydrogène viennent former, au bout de quelque temps, une couche incolore à la surface du liquide coloré. Il est facile de les recueillir avec une pipette. Ils sont formés par des polymères du gaz de Faraday (butène), C^8H^8 . Lorsqu'on mélange brusquement l'alcool butylique avec un excès d'acide sulfurique, la liqueur s'échauffe beaucoup, et l'on voit se dégager quelques bulles de gaz ; ce dégagement peut être activé par une douce chaleur. Le gaz étant recueilli sur l'eau et débarrassé de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique qui l'accompagnent, présente tous les caractères du butène, renfermant sans doute quelques vapeurs d'un hydrogène carboné supérieur.

Quand on mélange peu à peu l'alcool butylique avec un volume d'acide sulfurique égal au sien, en prenant soin de refroidir, il se forme de l'acide sulfobutylique.

L'alcool butylique dissout à la température ordinaire le chlorure de zinc récemment fondu, et forme une liqueur sirupeuse. Chauffé en pré-

sence d'un excès de chlorure, il se décompose en dégageant divers produits gazeux et liquides.

Les gaz qui se dégagent, sont un mélange de butène (gaz de Faraday) et d'hydrure de butyle; les produits liquides constituent divers hydrogènes carbonés qui sont un mélange de polymères du butène avec des hydrogènes carbonés moins riches en hydrogène. Ces carbures d'hydrogène, soumis à la distillation, entrent en ébullition à une température un peu supérieure à 100°, et, si l'on continue à chauffer, le thermomètre monte peu à peu sans s'arrêter jusqu'à 300° et même au delà.

L'alcool butylique peut être retiré en quantité assez notable de certains échantillons d'alcool amylique du commerce. On sait que, depuis quelques années, on fait fermenter les mélasses de betteraves qui refusent de cristalliser, et qu'on en retire des quantités considérables d'alcool. En rectifiant cet alcool, on obtient, vers la fin de la distillation, des huiles qui sont versées dans le commerce, et qui forment une des sources les plus abondantes de l'alcool amylique. Tous les chimistes qui ont rectifié cet alcool amylique brut, savent que c'est un liquide complexe, dont le point d'ébullition varie de 80° à 132° et au-dessus. Lorsqu'on fait ces rectifications, il passe d'abord de l'alcool ordinaire, puis de l'eau, qui entraînent l'un et l'autre une quantité notable d'alcool amylique. Lorsque le point d'ébullition a dépassé 100°, il s'élève assez uniformément, pour certains échantillons, jusqu'à 130° ou 132°; pour d'autres, au contraire, on remarque qu'il reste quelque temps stationnaire entre 108° et 114°. Cette circonstance tient au mélange d'une certaine quantité d'alcool butylique avec l'alcool amylique. Pour isoler l'alcool butylique, il convient d'opérer de la manière suivante :

Les produits de la distillation sont fractionnés en trois parties. On recueille séparément ce qui passe entre 80° et 105°, entre 105° et 115°, et entre 115° et 125°.

Le premier produit de la distillation est soumis à des lavages avec de l'eau, qui en sépare une grande quantité d'alcool. La couche huileuse qui surnage l'eau est soumise à de nouvelles rectifications, dans lesquelles on a soin de rejeter les premiers produits de la distillation qui passent au-dessous de 104°, et d'ajouter, dès que ce point a été atteint, les résidus à la portion passant de 105° à 115°. D'une autre part, on soumet à une série de rectifications la portion qui a passé entre 115° et 125°, en ayant soin de recueillir les premiers produits, et de rejeter les derniers. On réunit toutes les portions passant de 105° à 115° à celles qui ont déjà été obtenues antérieurement. On obtient ainsi une quantité notable d'un liquide principalement formé d'alcool butylique, mais qui renferme encore de l'alcool ordinaire, de l'eau et de l'alcool amylique. Pour le purifier, on commence par le faire bouillir pendant quarante-huit heures avec une solution concentrée de potasse caustique. Cette opération peut se faire dans une grande cornue chauffée sur un bain de sable dont le col, dirigé en haut, se trouve en rapport avec un réfri-

gérant de Liebig, incliné de telle manière que les produits qui s'y condensent, refluent sans cesse dans la cornue. Quand l'ébullition a été suffisamment prolongée, on incline le col de la cornue en bas, et l'on distille l'alcool butylique impur. Il passe avec une certaine quantité d'eau que l'on sépare. L'alcool est mis en contact avec la moitié de son poids de chaux vive qui le déshydrate. Au bout de vingt-quatre heures, on distille et l'on soumet le produit de la distillation à de nouvelles rectifications, dans lesquelles on recueille ce qui passe de 108° à 110° . Quand le point d'ébullition du produit ainsi obtenu se maintient entre ces limites de température, depuis le commencement jusqu'à la fin de la distillation, on peut le considérer comme de l'alcool butylique sensiblement pur. On abrège beaucoup la durée de ces opérations en donnant une disposition particulière à l'appareil à distillation. La cornue dont on se sert ordinairement, est remplacée par un ballon dans lequel on introduit le liquide à distiller. Le ballon est surmonté d'un tube à deux branches dont la première porte une ou deux boules, tandis que la seconde, soudée au-dessus des boules, et formant avec la première un angle aigu, va s'adapter au tube intérieur d'un réfrigérant de Liebig. La partie de la branche verticale qui est supérieure aux deux boules et qui est plus large que le reste du tube, reçoit un thermomètre qui donne la température de la vapeur au moment où elle passe à la distillation. On comprend facilement l'avantage que cette disposition présente. Quand deux liquides possédant des points d'ébullition différents distillent ensemble, la vapeur du liquide le moins volatil se condense en grande partie en s'élevant dans le tube muni des deux boules, et les parties condensées refluent dans le ballon. Quand le liquide recueilli entre certaines limites de température doit être soumis à une nouvelle distillation fractionnée, le ballon qui sert de récipient, et dans lequel il s'est rassemblé, peut servir directement de ballon distillatoire.

L'alcool butylique doit ensuite être purifié par de nombreuses distillations fractionnées. Le liquide ainsi obtenu, bien que formé essentiellement d'alcool butylique, n'est pas entièrement pur : il peut renfermer encore des traces d'alcool amylique et d'alcool ordinaire, sans que ces impuretés puissent affecter les résultats des analyses. Pour obtenir un produit parfaitement pur, il faut engager l'alcool butylique dans une combinaison facile à purifier et propre à régénérer l'alcool comme l'éther butyliodhydrique et le sulfobutylate de potasse, et régénérer ensuite l'alcool.

L'éther butyliodhydrique bout à 121° , et se sépare très-nettement et très-rapidement de l'éther iodhydrique bouillant à 146° . Cet éther peut être transformé en alcool butylique d'une manière très-simple. Une quantité notable d'éther butyliodhydrique est décomposée par l'acétate d'argent, et l'éther butylacétique ainsi obtenu est soumis à une longue ébullition avec une solution concentrée de potasse caustique. Pour empêcher que les vapeurs aqueuses n'entraînent une certaine quantité

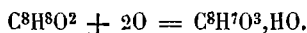
de produit, on surmonte d'un serpentín réfrigérant le ballon dans lequel s'opère la décomposition de l'éther butylacétique. L'alcool formé, après avoir été décanté et rectifié sur la baryte caustique, bout à 109°.

(M. WURTZ.)

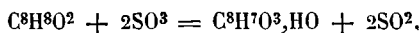
BUTYRAL, OU BUTYRALDÉHYDE. C⁸H⁸O².

C ⁸	600,00	66,66
H ⁸	100,00	11,11
O ²	200,00	22,23
	<u>900,00</u>		<u>100,00</u>

Le *butyral*, ou *aldéhyde butyrique*, est un liquide volatil, d'une odeur vive et pénétrante, particulièrement caractérisé par la propriété de se transformer en acide butyrique sous l'influence de l'air et des corps oxydants, tels que l'acide chromique et l'oxyde d'argent. Il a pour composition C⁸H⁸O². En se combinant avec 2 équivalents d'oxygène, le butyral produit 1 équivalent d'acide butyrique monohydraté, comme l'indique l'équation :



L'acide sulfurique se comporte comme un corps oxydant relativement au butyral, et le convertit en acide butyrique :



Le butyral se produit dans la distillation sèche des butyrates. On le trouve ordinairement mélangé avec la butyrone : ces deux corps ayant des points d'ébullition très-différents, 95° et 114°, peuvent être séparés facilement.

Le butyral donne, avec le perchlorure de phosphore, une substance particulière nommée *butyrène chloré*, et qui a pour formule : C⁸H⁷Cl = 4 volumes.

(M. CHANCEL.)

ACTION DU CHLORE SUR LE BUTYRAL.

Le chlore enlève successivement au butyral 1, 2, 4 équivalents d'hydrogène, et donne :

1° Le *butyral monochloré* C⁸H⁷ClO², composé liquide, incolore, plus dense que l'eau, d'une odeur pénétrante, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Il bout à 141° et distille sans altération. On le prépare en faisant passer pendant deux heures environ, à la lumière diffuse, un courant de chlore sec dans le butyral.

2° Le *butyral bichloré* C⁸H⁶Cl²O², composé huileux, bouillant vers 200°, que l'on produit en faisant réagir pendant trois heures, sous l'influence de l'insolation directe, le chlore gazeux sur le butyral.

3° Le *butyral quadrichloré* $C^8H^4Cl^4O^2$, liquide visqueux, très-dense, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, qui se forme lorsqu'on fait passer pendant trois jours le chlore gazeux et bien desséché dans le butyral soumis à l'influence de la radiation solaire.

(M. CHANCEL.)

ACIDE BUTYRONITRIQUE OU NITROMÉTACÉTIQUE. $C^6H^4(AzO^4)O^3,HO$.

C ⁶	450,00	30,25
H ⁴	50,00	..	3,36
Az.....	175,00	11,76
O ⁷	100,00	47,05
HO.....	112,50	7,58
	<hr/>		<hr/>
	1487,50		100,00

Le butyral et la butyrone, traités par l'acide azotique, donnent naissance à un acide azoté dont les sels sont fulminants. Cet acide a été découvert par M. Chancel, qui lui a donné le nom d'*acide butyronitrique*. Les analyses de cet acide, exécutées par MM. Laurent et Chancel, ont fait donner à cet acide la formule $C^6H^4(AzO^4)O^3,HO$, et le nom d'*acide nitrométacétique*.

L'acide nitrométacétique est liquide, d'un jaune foncé, d'une saveur sucrée, d'une odeur aromatique. Il est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool en toutes proportions.

Les *nitrométacétates* sont cristallisables. Le sel d'argent $AgO, C^6H^4(AzO^4)O^3,HO$ présente l'aspect de tables rhomboïdales.

Le *nitrométacétate de potasse* $KO, C^6H^4(AzO^4)O^3,HO$ ne perd son eau de cristallisation qu'à 140°, et détone vers 160°. Il est isomorphe avec le nitrométacétate d'ammoniaque.

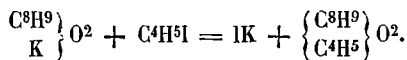
ÉTHER BUTYLIQUE.

L'éther butylique n'a pas été obtenu à l'état de pureté. Sa formation a été constatée dans les circonstances suivantes : 1° dans l'action de l'éther butyliodhydrique sur l'alcool butyliodhydrique potassé ; 2° dans l'action de l'éther butyliodhydrique sur l'iodure d'argent.

ÉTHER ÉTHYLBUTYLIQUE.

L'éther éthylbutylique a été obtenu en faisant réagir, à froid, l'éther iodhydrique sur l'alcool butylique potassé. La réaction est terminée du jour au lendemain. La masse obtenue est soumise à la distillation. Il passe d'abord une certaine quantité d'éther iodhydrique employé en excès, puis l'éther éthylbutylique formé. On recueille à part les portions bouillant à partir de 95°, qui renferment l'excès d'alcool butylique. On

traite les portions les moins volatiles par du potassium, de manière à régénérer l'alcool butylique potassé, et l'on y ajoute la portion la plus volatile. Une nouvelle quantité d'éther éthylbutylique se forme ainsi : le liquide tout entier est ensuite distillé. On recueille seulement ce qui passe de 78° à 80° ; on obtient de cette manière l'éther éthylbutylique pur, produit en vertu de la réaction suivante :



Cet éther est un liquide incolore et doué d'une odeur très-agréable : sa densité est de 0,7507. (M. WURTZ.)

ACIDE SULFOBUTYLIQUE.

L'acide sulfobutylique se forme par l'action directe de l'acide sulfurique sur l'alcool butylique. On peut l'isoler en décomposant le sulfobutylate de baryte au moyen de l'acide sulfurique.

SULFOBUTYLATES.

Le *sulfobutylate de baryte* est préparé en ajoutant par petites portions de l'acide sulfurique concentré dans un volume d'alcool butylique égal au sien. On abandonne le mélange à lui-même pendant vingt-quatre heures ; au bout de ce temps, on étend la liqueur avec dix fois son volume d'eau. Quand on a évité l'élévation de température pendant l'addition de l'acide sulfurique, la liqueur étendue d'eau est à peu près limpide, on la sature par du carbonate de baryte délayé dans l'eau ; on filtre et l'on évapore au bain-marie la solution de sulfobutylate de baryte. Dès qu'une pellicule se montre à la surface, on laisse refroidir la liqueur ; le sulfobutylate cristallise, et les eaux mères décantées fournissent par la concentration une nouvelle quantité de cristaux.

Le sulfobutylate de baryte forme de grandes lames rhomboïdales, d'une blancheur éclatante, et légèrement grasses au toucher. Ces cristaux sont très-solubles dans l'eau. A 100° ou dans le vide, ils perdent 2 équivalents d'eau.

Le *sulfobutylate de potasse* s'obtient comme le précédent. Mais on doit saturer le mélange acide, étendu de deux fois son volume d'eau seulement, par du carbonate de potasse sec, et reprendre la masse desséchée au bain-marie par l'alcool bouillant. Par le refroidissement de la liqueur filtrée, le sulfobutylate cristallise en larges paillettes nacrées qui remplissent toute la liqueur au sein de laquelle elles se déposent.

On peut aussi se procurer le sulfobutylate de potasse en décomposant une solution du sel de baryte par le carbonate de potasse.

Le sulfobutylate de potasse est un sel très-soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool bouillant, peu soluble dans l'alcool froid. La solution aqueuse, concentrée, de ce sel, est précipitable par l'alcool. Le sulfo-

butylate de potasse se dépose de sa solution alcoolique sous la forme de belles paillettes nacrées, douces au toucher. Lorsqu'on distille sa solution aqueuse avec la potasse caustique, il se forme du sulfate de potasse et de l'alcool butylique.

Le *sulfobutylate de chaux* s'obtient comme les précédents. Par l'évaporation de sa solution aqueuse, il se dépose en petits cristaux nacrés qui apparaissent au microscope sous la forme de lamelles hexagonales. Ces cristaux sont anhydres, très-solubles dans l'eau, et leur solution possède beaucoup de tendance à grimper le long des vases dans lesquels elle s'évapore.

(M. WURTZ.)

ÉTHER BUTYLCHLORHYDRIQUE. C^4H^9Cl .

L'éther butylchlorhydrique s'obtient par l'action du perchlorure de phosphore sur l'alcool butylique; la réaction est extrêmement énergique, et donne lieu à un dégagement considérable de chaleur. Comme le produit est assez volatil, il est nécessaire, pour ne pas en perdre, de bien refroidir le ballon à long col, renfermant le perchlorure, dans lequel on verse par petites portions l'alcool butylique. Le perchlorure de phosphore commence par se transformer en chloroxyde, qui agit à son tour sur les dernières portions de l'alcool. Le perchlorure de phosphore peut être remplacé avantageusement par le chloroxyde de phosphore, qui donne lieu à une réaction moins vive. Quoi qu'il en soit, on abandonne le mélange liquide à lui-même pendant vingt-quatre heures, puis on le soumet à la distillation, en recueillant ce qui passe au-dessous de 100° . Le produit obtenu est lavé avec de l'eau, déshydraté par le chlorure de calcium et rectifié. On recueille ce qui passe vers 70° .

L'éther butylchlorhydrique ainsi obtenu est un liquide moins dense que l'eau, possédant une odeur éthérée et chlorée à la fois. Le potassium le décompose vivement, en dégagant des gaz et en produisant de la chaleur.

L'éther butylchlorhydrique se forme aussi par l'action directe de l'acide chlorhydrique sur l'alcool butylique. Lorsqu'on sature ce liquide par le gaz chlorhydrique et qu'on expose cette solution dans un tube scellé à la lampe à la chaleur d'un bain-marie, il se forme une quantité assez notable d'éther butylchlorhydrique. On peut isoler facilement cet éther en distillant le produit de la réaction après l'avoir lavé avec de l'eau. L'éther butylchlorhydrique passe de 70° à 75° .

ÉTHER BUTYLBROMHYDRIQUE. C^4H^9Br .

L'éther butylbromhydrique s'obtient en versant quelques gouttes de brome dans de l'alcool butylique, et en projetant dans la liqueur convenablement refroidie un petit fragment de phosphore. Par l'agitation et au bout de quelques moments de contact, la combinaison entre le brome et le phosphore s'effectue, la réaction du bromure de phosphore

sur l'alcool s'accomplit, et la liqueur se décolore. On la traite de nouveau par le brôme et ensuite par le phosphore, et l'on continue cette série d'opérations jusqu'à ce qu'il se dégage d'abondantes vapeurs d'acide bromhydrique, et que la quantité de brôme ajoutée égale au moins le poids de l'alcool butylique employé. Au ballon qui renferme le liquide, on adapte un tube à distillation fractionnée, et l'on chauffe doucement en dirigeant les vapeurs qui se dégagent, dans un ballon renfermant de l'eau. On recueille tout ce qui passe avant 100°. L'acide bromhydrique se dissout dans cette eau, au fond de laquelle se rassemble l'éther butylbromhydrique impur. Il est lavé avec de l'eau, déshydraté au moyen de quelques fragments de chlorure de calcium, et rectifié : la portion qui passe vers 89°, et qui est l'éther butylbromhydrique pur, est recueillie à part.

L'odeur de cet éther est analogue à celle que répand l'éther butylchlorhydrique. L'éther butylbromhydrique bout à 89°. A 16°, sa densité est de 1,274. Sa densité de vapeur a été trouvée de 4,720.

Le potassium n'agit que très-lentement à froid sur l'éther butylbromhydrique; mais lorsqu'on chauffe, il se produit une réaction très-vive.

L'éther butylbromhydrique est attaqué lentement à froid par l'ammoniac. La liqueur ammoniacale donne, par l'évaporation, au bout de quelques semaines, un résidu salin, soluble dans l'eau et dans l'alcool, qui, évaporé avec du chlorure de platine, donne un beau précipité cristallin, d'un rouge-rubis.

ÉTHÉR BUTYLIODHYDRIQUE. C⁸H⁹I.

L'éther butyliodhydrique peut être préparé par la même méthode que l'éther butylbromhydrique; seulement il est inutile d'ajouter l'iode par petites portions au liquide, parce que la réaction qu'il exerce sur le phosphore est bien moins énergique que celle exercée par le brôme. Pour 1 partie d'alcool butylique parfaitement déshydraté, il convient de prendre environ 1,5 partie d'iode qu'on introduit en une seule fois dans le ballon renfermant l'alcool et entouré d'eau froide. On y projette alors peu à peu de petits morceaux de phosphore, dont les premiers déterminent une réaction assez vive; la liqueur s'échauffe et laisse échapper quelques vapeurs d'acide iodhydrique. On continue l'addition du phosphore jusqu'à ce que la quantité introduite s'élève au dixième environ du poids de l'iode. Pour compléter la formation des dernières portions d'iodure de phosphore, et pour favoriser la réaction de ce corps sur l'excès d'alcool, il est nécessaire de chauffer. La couleur très-foncée de la liqueur disparaît peu à peu pour faire place à une teinte d'un jaune brun; en même temps il se dégage des torrents d'acide iodhydrique que l'on recueille dans un peu d'eau froide, au fond de laquelle se rassemble aussi une petite quantité d'éther butyliodhydrique entraîné. Quand la couleur de l'iode a disparu et que la liqueur est en pleine ébullition, on

laisse refroidir, et on lave le liquide resté dans le ballon, d'abord avec la solution d'acide iodhydrique qui a été obtenue et qui dissout une certaine quantité d'alcool non attaqué, puis avec de l'eau pure. Le liquide décanté est déshydraté sur le chlorure de calcium. Dans cet état, il ne constitue pas encore l'éther butyliodhydrique pur, car il peut renfermer encore un petit excès d'alcool butylique qu'il est impossible d'en séparer par la distillation. Pour s'en débarrasser, il faut traiter le produit par l'iodure de phosphore. Quand ce corps se dissout à chaud dans la liqueur et s'en sépare par le refroidissement sous la forme de prismes rouges, il est certain que tout l'alcool a disparu et se trouve transformé en éther. On distille alors jusqu'à siccité; on lave le liquide distillé avec de l'eau pure; on le déshydrate au moyen du chlorure de calcium, et on le rectifie en recueillant ce qui passe entre 118° et 122°.

L'éther butyliodhydrique, récemment préparé, est un liquide limpide, incolore et très-réfringent. Comme tous les éthers iodhydriques, il se colore rapidement en brun à la lumière. A 19°, sa densité est de 1,604. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 6,217.

L'éther butyliodhydrique bout à 121°. La présence de l'eau abaisse singulièrement ce point d'ébullition. Lorsqu'on distille ensemble de l'eau et de l'éther butyliodhydrique, le thermomètre, entièrement plongé dans la vapeur, ne marque que 88° à 89°, et l'éther butyliodhydrique qui passe d'abord, est accompagné d'une petite quantité d'eau. C'est seulement lorsqu'il a distillé que le thermomètre s'élève à 100°.

L'éther butyliodhydrique ne s'enflamme que très-difficilement et seulement au contact immédiat d'un corps enflammé. Il se dégage, dans ce cas, des vapeurs d'iode. La solution aqueuse de potasse caustique l'attaque difficilement, même à la suite d'une longue ébullition. Il est décomposé par une solution alcoolique de potasse avec formation d'iodure de potassium et d'alcool butylique, difficile à séparer de l'alcool ordinaire dans lequel il se dissout.

ACTION DE L'ÉTHÉR BUTYLIODHYDRIQUE SUR LES SELS D'ARGENT.

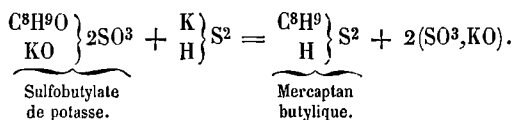
Une solution alcoolique d'azotate d'argent est instantanément précipitée par l'éther butyliodhydrique, qui réagit d'une manière très-vive sur l'azotate d'argent sec, et en général sur les sels d'argent. Ces réactions qui s'accomplissent ordinairement à froid et très-facilement à 100°, donnent lieu à la formation d'iodure d'argent et d'un nouvel éther. Presque tous les éthers composés de l'alcool butylique se forment dans ces circonstances, et en particulier les éthers butylazotique, butylcarbonique et butylacétique ont été obtenus en faisant réagir l'éther butyliodhydrique sur les sels d'argent correspondants. (M. WURTZ.)

MERCAPTAN BUTYLIQUE. C³H¹⁰S².

Le mercaptan butylique est un des composés de la série butylique que

l'on obtient le plus facilement. On le prépare en distillant au bain-marie un mélange d'une dissolution de sulfhydrate de sulfure de potassium et d'une dissolution concentrée de sulfobutylate de potasse pur, et en ayant soin de recevoir le produit dans un ballon bien refroidi. On décante le produit huileux qui s'y est condensé; on le met en digestion avec du chlorure de calcium, puis on le distille avec un thermomètre, en recueillant ce qui passe entre 85° et 95°.

La réaction qui donne naissance au mercaptan butylique est exprimée par l'équation suivante :

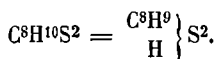


Ce composé, ainsi préparé, forme un liquide incolore, très-mobile, plus léger que l'eau, et doué de cette odeur désagréable qui caractérise les mercaptans.

Sa densité à l'état liquide est de 0,848 à la température de 11°,5. Sa densité à l'état de vapeur a été trouvée égale à 3,10.

Le mercaptan butylique bout à 88°; il est très-inflammable et brûle avec une flamme bleue très-éclairante. Il est fort peu soluble dans l'eau, se mêle en toutes proportions à l'alcool et à l'éther, et n'exerce aucune réaction sur les couleurs végétales. Il dissout le soufre et l'iode.

Sa composition est représentée par la formule



L'acide azotique étendu exerce une action très-énergique sur le mercaptan butylique; la liqueur devient rouge par la production d'une certaine quantité de bioxyde d'azote qui s'y dissout; mais elle se décolore quand on la chauffe, et l'on trouve à la surface un liquide oléagineux.

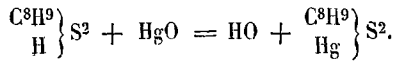
Le mercaptan butylique, comme tous les mercaptans, donne avec les oxydes métalliques des composés dans lesquels l'hydrogène est remplacé par un équivalent de métal.

Ainsi, en chauffant le mercaptan butylique avec du potassium, il s'en dégage de l'hydrogène et il se forme une matière blanche, grenue, soluble dans l'alcool, qui a pour composition $\left. \begin{array}{c} \text{C}^8\text{H}^9 \\ \text{K} \end{array} \right\} \text{S}^2$ (alcool butylsulfopotassique).

De même, en versant une solution alcoolique de mercaptan butylique dans de l'acétate de plomb, il se forme un précipité jaune cristallin dont la composition est représentée par la formule $\left. \begin{array}{c} \text{C}^8\text{H}^9 \\ \text{Pb} \end{array} \right\} \text{S}^2$.

La combinaison du mercaptan butylique avec l'oxyde rouge de mer-

cure s'effectue avec un grand dégagement de chaleur et donne naissance au *butylmercaptide de mercure*, ou à l'*alcool butylsulfomercurique*, conformément à l'équation



La meilleure manière de l'obtenir consiste à verser peu à peu une solution alcoolique de mercaptan butylique sur de l'oxyde rouge de mercure. Il y a immédiatement combinaison des deux corps avec élévation de température, et il se forme une substance blanche. On dissout cette dernière dans l'alcool bouillant qui laisse déposer, par le refroidissement, des paillettes blanches, nacrées, très-fusibles et grasses au toucher. Ces paillettes, traitées par l'hydrogène sulfuré, se décomposent; il se forme du sulfure de mercure et du mercaptan butylique.

La combinaison qui se produit par l'action de l'oxyde rouge de mercure sur le mercaptan butylique peut être représentée par la formule



Le mercaptan butylique se combine également avec d'autres oxydes métalliques. Ainsi, il précipite l'acétate de cuivre en blanc, le perchlore d'or en blanc. (M. EDMOND HUMANN.)

ÉTHER BUTYLAZOTIQUE.

L'éther butylazotique est obtenu de la manière suivante. Quelques grammes d'azotate d'argent fondu sont pulvérisés et mélangés avec un peu d'urée préalablement fondue. Ce mélange est introduit dans une petite cornue et traité par l'éther butyliodhydrique. La quantité de cet éther qui est employée ne doit pas suffire tout à fait pour décomposer tout l'azotate dont il doit rester, par conséquent, un léger excès. Au moment même du contact, une réaction très-vive s'établit, et la chaleur dégagée suffit pour volatiliser une portion de l'éther butylazotique formé par double décomposition. Pour le distiller tout entier, on plonge la petite cornue dans un bain d'huile chauffé de 140° à 150°. L'éther butylazotique distille sous la forme d'un liquide incolore, et il reste de l'iodure d'argent dans la cornue. L'éther butylazotique impur ainsi obtenu est lavé avec de l'eau légèrement alcaline et déshydraté sur le chlorure de calcium. Il est bon d'opérer sur des quantités peu considérables; car la réaction serait très-vive, surtout en présence d'un excès d'azotate d'argent.

L'éther butylazotique, obtenu par ce procédé, est un liquide incolore, plus dense que l'eau. Sa saveur, d'abord douce, devient rapidement piquante et aromatique. Il bout vers 130°. Il est inflammable et brûle avec une flamme livide. Sa vapeur ne détone pas. La potasse alcoolique

le dédouble en alcool butylique et en azotate de potasse. L'hydrogène sulfuré ne l'attaque pas.

ÉTHÉR BUTYLSULFURIQUE.

L'éther butyliodhydrique réagit à la température ordinaire sur le sulfate d'argent, en formant de l'éther butylsulfurique et de l'iode d'argent. La chaleur dégagée dans cette réaction est assez forte pour décomposer l'éther butylsulfurique : le mélange des matières noircit sur quelques points, et lorsqu'on ouvre le ballon dans lequel elles ont réagi, il se manifeste une odeur très-intense d'acide sulfureux. On peut bien modérer la réaction en plongeant dans l'eau froide le vase dans lequel elle s'accomplit; mais l'éther butylsulfurique est tellement instable, qu'il se décompose du jour au lendemain, avec formation d'acide sulfureux, d'un hydrocarbure coloré et visqueux, et enfin d'un acide conjugué particulier qu'on peut extraire en traitant le résidu par l'eau. Lorsqu'on sature par la baryte le liquide acide filtré, et qu'on sépare le sulfate de baryte qui se forme en petite quantité, on obtient une solution d'un sel de baryte qui se dessèche dans le vide en une masse gommeuse.

ÉTHÉR BUTYLCARBONIQUE.

L'éther butylcarbonique se prépare de la manière suivante :

On introduit dans un matras d'essayeur, de verre fort, 12 grammes de carbonate d'argent et 12 grammes d'éther butyliodhydrique, puis on ferme le col du matras à la lampe et l'on expose le matras pendant deux jours à la chaleur d'un bain-marie. Lorsqu'on ouvre le matras après son complet refroidissement, il s'en échappe une certaine quantité d'acide carbonique et un gaz inflammable (butène), brûlant avec une flamme fuligineuse. On retire par la distillation au bain d'huile le liquide formé dans la réaction. Ce qui passe au-dessus de 180° est recueilli à part et rectifié de nouveau. Ce produit est l'éther butylcarbonique, formé par double décomposition entre le carbonate d'argent et l'éther butyliodhydrique.

L'éther butylcarbonique ainsi obtenu est incolore, limpide, plus léger que l'eau, et possède une odeur très-agréable qui rappelle l'éther carbonique. Son point d'ébullition est situé à 190°. L'ammoniaque gazeuse le décompose en alcool butylique et en butyluréthane.

ÉTHÉR BUTYLACÉTIQUE.

L'éther butylacétique s'obtient par double décomposition en faisant réagir l'éther butyliodhydrique sur l'acétate d'argent. On introduit ce sel sec dans un matras d'essayeur, et l'on ajoute une quantité presque équivalente d'éther butyliodhydrique. Pour être sûr de la complète décomposition de l'éther butyliodhydrique, il est bon d'employer un léger

excès d'acétate. Les matières sont enfermées dans un matras d'essayeur qui est fermé hermétiquement à la lampe et plongé pendant quelques heures dans un bain-marie. Il se forme de l'iodure d'argent et de l'éther butylacétique qui est séparé par la distillation. Le produit obtenu est lavé avec de l'eau rendue alcaline au moyen du carbonate de soude, déshydraté par le chlorure de calcium et rectifié.

L'éther butylacétique pur est un liquide étheré, parfaitement incolore, doué d'une odeur très-agréable. Il bout à 114°. A 16°, sa densité est de 0,8845. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 4,073.

L'éther butylacétique, soumis à une longue ébullition avec une solution de potasse caustique, se décompose, comme les éthers correspondants, en acide acétique qui s'unit à la potasse et en alcool butylique.

L'éther butylacétique peut aussi être obtenu en distillant au bain d'huile des quantités équivalentes de sulfobutylate de potasse et d'acétate de potasse récemment fondu.

ÉTHER BUTYLFORMIQUE.

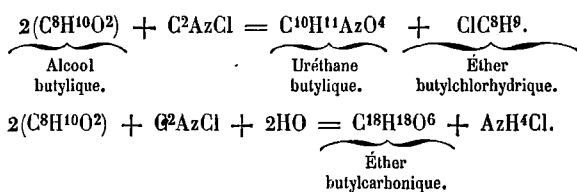
L'éther butylformique peut être préparé par un mode de traitement analogue à celui qui permet d'obtenir l'éther butylacétique.

L'éther butylformique est un liquide bouillant vers 100°, doué d'une odeur agréable.

URÉTHANE BUTYLIQUE. C¹⁰H¹¹AzO⁴.

L'uréthane butylique s'obtient en faisant agir le chlorure de cyanogène, gazeux ou liquide, sur l'alcool butylique.

La réaction s'accomplit conformément aux équations suivantes :



La meilleure manière de l'obtenir consiste à verser du chlorure de cyanogène liquide dans de l'alcool butylique. La réaction s'accomplit rapidement à chaud, et, au bout de quelque temps, à la température ordinaire. Elle est ordinairement accusée par une masse de cristaux de sel ammoniac qui se forment au sein de la liqueur, dans le cas où l'alcool butylique renfermait un peu d'eau. Elle est terminée lorsque l'odeur du chlorure de cyanogène a entièrement disparu. Pour l'activer, on fait bien de chauffer le tout au bain-marie, dans un tube scellé à la lampe. Après le refroidissement, on exprime bien les cristaux, on introduit le liquide dans une cornue, et l'on distille. Quand les deux tiers du liquide

ont à peu près distillé, on change de récipient, et l'on recueille à part ce qui passe au-dessus de 220°.

On obtient ainsi un liquide oléagineux, qui se solidifie par le refroidissement, et se prend en partie dans le col de la cornue en une masse cristalline, brillante et grasse au toucher, qui constitue l'uréthane butylique. On la recueille avec soin et on la comprime entre des feuilles de papier joseph ; on la purifie enfin en la faisant cristalliser dans l'alcool bouillant.

L'uréthane butylique ainsi préparée se présente sous la forme de belles paillettes nacrées, très-brillantes et grasses au toucher, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther : elles fondent à une très-douce chaleur et distillent sans altération. (M. EDMOND HUMANN.)

ALCOOL AMYLIQUE.

On trouve dans l'eau-de-vie de marc, ou dans les résidus des distilleries d'eau-de-vie de fécule, un liquide connu sous le nom d'*huile de pomme de terre*, et qui présente toutes les propriétés chimiques d'un alcool. La véritable nature de l'huile de pomme de terre a été constatée par M. Cahours, qui a donné à ce composé le nom d'*alcool amylique*.

Dans ces derniers temps, M. Balard a complété la série des composés amyliques en découvrant un grand nombre d'éthers nouveaux. On peut dire aujourd'hui que la série amylique est presque aussi complète que celle de l'alcool ou de l'esprit de bois. Nous donnons, dans le tableau suivant, les formules des principaux composés amyliques qui ont été obtenus à l'état de pureté :

		Volumes de vapeur.
Huile de pomme de terre, alcool amylique.	$C^{10}H^{12}O^2$.	4
Aldéhyde amylique.....	$C^{10}H^{10}O^2$.	4
Acide amylique ou valérianique.....	$C^{10}H^9O^3, HO$.	4
Éther amylique	$C^{10}H^{11}O$.	2
Chlorhydrate amylique.....	$C^{10}H^{11}Cl$.	4
Bromhydrate amylique.....	$C^{10}H^{11}Br$.	4
Iodhydrate amylique	$C^{10}H^{11}I$.	4
Cyanhydrate amylique.....	$C^{10}H^{11}Cy$.	4
Sulfhydrate amylique.....	$C^{10}H^{11}S$.	2
Éther amylicétique.....	$C^{10}H^{11}O, C^4H^3O^3$.	4
Éther amyloxalique.....	$C^{10}H^{11}O, C^2O^3$.	2
Éther amylozotique.....	$C^{10}H^{11}O, AzO^5$.	
Éther amylozoteux.....	$C^{10}H^{11}O, AzO^3$.	
Éthers amyloboriques	$\left\{ \begin{array}{l} C^{10}H^{11}O, BO^6. \\ (C^{10}H^{11}O)^3, BO^3. \end{array} \right.$	

Éther amylosilicique	$(C^{10}H^{11}O^3), SiO^3.$
Éther amyloxamique	$C^{10}H^{11}O, C^{40}A_5ZH^2.$
Éther amyvalériannique	$C^{10}H^{11}O, C^{10}H^9O^3.$
Éther benzamylique	$C^{10}H^{11}O, C^{14}H^5O^3.$
Mercaptan amylique	$C^{10}H^{11}S, HS.$
Amyloxanthate de potasse	$KOC^{10}H^{11}O, (CS^2)^2.$
Oxalamylate de chaux	$CaO, C^{10}H^{11}O, (C^2O^3)^2.$
Sulfamylate de potasse	$KO, C^{10}H^{11}O, (SO^3)^2.$
Éther amylyphosphoreux	$(C^{10}H^{11}O)^2, PhHO^4.$
Acide amylyphosphoreux	$C^{10}H^{11}O, PhHO^4, HQ.$

Après avoir constaté l'analogie qui existe entre les composés alcooliques et amyliques, nous examinerons les principales combinaisons amyliques.

ALCOOL AMYLIQUE. $C^{10}H^{12}O^2.$

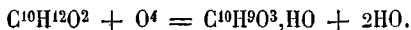
C^{10}	750,00	68,18
H^{12}	150,00	13,63
O^2	200,00	18,19
	<u>1100,00</u>		<u>100,00</u>

PROPRIÉTÉS. — L'huile essentielle de pomme de terre, ou *alcool amylique*, est liquide, incolore, très-fluide; son odeur est nauséabonde et caractéristique, sa saveur âcre. Ce corps est inflammable et bout à 132°. Sa densité est égale à 0,812; sa densité de vapeur est égale à 3,147. Sa formule correspond à 4 volumes.

L'alcool amylique se solidifie à -20° . Il tache le papier; il est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther.

Si l'on appelle *amylène* un hydrogène carboné qui a pour formule $C^{10}H^{10}$, ou *amyle* un radical représenté par $C^{10}H^{11}$, l'huile de pomme de terre peut être considérée comme un bihydrate d'amylène, $C^{10}H^{10}, H^2O^2$, ou comme un hydrate d'oxyde d'amyle, $C^{10}H^{11}O, HO$.

L'alcool amylique dissout le soufre, le phosphore et l'iode. Sous les influences oxydantes, l'alcool amylique se transforme en acide valériannique :



Cette transformation s'opère : 1° par l'action prolongée de l'air atmosphérique; 2° par l'action de l'oxygène et du noir de platine; 3° sous l'influence des acides azotique et chlorique, de l'hydrate de potasse, etc.

Le bichlorure d'étain se combine avec l'alcool amylique et forme un composé cristallin qui se détruit sous l'influence de l'eau.

Le chlore agit vivement sur l'alcool amylique, et donne naissance à un corps chloré $C^{20}H^{17}Cl^3O^4$, nommé *chloramylal*. (M. CAHOURS.)

Le protochlorure de phosphore s'échauffe beaucoup au contact de l'alcool amylique, et produit du phosphite d'amylène.

Le potassium réagit sur l'alcool amylique et donne un composé (*amylate de potasse, alcool amylique potassé*) dont la formule est $\text{KO}, \text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{O}$.

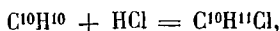
L'huile de pomme de terre, si infecte, est devenue dans les mains des chimistes la base de certains éthers qui, dissous dans l'alcool, reproduisent, à s'y méprendre, le parfum de certains fruits, si bien que les parfumeurs et les distillateurs anglais s'en sont emparés pour aromatiser avec plus d'économie leurs diverses préparations.

Ainsi, en distillant 1 partie d'huile de pomme de terre avec 2 parties d'acétate de potasse et 1 partie d'acide sulfurique, on produit l'éther amylicétique, qui sert à faire l'essence de poire, ou *pear-oil* des Anglais. Avec l'huile de pomme de terre et l'acide valérianique, on donne naissance à l'éther amyvalérique, qui, avec l'alcool, constitue l'essence de pomme, ou *apple-oil* des Anglais.

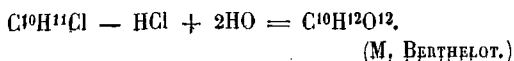
PRÉPARATION. — On obtient l'alcool amylique en distillant les eaux-de-vie de marc ou de fécule. Il passe dans le récipient une eau opaline qui abandonne, par le repos, une couche huileuse d'alcool amylique impur.

Pour purifier cet alcool, il faut le soumettre à une nouvelle distillation, mettre à part les produits qui se volatilisent entre 128° et 135°, et les distiller une dernière fois en recueillant seulement les parties dont le point d'ébullition est à 132°.

On peut aussi reconstituer par synthèse l'alcool amylique. Pour cela on combine d'abord l'amylène avec l'acide chlorhydrique :



puis on substitue à l'hydracide les éléments de l'eau :



ALDÉHYDE AMYLIQUE. — VALÉRAL, $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^2$.

C ¹⁰	750,00		69,76
H ¹⁰	125,00		11,62
O ²	200,00		18,62
	1075,00		100,00

Le valéral a été obtenu par M. Chancel en distillant le valérianate de baryte. Il est liquide, incolore; il bout à 100°. Sa densité est égale à 0,820; sa densité de vapeur est égale à 2,93 et correspond à 4 volumes. Il a une saveur brûlante, une odeur pénétrante; il est insoluble dans l'eau, soluble au contraire en toutes proportions dans l'alcool, l'éther et les huiles essentielles; il est combustible. Les corps oxydants le transforment rapidement en acide valérianique. Cette oxydation se produit également sous l'influence de l'oxygène et de la mousse de platine.

Le valéral se combine avec l'acide acétique anhydre, et donne du *valéral diacétique*, $C^{10}H^{10}O^2, 2C^4H^3O^3$, qui est obtenu de la manière suivante :

Le valéral est chauffé à 200°, pendant huit heures, avec l'acide acétique anhydre, dans la proportion de 1 équivalent du premier et de 2 équivalents du second. La distillation fractionnée du produit fournit un liquide bouillant d'une manière constante à 195°, et possédant une odeur éthérée, agréable; ce liquide est le valéral diacétique, isomérique avec l'amylglycol diacétique que nous étudierons plus loin.

L'acide acétique hydraté se combine de même au valéral lorsqu'on chauffe les deux substances à 200° pendant quatre heures.

Une combinaison d'acide benzoïque anhydre et de valéral peut être obtenue en chauffant les deux corps ensemble à 260° pendant six heures. Le produit ayant été soumis à la distillation, il a passé à 264° un liquide qui a été rectifié et qui s'est pris, par le refroidissement, en une masse cristalline blanche : la substance ainsi obtenue est le *valéral dibenzoïque* qui fond à 111° et bout à 264°. La potasse le dédouble en benzoate de potasse et en valéral.

(MM. GUTHRIE et KOLBE.)

ÉTHER AMYLIQUE. $C^{10}H^{10}O$.

C^{10}	750,00	75,94
H^{11}	137,50	13,92
O	100,00	10,14
	<hr/>		<hr/>
	987,50		100,00

L'éther amylique est liquide, son odeur est suave; il bout vers 112°. On le prépare en introduisant du chlorhydrate d'amylène $C^{10}H^{11}Cl$ et une dissolution concentrée de potasse dans un tube de verre qu'on expose à la température de 100°, après l'avoir fermé à la lampe; il se forme du chlorure de potassium et de l'éther amylique qui surnage. (M. BALARD.)

Le même éther se produit aussi lorsqu'on distille l'alcool amylique avec de l'acide sulfurique.

(M. GAULTIER DE CLAUFRY.)

ACIDE SULFAMYLIQUE. $C^{10}H^{10}O^7S^2, HO = C^{10}H^{10}(SO^3)^2, HO$.

C^{10}	750,00	35,71
H^{11}	137,50	..	6,54
O^7	700,00	33,33
S^2	400,00	19,04
HO	112,50	5,38
	<hr/>		<hr/>
	2100,00		100,00

Cet acide cristallise difficilement. Il se dédouble, sous l'influence prolongée de l'eau bouillante, en acide sulfurique et en alcool amylique.

On prépare l'acide sulfamylique en mélangeant des poids égaux d'acide sulfurique et d'alcool amylique; la liqueur est saturée ensuite par le

carbonate de baryte : on la filtre ; il reste en dissolution du sulfamylate de baryte. Ce sel, décomposé par l'acide sulfurique, donne l'acide sulfamylque.

Les sulfamylates sont généralement cristallisables. Ils se dissolvent tous dans l'eau ; la plupart sont solubles dans l'alcool, et quelques-uns dans l'éther. Ils s'effleurissent légèrement à l'air, et perdent la totalité de leur eau de cristallisation quand ils sont exposés dans le vide, ou bien lorsqu'ils sont chauffés dans une étuve à courant d'air.

Certains sulfamylates ne peuvent être soumis à cette dessiccation, sans subir un commencement de décomposition.

On obtient les sulfamylates :

1° En saturant directement l'acide sulfamylque par les oxydes ou les carbonates métalliques.

2° En décomposant le sulfamylate de chaux par un carbonate.

3° En faisant réagir un sulfate sur du sulfamylate de baryte.

Nous donnons ici les formules des principaux sulfamylates :

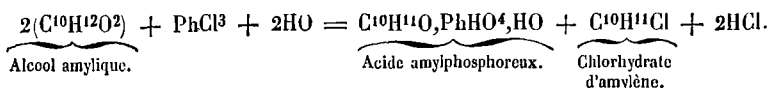
Sulfamylate de potasse.....	KO, C ¹⁰ H ¹¹ O, (SO ³) ² , 2HO.
Sulfamylate de soude.....	NaO, C ¹⁰ H ¹¹ O, (SO ³) ² , 3HO.
Sulfamylate d'ammoniaque....	AzH ³ , HO, C ¹⁰ H ¹¹ O, (SO ³) ² .
Sulfamylate de baryte.....	BaO, C ¹⁰ H ¹¹ O, (SO ³) ² , 2HO.
Sulfamylate de strontiane....	StO, C ¹⁰ H ¹¹ O, (SO ³) ² , 2HO.
Sulfamylate de chaux.....	CaO, C ¹⁰ H ¹¹ O, (SO ³) ² , 2HO.
Sulfamylate de magnésie....	MgO, C ¹⁰ H ¹¹ O, (SO ³) ² , 4HO.
Sulfamylate de manganèse....	MnO, C ¹⁰ H ¹¹ O, (SO ³) ² , 4HO.
Sulfamylate de zinc.....	ZnO, C ¹⁰ H ¹¹ O, (SO ³) ² , 2HO.
Sulfamylate de nickel.....	NiO, C ¹⁰ H ¹¹ O, (SO ³) ² , 2HO.
Sulfamylate de plomb.....	PbO, C ¹⁰ H ¹¹ O, (SO ³) ² , HO.
Sulfamylate de cuivre.....	CuO, C ¹⁰ H ¹¹ O, (SO ³) ² , 4HO.
Sulfamylate de mercure.....	HgO, C ¹⁰ H ¹¹ O, (SO ³) ² , 2HO.
Sulfamylate d'argent.....	AgO, C ¹⁰ H ¹¹ O, (SO ³) ² .

(M. CAHOURS.)

ACIDE AMYLPHOSPHOREUX. C¹⁰H¹²O⁵Ph, HO = C¹⁰H¹¹O, PhHO⁴, HO.

C ¹⁰	750,00	39,21
H ¹²	150,00	7,84
O ⁵	500,00	26,14
Ph.....	400,00	20,91
HO	112,50	5,90
	<hr/>		<hr/>
	1912,50		100,00

Cet acide prend naissance lorsqu'on fait réagir, en présence de l'eau, du protochlorure de phosphore sur de l'alcool amylique :



En saturant par une dissolution étendue de carbonate de soude le liquide huileux provenant de cette réaction, on obtient de l'amylophosphite de soude. Ce sel, décomposé par l'acide chlorhydrique, donne l'acide amylophosphoreux.

L'acide amylophosphoreux est liquide, oléagineux, inodore et soluble dans l'eau.

La dissolution d'acide amylophosphoreux se décompose spontanément en acide phosphoreux et en alcool amylique.

Les amylophosphites sont à peine connus. (M. WURTZ.)

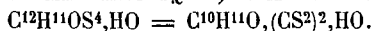
ACIDE AMYLOPHOSPHORIQUE.

L'acide amylophosphorique est préparé par le procédé suivant. Des parties égales d'alcool amylique et d'acide phosphorique sont mélangées dans un ballon, et le mélange est abandonné à lui-même pendant vingt-quatre heures dans une étuve chauffée de 60° à 80°. Au bout de ce temps, le liquide acide et coloré en rouge intense est agité avec de l'eau qui dissout l'acide amylophosphorique et l'acide phosphorique libre. Cette solution est neutralisée par le carbonate de soude et évaporée presque à siccité au bain-marie, et le résidu est repris à chaud par l'alcool, qui dissout l'amylophosphate de potasse. Ce sel, purifié par une nouvelle dissolution dans l'alcool absolu, constitue à l'état sec une masse jaunâtre formée de petites paillettes cristallines. Il attire l'humidité de l'air et se résout peu à peu en un liquide épais. Il se dissout en toutes proportions dans l'eau et assez facilement dans l'alcool chaud. Il est insoluble dans l'éther. Sa composition est représentée probablement par la formule $C^{10}H^{10}O, 2KO, PhO^5$.

Les *amylophosphates* sont presque tous insolubles ou peu solubles dans l'eau et peuvent être préparés au moyen du sel de potasse par double décomposition : ils sont plus stables que les sulfovinates et les phospho-vinates.

L'*amylophosphate de cuivre*, décomposé par l'hydrogène sulfuré, fournit l'acide amylophosphorique, qui est concentré au bain-marie : au bout de quelque temps, il se sépare de la solution sirupeuse de petits cristaux très-déliquescents. (M. F. GUTHRIE.)

ACIDE BISULFOCARBAMYLIQUE, ACIDE XANTHAMYLIQUE.



C ¹²	900,00	43,90
H ¹¹ ..	137,50	6,70
O ...	100,00	4,87
S ⁴	800,00	39,02
HO	112,50	5,51
	<u>2050,00</u>			<u>100,00</u>

Lorsqu'on fait réagir du sulfure de carbone sur de la potasse dissoute

dans l'alcool amylique, il se produit du xanthamylate de potasse qui cristallise en lamelles brillantes, d'un jaune pâle. Ce sel, traité par l'acide chlorhydrique, donne l'acide xanthamylique.

L'acide xanthamylique est liquide, oléagineux, de couleur jaune. Il brûle avec une flamme lumineuse, et se décompose au contact de l'eau.

Le *xanthamylate de plomb* a pour formule : $\text{PbO}, \text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{O}, (\text{C}_2\text{O}_3)^2$.

(M. DE KONINGK.)

ACIDE OXALAMYLIQUE. $\text{C}^{14}\text{H}^{11}\text{O}_7, \text{HO} = \text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{O}, (\text{C}_2\text{O}_3)^2, \text{HO}$.

C ¹⁴	1050,00	52,50
H ¹¹	137,50	6,87
O ⁷	700,00	35,00
HO	112,50	5,63
	<hr/>	<hr/>
	2000,00	100,00

L'acide oxalamylique est liquide, oléagineux, d'une odeur de punaise caractéristique. Il forme avec les bases des sels très-peu stables. On l'obtient en chauffant de l'alcool amylique avec un excès d'acide oxalique cristallisé. Il se produit une liqueur huileuse qui, saturée à une douce chaleur par le carbonate de chaux, dépose de l'oxalate de chaux insoluble, et retient en dissolution de l'oxalamylate de chaux. Ce sel, décomposé par l'acide sulfurique, donne l'acide oxalamylique.

Les oxalamylates se dédoublent, sous l'influence prolongée de l'eau bouillante, en oxalates et en alcool amylique.

L'*oxalamylate d'argent* $\text{AgO}, \text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{O}, (\text{C}_2\text{O}_3)^2$ présente l'aspect de lamelles anhydres, d'un éclat nacré, qui sont solubles dans l'eau. (M. BALARD.)

ACIDE TARTRAMYLIQUE. $\text{C}^{18}\text{H}^{15}\text{O}^{11}, \text{HO} = \text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{O}, \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^{10}, \text{HO}$.

C ¹⁸	1350,00	49,09
H ¹⁵	187,50	6,81
O ¹¹	1100,00	40,00
HO	112,50	4,10
	<hr/>	<hr/>
	2750,00	100,00

L'acide tartramylique est amorphe, de couleur blanche, inodore, et d'une saveur amère. On l'obtient en traitant l'alcool amylique par l'acide tartrique.

Le tartramylate d'argent a pour formule : $\text{AgO}, \text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{O}, \text{C}^8\text{H}^4\text{O}^{10}$.

(M. BALARD.)

ÉTHÉR AMYLCHLORHYDRIQUE. — CHLORHYDRATE D'AMYLÈNE.
C¹⁰H¹¹Cl.

C ¹⁰	750,00	56,36
H ¹¹	137,50	10,33
Cl.	443,20	33,31
	<u>1330,70</u>		<u>100,00</u>

Cet éther est liquide, incolore; il bout à 102°. Son odeur est aromatique. Sa densité de vapeur est égale à 3,71 et correspond à 4 volumes. Soumis à l'influence du chlore, il donne naissance à un composé qui a pour formule C¹⁰H³Cl⁹.

On obtient le chlorhydrate d'amylène en distillant des parties égales d'alcool amylique et de perchlorure de phosphore.

Le chlorhydrate d'amylène, chauffé en vase clos avec du monosulfure de potassium, donne naissance à du sulfhydrate d'amylène C¹⁰H¹¹S. Cet éther est liquide, il bout à 216°. Son odeur est très-désagréable et rappelle celle de l'oignon. Sa densité de vapeur est égale à 6,08 et correspond à 2 volumes.

(M. BALARD.)

Lorsqu'on met en vase clos le chlorhydrate d'amylène en contact avec du sulfhydrate de sulfure de potassium, on obtient le mercaptan amylique C¹⁰H¹¹S₂HS.

ÉTHÉR AMYLBROMHYDRIQUE. — BROMHYDRATE D'AMYLÈNE.
C¹⁰H¹¹Br.

C ¹⁰	750,00	39,73
H ¹¹	137,50	7,28
Br.	1000,00	52,99
	<u>1887,50</u>		<u>100,00</u>

Le bromhydrate d'amylène est liquide, incolore, volatil, d'une odeur alliacée et piquante. Sa vapeur est inflammable et brûle avec une flamme verte. Il s'altère rapidement au contact d'une dissolution alcoolique de potasse. On l'obtient en faisant réagir de l'acide bromhydrique sur l'alcool amylique.

(M. CAHOURS.)

ÉTHÉR AMYLIODHYDRIQUE. — IODHYDRATE D'AMYLÈNE.
C¹⁰H¹¹I.

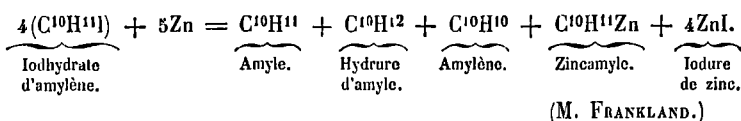
C ¹⁰	750,00	30,31
H ¹¹	137,50	5,55
I.	1586,00	64,14
	<u>2473,50</u>		<u>100,00</u>

Cet éther est liquide, incolore, d'une odeur étherée, d'une saveur

astriigente. Sa densité, prise à 11°,5, est égale à 1,511. Il bout à 146°; la densité de sa vapeur est égale à 6,675.

La vapeur d'iodhydrate d'amylène est inflammable et brûle avec une flamme pourpre.

Lorsqu'on fait réagir à la température de 180° du zinc métallique sur l'iodhydrate d'amylène, il se produit de l'amyle, de l'hydrure d'amyle, de l'amylène, du zincamyle et de l'iodure de zinc :

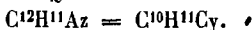


L'étain attaque aussi l'iodhydrate d'amylène, mais seulement à la température de 240°.

L'iodhydrate d'amylène, ou iodure d'amyle, réagit sur l'oxyde d'argent; mais l'éther amylique, ou oxyde d'amyle, n'est pas le seul produit qui se forme dans cette circonstance. Au moment où il prend naissance, il paraît se dédoubler partiellement en amylène et en alcool amylique. De plus, l'oxyde d'argent dont il faut employer un excès, exerce, à la haute température à laquelle le produit de la réaction distille, une action réductrice sur l'éther amylique produit. (M. WURTZ.)

L'iodhydrate d'amylène se forme quand on fait réagir, à une douce chaleur, 8 parties d'iode et 1 partie de phosphore sur 15 parties d'alcool amylique. En distillant ce mélange, l'iodhydrate d'amylène passe dans le récipient; on le lave avec de l'eau, puis on le rectifie sur du chlorure de calcium fondu. (M. CAHOURS.)

ETHER AMYLCYANHYDRIQUE. — CYANHYDRATE D'AMYLÈNE.



C ¹²	900,00 ..	74,22
H ¹¹	137,50	11,34
Az.....	175,00	14,44
	1212,50	100,00

Cet éther a été obtenu en distillant le sulfamylate de potasse avec le cyanure de potassium. Le cyanhydrate d'amylène est une huile très-fluide qui bout à 146°, dont la densité est égale à 0,8061 à 20°, et à 3,333 à l'état de vapeur.

Par l'action d'une solution bouillante de potasse, cet éther donne du caproate de potasse et de l'ammoniaque. (MM. FRANKLAND et KOLBE.)

ETHER AMYLSULFHYDRIQUE. — SULFHYDRATE D'AMYLÈNE. — MONOSULFURE AMYLIQUE. C¹⁰H¹¹S.

Le sulfhydrate d'amylène se produit en faisant réagir à chaud une solution alcoolique de chlorhydrate d'amylène sur une solution alcoolique.

lique de monosulfure de potassium : il se dépose du chlorure de potassium et il se produit de l'éther amylsulhydrique.

Ce composé, que l'on isole en traitant par l'eau, bout à 216°. Il présente à un très-haut degré une odeur et un arrière-goût d'oignon.

(M. BALARD.)

BISULFURE AMYLIQUE.

Le bisulfure amylique $C^{10}H^{11}S^2$ s'obtient par la distillation du sulfamylate de chaux avec le bisulfure de potassium très-concentré. Ce corps est liquide, d'une couleur jaune ambrée, d'une odeur alliagée vive et pénétrante. Sa densité à 18° est égale à 0,918. Traité par l'acide azotique, il donne de l'acide sulfo-amylolique $C^{10}H^{11}O(SO^2)^2,HO$. (M. O. HENRY fils.)

MERCAPTAN AMYLIQUE. — SULFHYDRATE DE SULFURE D'AMYLE.



Le mercaptan amylique, qui peut aussi être préparé en distillant un mélange de sulfamylate de chaux et de sulfhydrate de sulfure de potassium, s'obtient surtout avec facilité quand on fait réagir à chaud, en vase clos, une solution alcoolique de potasse saturée d'acide sulhydrique sur de l'éther amylochlorhydrique.

Le sulfhydrate de sulfure d'amyle est un liquide incolore, qui réfracte fortement la lumière; il a une odeur pénétrante d'ail : son poids spécifique est de 0,835 à + 21°. Le sulfhydrate d'amylène bout à + 117°; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

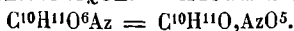
Le mercaptan amylique, mis en contact avec des oxydes ou des sels de plomb, de cuivre, d'argent, de mercure, donne des composés analogues aux mercaptides, insolubles dans l'alcool et dans l'eau, mais solubles dans l'éther : on peut les retirer de cette dissolution par l'évaporation.

(MM. BALARD, KRUTZSCHE.)

ETHER AMYLSULFOCYANHYDRIQUE. — SULFOCYANHYDRATE AMYLIQUE.

Le sulfocyanhydrate d'amylène se produit quand on distille des volumes égaux de sulfamylate de potasse et de sulfocyanure de potassium. Cet éther est liquide, incolore. Sa densité à 20° est égale à 0,905. L'acide azotique bouillant le transforme en acide sulfo-amylolique. (M. O. HENRY fils.)

ETHER AMYLAZOTIQUE. — AZOTATE D'AMYLÈNE.



C^{10}	750,00	45,11
H^{11}	137,50	8,26
O^6	600,00	36,09
Az.....	175,00	10,54
	<hr/>		<hr/>
	1662,50		100,00

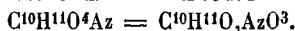
L'azotate d'amylène est huileux, incolore, d'une odeur désagréable,

insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Sa densité, prise à 10°, est égale à 0,994. Il bout à 148°; sa vapeur détone lorsqu'on la chauffe brusquement.

Cet éther se prépare en distillant avec soin un mélange formé de 30 grammes d'acide azotique concentré, 10 grammes d'acide azotique ordinaire, 10 grammes d'azotate d'urée et 40 grammes d'huile de pomme de terre. Le produit que l'on trouve dans le récipient, à la fin de l'opération, se compose de deux couches liquides distinctes. On agite ce produit avec de l'eau; les deux couches se reforment au bout d'un certain temps. On décante la couche supérieure et on la soumet à la distillation. Les parties qui passent au-dessous de 148° sont mises à part, et rectifiées à plusieurs reprises. En recueillant seulement, dans une dernière distillation, le produit bouillant à 148°, on obtient l'azotate d'amylène pur.

(M. RIECKHER.)

ÉTHER AMYLAZOTEUX. — AZOTITE D'AMYLÈNE.



C ¹⁰	750,00	51,28
H ¹¹	137,50	9,40
O ⁴	400,00	27,35
Az.	175,00	11,97
	1462,50		100,00

Cet éther est liquide, d'un jaune pâle, d'une densité égale à 0,877. Il bout à 96°; la densité de sa vapeur est égale à 4,03.

La potasse en fusion le convertit en valérate de potasse. On l'obtient : 1° en faisant arriver des vapeurs d'acide azoteux dans de l'alcool amylique; 2° en chauffant de l'huile de pomme de terre avec de l'acide azotique.

(M. BALARD.)

ÉTHERS AMYLOBORIQUES ET AMYLOSILICIQUE.

MM. Ebelmen et Bouquet ont obtenu ces éthers en faisant réagir l'alcool amylique sur le chlorure de bore et le chlorure de silicium.

L'*éther amyloborique*, qui a pour formule C¹⁰H¹¹O,BO³, est solide; il devient mou à 20°, et peut s'étirer en longs fils. On le produit en faisant réagir directement l'acide borique sur l'alcool amylique.

Le *second éther borique*, (C¹⁰H¹¹O)³,BO³, se prépare au moyen du chlorure de bore. Il est liquide et huileux; il bout vers 275°.

L'*éther amylosilicique* se prépare toujours avec le chlorure de silicium. Il est liquide, incolore; il bout à 322°.

ÉTHÉR AMYLOCARBONIQUE. $C^{11}H^{10}O^3 = C^{10}H^{10},CO^2$.

C ¹¹	823,00	63,34
H ¹¹	137,50	10,89
O ³	300,00	23,77
	<u>1262,50</u>		<u>100,00</u>

L'éther amylocarbonique est liquide, incolore, d'une odeur agréable et plus léger que l'eau. Sa densité est égale à 0,914. Il bout à 125°. On l'obtient en chauffant l'éther amyloxalique avec du potassium.

(M. MEDLOCK.)

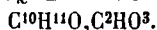
ÉTHÉR AMYLOXALIQUE. $C^{12}H^{10}O^4 = C^{10}H^{10},C^2O^3$.

C ¹²	900,00	62,60
H ¹¹	137,50	9,56
O ⁴	400,00	27,84
	<u>1437,50</u>		<u>100,00</u>

Cet éther s'obtient en distillant un mélange d'alcool amylique et d'acide oxalique. Il est liquide; son odeur est désagréable et rappelle celle de la punaise; il bout vers 260°. Traité par l'ammoniaque liquide, il donne de l'oxamide. Sous l'influence du gaz ammoniac, il produit de l'éther amyloxamique.

(M. BALARD.)

ÉTHÉR AMYLOFORMIQUE. — FORMIATE D'AMYLÈNE.



Le formiate d'amylène s'obtient en distillant un mélange de 6 parties de formiate de potasse anhydre, de 6 parties d'acide sulfurique concentré, et de 7 parties d'alcool amylique. Il se sépare, dans le récipient, une couche de formiate d'amylène dont la quantité augmente par l'addition de l'eau. On le lave d'abord avec une solution de carbonate de soude, puis avec de l'eau; on le dessèche sur du chlorure de calcium et on le distille.

Le formiate d'amylène est un liquide très-mobile, limpide, doué d'une odeur agréable de pommes mûres. Sa densité est de 0,8743 à 21°, et il bout à 116°, surtout en y plongeant un fil de platine. (M. H. KOPP.)

ÉTHÉR AMYLACÉTIQUE. $C^{14}H^{14}O^4 = C^{10}H^{10},C^4H^3O^3$.

C ¹⁴	1050,00	64,61
H ¹⁴	173,00	10,76
O ⁴	400,00	24,63
	<u>1623,00</u>		<u>100,00</u>

L'éther amylocarbonique est liquide, incolore, d'une odeur aromatique,

insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool. Il bout à 125°; la densité de sa vapeur est égale à 4,458. Le chlore l'attaque facilement et donne un produit liquide, incolore, d'une odeur agréable, qui a reçu le nom d'*éther amylicétique bichloré* : ce composé peut être représenté par la formule : $C^{10}H^9O, C^4H^3O^3, Cl^2$.

Pour obtenir l'éther amylicétique, on distille un mélange formé de 1 partie d'huile de pomme de terre, 2 parties d'acétate de potasse et 1 partie d'acide sulfurique concentré. Le produit distillé est lavé avec une eau alcaline, desséché sur du chlorure de calcium, et rectifié sur du protoxyde de plomb. (M. CAHOURS.)

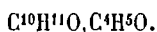
ÉTHER AMYLALLOPHANIQUE. — ALLOPHANATE D'AMYLÈNE.

Cet éther se forme quand on fait passer des vapeurs cyaniques dans l'huile de pomme de terre. Il est blanc, cristallisable, gras au toucher, sans odeur ni saveur; il est soluble dans l'alcool, dans l'éther, dans l'eau bouillante, insoluble dans l'eau froide. (M. SCHLIEPER.)

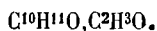
L'allophanate d'amylène se sublime à 100°; à une température plus élevée, il se décompose. La potasse le transforme en allophanate de potasse et en alcool amylique.

COMBINAISONS DE L'ÉTHER AMYLIQUE AVEC L'ÉTHER VINIQUE ET L'ÉTHER MÉTHYLIQUE.

Lorsqu'on fait réagir l'éther iodhydrique sur l'amylate de potasse, $KO, C^{10}H^{11}O$, il se forme une combinaison d'éther amylique et d'éther vinique qui a pour formule :



L'éther amylique produit avec l'éther méthylique un composé liquide représenté par la formule :



Ce corps bout à 92°. La densité de sa vapeur est égale à 3,75.

(M. WILLIAMSON.)

ACIDE VALÉRIANIQUE ANHYDRE. $C^{10}H^9O^3$.

C^{10}	750,00	64,51
H^9	112,50	9,67
O^3	300,00	25,82
	<hr/>		<hr/>
	1162,50		100,00

Cet acide est liquide, incolore, très-mobile; il possède une odeur de pomme très-agréable. Sa densité, prise à 15°, est égale à 0,934. Il bout à 215°; la densité de sa vapeur est égale à 6,23. Il se convertit lente-

ment au contact de l'air en acide valérianique hydraté. L'eau, et surtout les alcalis, accélèrent cette transformation.

On obtient l'acide valérianique anhydre en faisant arriver goutte à goutte 1 partie d'oxychlorure de phosphore dans un ballon qui contient 6 parties de valérianate de potasse bien sec et pulvérisé. Le mélange se transforme rapidement en une masse saline, imprégnée d'une substance huileuse, qui est l'acide valérianique anhydre. On traite cet acide par une dissolution étendue de carbonate de soude, puis on le dissout dans l'éther. La dissolution étherée est agitée avec du chlorure de calcium fondu, et soumise ensuite à l'évaporation; elle abandonne pour résidu de l'acide valérianique anhydre pur. (M. CHIOZZA.)

ACIDE VALÉRIANIQUE HYDRATÉ. $C^{10}H^9O^3,HO$.

C^{10}	750,00	58,82
H^9	112,50	8,83
O^3	300,00	23,82
(HO)	112,50	8,83
	<hr/>		<hr/>
	1275,00		100,00

Cet acide est identique avec l'acide phocénique que M. Chevreul a découvert parmi les produits de la saponification des huiles de baleine et de marsouin. Il existe tout formé dans plusieurs plantes, et particulièrement dans la valériane et dans les baies du *Viburnum opulus*.

PROPRIÉTÉS. — L'acide valérianique est liquide, très-fluide, incolore; son odeur est forte et rappelle celle de la valériane; sa saveur est âcre, piquante: il produit sur la langue une tache blanche. A 16° , sa densité est égale à 0,937. Il bout à 175° ; il ne se solidifie pas à -15° . Il est combustible et brûle avec une flamme blanche et fuligineuse. Sa densité de vapeur est égale à 3,55; elle correspond à 4 volumes. L'acide valérianique est peu soluble dans l'eau, avec laquelle il produit un hydrate qui a pour formule $C^{10}H^9O^3,3HO$. Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

Soumis à l'influence du chlore, l'acide valérianique donne naissance à deux acides chlorés. (MM. DUMAS et STAS.)

Le premier, qui se produit à la lumière diffuse, a été nommé *acide chlorovalérisique*. Il a pour formule $C^{10}H^6Cl^3O^3,HO$; il est demi-fluide et transparent. Il se décompose vers 130° ; il forme un hydrate qui a pour formule $C^{10}H^6Cl^3O^3,3HO$.

Le second acide chloré, qui a été nommé *acide chlorovalérosique*, a pour formule $C^{10}H^5Cl^4O^3,HO$. Il se produit quand on fait intervenir l'action directe du soleil; il présente une grande analogie avec le précédent, mais résiste cependant à la température de 150° sans se décomposer.

L'acide azotique fumant convertit l'acide valérianique en un acide nouveau, l'*acide nitrovalérianique*, qui a la formule suivante : $C^{10}H^9(AzO^4)O^4$.

(M. DESSAIGNES.)

L'acide valérianique peut se combiner avec l'alcool amylique et former un composé qui a pour formule : $C^{10}H^{11}O, C^{10}H^9O^3$. Ce corps, que l'on peut considérer comme du *valérianate d'amylène*, ou de l'*éther amyvalérianique*, s'obtient en versant de l'alcool amylique dans un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse.

L'alcool et l'esprit de bois, distillés en présence d'un mélange d'acide sulfurique et de valérianate de potasse, fournissent les deux éthers suivants :

Éther valérianique..... $C^4H^5O, C^{10}H^9O^3$.
Valérianate de méthylène. $C^2H^3O, C^{10}H^9O^3$

L'action de l'ammoniaque sur l'éther valérique donne la *valéramide*, qui, traitée par l'acide phosphorique anhydre, produit le *valéronitrile*. Le valéronitrile est une huile volatile, incolore, transparente, très-fluide, très-mobile, très-réfringente, d'une saveur brûlante et aromatique. Son point d'ébullition est à 125°. Il est inflammable et très-soluble dans l'eau.

MODE DE PRODUCTION. — La formation de l'acide valérianique a été constatée par divers chimistes dans la décomposition spontanée d'un assez grand nombre de substances animales ou végétales. Certains fromages (M. BALARD), les farines avariées (M. le prince LUCIEN BONAPARTE), contiennent de l'acide valérianique mêlé d'acide butyrique. Les substances protéiques, l'indigo, l'acide pimélique, l'huile de camomille romaine, le lycopode, mais surtout l'huile de pomme de terre, donnent naissance à de l'acide valérianique, sous l'influence des alcalis hydratés. On retrouve encore cet acide parmi les produits de l'oxydation des corps gras par l'acide azotique.

Pour préparer l'acide valérianique, on peut chauffer dans un ballon pendant plusieurs heures, à une température de 200° environ, un mélange formé de 1 partie d'alcool amylique et de 10 parties de chaux potassée. Il se dégage de l'hydrogène mêlé d'hydrogène carboné. Lorsque la réaction est terminée, on bouche le flacon, on laisse refroidir, et l'on ouvre le ballon sous l'eau pour éviter l'inflammation de la substance qu'il contient ; la masse est délayée dans l'eau, saturée par un excès d'acide sulfurique et soumise à la distillation. On obtient de l'acide valérianique que l'on sature par le carbonate de soude. On évapore la liqueur à sec et l'on distille le résidu avec un excès d'acide phosphorique : on obtient ainsi l'acide valérianique pur. (MM. DUMAS et STAS.)

Pour extraire l'acide valérianique de la racine de valériane, il suffit de distiller cette substance avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique. Mais

comme la racine de valériane contient, outre l'acide valérianique et les valérianates, une certaine quantité d'une substance qui peut donner de l'acide valérianique par l'oxydation, on doit, avant de distiller cette racine, la faire macérer pendant vingt-quatre heures dans de l'eau qui contient de l'acide sulfurique et du bichromate de potasse.

(M. LEFORT.)

VALÉRIANATES.

L'acide valérianique est monobasique; les valérianates ont pour formule générale $\text{MO}, \text{C}^{10}\text{H}^9\text{O}^3$. Ils n'ont pas la moindre odeur quand ils sont secs; leur saveur est sucrée; ils tournoient rapidement sur l'eau.

Les valérianates sont presque tous solubles dans l'eau, à l'exception toutefois des valérianates d'argent et de protoxyde de mercure. Les sels à base d'alcalis ou d'oxydes alcalino-terreux fournissent de l'aldéhyde amylique lorsqu'on les soumet à la distillation. (M. CHANCEL.)

La distillation du valérianate de chaux donne la *valérone* (LÆVIG). La distillation du valérianate de baryte donne le *valéral*, aldéhyde amylique.

(M. CHANCEL.)

Le valérianate de potasse s'altère rapidement sous l'influence d'un courant galvanique: le *butylène* et le *butyle* se trouvent parmi les produits de la décomposition. (M. KOLBE.)

Quelques valérianates, et principalement les valérianates de zinc et de quinine, sont employés en médecine.

Nous avons réuni dans le tableau suivant la formule des principaux valérianates:

Valérianate de potasse.....	$\text{KO}, \text{C}^{10}\text{H}^9\text{O}^3$ (desséché).
Valérianate de soude.....	$\text{NaO}, \text{C}^{10}\text{H}^9\text{O}^3$.
Valérianate de baryte.....	$\text{BaO}, \text{C}^{10}\text{H}^9\text{O}^3, 2\text{HO}$.
Valérianate de strontiane.....	$\text{StO}, \text{C}^{10}\text{H}^9\text{O}^3$.
Valérianate de chaux.....	$\text{CaO}, \text{C}^{10}\text{H}^9\text{O}^3$ (à 130°).
Valérianates de plomb.....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{PbO}, \text{C}^{10}\text{H}^9\text{O}^3 \text{ (cristallisé).} \\ 3(\text{PbO}), \text{C}^{10}\text{H}^9\text{O}^3 \text{ (desséché).} \end{array} \right.$
Valérianate d'argent.....	$\text{AgO}, \text{C}^{10}\text{H}^9\text{O}^3$.

ALCOOL CAPROYLIQUE. $\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{O}^2$.

C^{12}	900,00	70,58
H^{14}	173,00	13,72
O^2	200,00	15,70
	<u>1273,00</u>		<u>100,00</u>

L'alcool caproylique, dont M. Faget a signalé l'existence, en quantités minimes, dans certaines eaux-de-vie de marc, peut s'obtenir au

moyen d'une réaction fort simple que nous allons indiquer en quelques mots. Parmi les différentes substances qui composent l'huile minérale qui vient sourdre dans certaines parties de la Pensylvanie et du Canada, se rencontre un carbure d'hydrogène $C^{12}H^{14}$, homologue du gaz des marais, qui peut, en échangeant une molécule d'hydrogène contre une molécule de chlore ou d'iode, engendrer des composés qui correspondent aux éthers chlorhydrique et iodhydrique. Ce dernier, traité par l'acétate d'argent, fournit de l'iodure d'argent et de l'éther caproylacétique qu'il suffit de faire bouillir avec une lessive concentrée de potasse pour mettre l'alcool en liberté. L'éther caproylacétique se dédouble en effet, dans ce cas, à la manière de l'éther acétique, en fixant les éléments de l'eau et engendrant ainsi de l'acétate de potasse qui reste dans la cornue, tandis que l'alcool caproylique passe à la distillation sous la forme d'un liquide incolore dont l'odeur rappelle celle de l'alcool amylique et qui bout à la température de 150° .

(MM. J. PELOUZE et A. CAHOURS.)

ÉTHER CAPROYLCHLORHYDRIQUE. $C^{12}H^{13}Cl$.

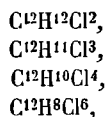
L'éther caproylchlorhydrique s'obtient par l'action du chlore sur l'hydrure de caproylène.

Si l'on a soin d'employer l'hydrure de caproylène en excès relativement au chlore, il se forme un premier produit de substitution dont la composition est représentée par la formule :



et qui n'est autre que l'éther caproylchlorhydrique. On le débarrasse de l'excès d'hydrure de caproylène par une distillation au bain-marie ; on le lave ensuite avec une eau faiblement alcaline pour le priver d'acide chlorhydrique ; on le sèche sur du chlorure de calcium, enfin on le rectifie. L'éther caproylchlorhydrique est un liquide incolore, doué d'une odeur aromatique qui rappelle celle de l'éther amylichlorhydrique. Insoluble dans l'eau pure, il se dissout dans l'alcool et l'éther. Sa densité est de 0,892 à la température de 16° . Il bout entre 125° et 128° . Mis en présence des dissolutions alcooliques de certains sels de potasse, il engendre par double décomposition de nouveaux composés en laissant déposer du chlorure de potassium.

Soumis à l'action du chlore sous l'influence successive de la lumière diffuse et de la radiation solaire, il donne une série de dérivés par substitution représentés par les formules :



dont le dernier terme présente une grande stabilité.

Une dissolution alcoolique de cyanure de potassium est attaquée complètement par l'éther caproylchlorhydrique, lorsque le mélange introduit dans des tubes scellés à la lampe est maintenu pendant plusieurs heures à la température du bain-marie. Il se dépose du chlorure de potassium et l'on obtient une liqueur brunâtre qui, soumise à la rectification au bain-marie, laisse un résidu de même couleur, dont l'eau sépare une huile brune qui la surnage et qui peut être décolorée par la distillation. Le liquide ainsi formé contient de l'azote et présente l'odeur caractéristique de l'éther cyanhydrique.

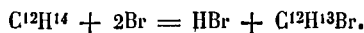
En faisant digérer pendant vingt-quatre heures au bain-marie, dans des tubes scellés à la lampe, l'éther caproylchlorhydrique avec un excès d'une dissolution alcoolique d'ammoniaque, il se produit une base homologue de l'éthyliaque et de l'amyliaque, formant des sels nettement cristallisés, ainsi qu'un chloroplatinate qui se sépare de sa dissolution dans l'alcool sous la forme de belles écailles jaune-d'or : ces écailles présentent la plus grande ressemblance avec les composés correspondants formés par l'éthyliaque et l'amyliaque.

La base libre, que nous désignerons sous le nom de *caproyliaque*, est un liquide incolore et très-limpide, dont l'odeur est à la fois aromatique et ammoniacale. Sa saveur est caustique et brûlante. Elle se dissout assez bien dans l'eau ; la potasse la sépare de sa dissolution aqueuse. Elle bout entre 124° et 128°.

Chauffé dans des tubes scellés avec une dissolution alcoolique de sulfocyanure de potassium, l'éther caproylchlorhydrique produit une réaction analogue à celle qu'on observe dans son contact avec les substances précédentes ; il y a précipitation de chlorure de potassium et formation de *sulfocyanure de caproyle* liquide limpide qui bout vers 230°.

ÉTHER CAPROYLBROMHYDRIQUE.

En faisant agir le brome sur l'hydrure de caproylène, on n'obtient pas l'éther caproylbromhydrique. En employant ces deux corps dans le rapport de 2 équivalents du premier pour 1 équivalent du second, ce composé devait en effet prendre naissance en vertu de l'équation :



Or, les choses sont loin de se passer ainsi, et si l'on emploie ces matières dans les proportions précédentes, on peut facilement s'assurer que la moitié du carbure d'hydrogène seulement a pris part à la réaction, et que le composé $C^{12}H^{12}Br^2$ a pris naissance. Ce composé diffère du carbure normal par la substitution de 2 équivalents de brome à 2 équivalents d'hydrogène, et peut, par conséquent, être considéré comme l'*éther caproylbromhydrique monobromé*.

Ce liquide, qui possède une couleur d'un jaune légèrement brunâtre,

et dont la pesanteur spécifique est supérieure à celle de l'eau, bout régulièrement entre 210° et 212°.

ÉTHÉR CAPROYLIODHYDRIQUE. $C^{12}H^{13}I$.

L'éther caproyliodhydrique est une huile incolore et très-limpide, qui brunit rapidement à l'air, et dont l'odeur éthérée rappelle celle de l'éther amyliodhydrique. Sa densité est de 1,431 à la température de 17°. Il bout régulièrement entre 168° et 172°.

En introduisant cet éther avec un sel d'argent dans des tubes qu'on scelle à la lampe, le mélange s'échauffe rapidement, la couleur jaune de l'iodure d'argent se manifeste ; et si l'on termine la réaction par une exposition de quelques heures à la température du bain-marie, on obtient des liquides incolores qui ne sont autres que des éthers composés correspondants à l'acide du sel d'argent qu'on a fait intervenir.

ÉTHÉR CAPROYLSULFHYDRIQUE. $C^{12}H^{13}S$.

L'éther caproylchlorhydrique, traité par une dissolution alcoolique de monosulfure de potassium en vase clos, laisse déposer un abondant précipité de chlorure alcalin, tandis que la liqueur alcoolique, distillée au bain-marie, laisse un résidu qui, purifié par des lavages à l'eau, par la digestion sur du chlorure de calcium anhydre et la rectification, se présente sous la forme d'un liquide incolore et limpide, doué de l'odeur fétide de l'éther sulfhydrique.

Ce produit, qui bout vers la température de 230°, est l'éther caproylsulfhydrique.

MERCAPTAN CAPROYLIQUE. $C^{12}H^{14}S^2$.

Si, au lieu de traiter l'éther caproylchlorhydrique par le monosulfure de potassium, on le traite par le sulfhydrate de sulfure de potassium, il se produit des phénomènes analogues et l'on obtient dans ce cas un liquide beaucoup plus volatil que le précédent, qui bout entre 145° et 148°, et dont l'odeur à la fois fétide et éthérée rappelle à un haut degré celle du mercaptan.

De même que le mercaptan, ce composé s'échauffe fortement dans son contact avec l'oxyde rouge de mercure, en produisant une matière visqueuse qui possède une odeur des plus désagréables. Ce produit est vivement attaqué par les métaux alcalins à l'aide d'une douce chaleur, en donnant des produits blancs cristallisés, analogues aux mercaptides.

L'acide azotique, même étendu, l'attaque énergiquement à l'aide d'une douce chaleur : des vapeurs rutilantes se dégagent ; il se sépare une huile rougeâtre, qui disparaît graduellement à mesure qu'on continue

l'ébullition, et, par l'évaporation de la liqueur au bain-marie; on obtient un acide sirupeux qui forme avec la baryte un sel cristallisable. La réaction qui se produit, est encore comparable à celle que fournit le mercaptan ordinaire, qui, dans cette circonstance, se change en acide sulféthylolique.

ÉTHER CAPROYLACÉTIQUE.

En faisant agir l'acétate d'argent sur l'éther caproyliodhydrique, il se forme un liquide incolore, plus léger que l'eau, qui bout vers la température de 45°. Ce liquide est l'éther caproylacétique. Une dissolution alcoolique de potasse le décompose rapidement en mettant en liberté l'alcool caprylique. (MM. CAPOURS et PELOUZE.)

ALCOOL CAPRYLIQUE. C¹⁶H¹⁸O².

C ¹⁶	1200,00	73,84
H ¹⁸	225,00	13,84
O ²	200,00	12,32
	<u>1625,00</u>		<u>100,00</u>

L'alcool caprylique est un liquide parfaitement transparent, incolore; d'une odeur aromatique très-forte et persistante; oléagineux, tachant le papier comme les huiles essentielles; insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'esprit de bois, l'éther, l'acide acétique. Il n'exerce aucune action sur le plan de polarisation. Sa densité est égale à 0,823 à 17°; il bout sans décomposition à 180°, sous la pression de 0^m,760. Il brûle avec une très-belle flamme blanche; il dissout très-bien les corps gras, les résines, le soufre, le phosphore, l'iode. Il ne paraît pas s'altérer à l'air; il est attaqué par un grand nombre d'agents. Il réduit à chaud l'oxyde d'argent sec, en produisant un très-beau miroir métallique; il est sans action sur l'azotate d'argent. L'acide sulfurique dissout à froid l'alcool caprylique et donne de l'acide sulfocaprylique qui forme des sels cristallisés de baryte, de chaux, de potasse. A chaud, l'acide sulfurique le transforme en un carbure d'hydrogène liquide isomérique avec le gaz oléfiant, l'amylène, etc. Le chlorure de zinc fondu lui enlève de l'eau pour donner naissance au même carbure d'hydrogène. Les acides chlorhydrique, iodhydrique, bromhydrique, sont absorbés et produisent des éthers correspondants.

Le chlore agit vivement sur l'alcool caprylique, en élevant la température et formant un liquide très-visqueux qui se rapproche beaucoup du chloral.

L'alcool caprylique ne peut être conservé sur le chlorure de calcium,

avec lequel il se combine; le produit qui en résulte, est cristallisé en prismes très-déliquescents. La combinaison est plus soluble à froid qu'à chaud dans l'alcool caprylique; souvent, quand on la chauffe, elle se prend en une masse qui se redissout par le refroidissement; l'addition de l'eau la détruit; l'alcool se régénère et le chlorure reste en dissolution dans l'eau.

Le potassium, le sodium attaquent l'alcool caprylique: il se dégage de l'hydrogène et le métal prend sa place; ces combinaisons sont décomposées par l'eau.

Les alcalis, à une température élevée, changent l'alcool caprylique en hydrogène, en carbures d'hydrogène et en acide.

L'acide azotique le transforme en divers acides gras volatils, parmi lesquels on remarque les acides caprylique, œnanthylrique, butyrique, etc.

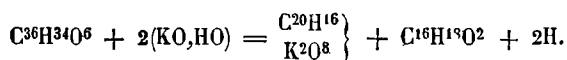
L'alcool caprylique est un des meilleurs dissolvants connus des matières grasses et des résines, et cette propriété permet de l'employer pour la fabrication des vernis. Le copal tendre se dissout dans l'alcool caprylique avec la plus grande facilité; il suffit d'y projeter la résine pour la voir disparaître; le copal dur, que l'on a tant de peine à utiliser, se gonfle et finit par se dissoudre; mais il convient d'ajouter des siccatifs à la dissolution, l'alcool conservant toujours son onctuosité, à cause de sa faible volatilité.

L'alcool caprylique peut encore servir dans l'éclairage pour remplacer avantageusement les liquides ayant pour base l'essence de térébenthine ou les huiles de houille; il n'a pas une odeur désagréable; il brûle avec une très-belle flamme, ne présentant pas l'inconvénient dangereux de s'enflammer par l'approche d'une bougie ou de produire des mélanges explosifs.

L'alcool caprylique, employé à faible dose, possède la propriété de détruire, ou mieux de masquer l'odeur forte de certains produits restés sans usage ou ayant peu de valeur.

L'application que l'on fait maintenant des éthers composés à la parfumerie et à la confiserie nous permet d'espérer que certains dérivés de l'alcool caprylique trouveront aussi leur emploi dans l'industrie.

PRÉPARATION. — Lorsqu'on soumet l'huile de ricin à l'action de l'ammoniaque, il se forme une amide qui fournit l'acide ricinoléique; ce dernier, traité par la potasse concentrée, se dédouble nettement en acide sébacique, alcool caprylique et hydrogène, comme l'indique l'équation



Mais on peut obtenir directement l'alcool caprylique au moyen de l'huile de ricin en opérant de la manière suivante: On saponifie l'huile

de ricin par la potasse ou la soude, et l'on ajoute ensuite un excès d'alcali, de telle sorte qu'il représente environ la moitié du poids de l'huile employée. On chauffe modérément dans une cornue : la matière se boursoufle et dégage une odeur très-prononcée de champignon ; le mélange s'épaissit ensuite, la mousse tombe et la réaction commence. On observe alors un abondant dégagement d'hydrogène, et l'on voit distiller un liquide huileux, incolore, surnageant l'eau ; on continue à chauffer jusqu'à ce qu'il se produise des vapeurs blanches, irritantes, d'une odeur désagréable. Il reste dans la cornue une substance grise ayant l'apparence de la baryte, qui contient les sels de potasse. Cette matière spongieuse, exposée à l'air au moment où elle vient d'être préparée, prend feu : il faut donc la laisser refroidir dans le vase distillatoire, ou bien la plonger rapidement dans l'eau. Si l'on emploie un alambic pour opérer en grand, il est prudent de placer entre le chapiteau et le réfrigérant un gros tube de verre servant de tube de sûreté, et, de plus, de mettre un bouchon de liège à la place de la vis qui ferme l'ouverture destinée à l'introduction des liquides dans l'appareil distillatoire. Il arrive, en effet, quelquefois, que le savon, se boursoufflant trop, est entraîné dans le serpentin, où il se solidifie immédiatement, et le dégagement considérable de gaz ferait sauter l'alambic, si l'on ne cassait le tube de verre.

La réaction a lieu vers 250° : au-dessus de cette température, on s'expose à avoir des produits de décomposition.

L'alcool caprylique obtenu par la distillation de l'huile sur la potasse est parfaitement incolore, transparent, et n'a pas l'odeur désagréable que présentent habituellement les huiles traitées de la même manière ; cet alcool caprylique n'est cependant pas pur, et, après plusieurs distillations, on trouve dans la cornue un résidu brun, bien que le point d'ébullition de l'alcool paraisse constant. Ce résidu provient de l'action de la potasse sur les acides de l'huile autres que l'acide ricinoléique, ou bien encore sur l'acide sébacique formé. On pourrait supposer que la présence de la glycérine n'est pas étrangère à cette altération, mais il n'en est rien : il est d'ailleurs facile de se procurer le savon de potasse exempt de glycérine en le séparant par l'eau salée ; en distillant ce savon avec un excès de potasse ou de soude, on retrouve les mêmes produits, et l'acide ricinoléique même donne de l'alcool caprylique impur si la température n'a pas été bien ménagée.

Pour se procurer l'alcool très-pur, il ne faut pas s'en tenir à la distillation, en ne recueillant que les portions qui passent, le point d'ébullition étant constant, puisque, dans des opérations faites sur des quantités un peu considérables, on a pu distiller plusieurs litres d'alcool à une température fixe, et l'analyse a indiqué des nombres variables.

(M. BOUIS.)

ACTION DU POTASSIUM ET DU SODIUM SUR L'ALCOOL
CAPRYLIQUE.ALCOOL CAPRYLIQUE POTASSÉ. $C^{16}H^{17}O^2$.
K.ALCOOL CAPRYLIQUE SODÉ. $C^{16}H^{17}O^2$.
Na.

Le potassium attaque l'alcool caprylique en dégageant de l'hydrogène et prenant sa place. La combinaison qui se forme, rend la masse pâteuse : cette masse, d'abord blanche, prend une teinte jaune qui fonce de plus en plus et finit par devenir brun rougeâtre. L'addition de l'eau régénère l'alcool et produit de la potasse.

Lorsqu'on projette du sodium dans l'alcool caprylique, le métal est attaqué lentement; il se décape et reste parfaitement brillant. Si l'on chauffe, l'action devient très-vive : il se produit un abondant dégagement de gaz; le liquide blanchit et s'épaissit de plus en plus; le contact de l'air brunit rapidement la combinaison.

Afin d'éviter la présence de l'air, on peut opérer dans un petit ballon surmonté d'un tube recourbé et plongeant dans le mercure. L'alcool caprylique sodé, $C^{16}H^{17}O^2$,
Na, ne fond pas; il est plus soluble à froid qu'à chaud dans l'alcool caprylique.

La propriété que possède l'alcool caprylique de rendre le sodium brillant est très-curieuse, et peut être mise à profit pour montrer le métal avec sa couleur propre : on le prendrait pour de l'argent récemment fondu. Pour arriver à ce résultat, il suffit d'ajouter quelques gouttes d'alcool caprylique au carbure destiné à conserver le sodium. Un échantillon de sodium ainsi décapé n'a pas perdu son aspect brillant après plusieurs mois de préparation.

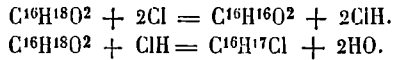
Le potassium, placé dans les mêmes circonstances, ne se comporte pas comme le sodium : ce serait un moyen de distinguer ces métaux, si l'on ne voulait pas les détruire.

ACTION DU CHLORE SUR L'ALCOOL CAPRYLIQUE.

CHLOROCAPRYLAL. $C^{16}H^{17}O^2$.
Cl².

Lorsque le chlore agit sur un alcool, l'action est généralement vive, et le liquide prend souvent feu; avec l'alcool caprylique, la température ne s'élève pas considérablement, et il n'est pas nécessaire de le refroidir; il y a formation d'acide chlorhydrique, et, par suite, production d'éther caprylchlorhydrique. Le chlore s'empare probablement d'une partie de l'hydrogène de l'alcool pour former de l'aldéhyde caprylique, et l'acide

chlorhydrique obtenu agit sur une autre portion d'alcool pour produire le chlorure de capryle, comme l'indiqueraient les équations :



En continuant l'action du chlore sur l'alcool, jusqu'à ce que le gaz ne s'absorbe plus, même au soleil, on obtient un liquide très-dense, visqueux, blanc, lorsqu'il est bien lavé. Son odeur est forte, pénétrante; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Ce corps, qui a été désigné sous le nom de *chlorocaprylate*, a pour composition $\text{C}^{16}\text{H}^{14}\text{Cl}^2\text{O}^2$.

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR L'ALCOOL CAPRYLIQUE.

Les produits d'oxydation de l'alcool caprylique par l'acide azotique sont des acides gras qui varient selon la densité de l'acide employé et selon le temps de la réaction.

Toutes les fois que l'on fait réagir l'acide azotique sur l'alcool caprylique, l'action est vive et le dégagement de vapeurs nitreuses est abondant; il convient de commencer l'attaque avec précaution, si l'acide est trop concentré. Après avoir fait bouillir un certain temps, les deux liquides se mêlent intimement, et il passe à la distillation des acides gras volatils parmi lesquels on peut reconnaître facilement l'acide œnanthylque, l'acide butyrique et l'acide caprylique.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR L'ALCOOL CAPRYLIQUE.

ACIDE SULFOCAPRYLIQUE. — ÉTHER CAPRYLSULFURIQUE.

L'acide sulfurique froid agit sur l'alcool caprylique en fournissant de l'acide sulfocaprylique, de l'éther caprylsulfurique et des carbures d'hydrogène, selon les circonstances de l'opération. L'acide sulfurique ordinaire se dissout facilement dans l'alcool, et lui communique une teinte rose qui fonce de plus en plus, si l'on ne refroidit pas bien le mélange; en employant des parties égales, il y a habituellement dégagement d'acide sulfureux. Le liquide, saturé par les carbonates de plomb, de chaux ou de baryte, donne, par la filtration et l'évaporation, des sels cristallisés, dont on peut retirer l'acide sulfocaprylique.

L'acide sulfocaprylique est liquide, incolore, sirupeux, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool; lorsqu'on le chauffe, il noircit et se décompose; sa dissolution, soumise à l'ébullition, régénère l'alcool caprylique. L'acide sulfocaprylique a été obtenu en décomposant exactement le sulfocaprylate de baryte par l'acide sulfurique étendu, ou le sel de plomb par l'acide sulfhydrique, et évaporant la liqueur dans le vide sec.

L'emploi de l'acide sulfurique de Saxe est préférable pour la prépa-

ration de l'acide sulfocaprylique ; le mélange ne noircit pas, se colore en rouge et dégage moins d'acide sulfureux qu'avec l'acide sulfurique ordinaire. Il faut cependant éviter un contact trop prolongé qui a pour effet de donner des produits de décomposition. Dans ce cas, on voit à la surface du mélange une couche huileuse, transparente, qui augmente graduellement. Ce liquide décanté est insoluble dans l'eau, excessivement peu soluble dans l'alcool à froid. Sa densité est égale à 0,814 à 15°. Il n'a pas d'odeur sensible. Il bout vers 250° sans se colorer ; mais son point d'ébullition s'élève constamment, et le liquide acquiert alors une odeur désagréable qui rappelle celle de la sueur. Il brûle avec une flamme fuligineuse ; la potasse bouillante ne l'altère pas. Sa composition le représente comme un carbure d'hydrogène isomérique du caprylène, mais différent par toutes ses propriétés, odeur, saveur, densité, solubilité dans l'alcool, etc.

La formation de l'acide sulfocaprylique est presque toujours accompagnée de celle de l'éther caprylsulfurique et du caprylène ; il est facile de s'en convaincre par l'expérience suivante. Après avoir laissé séjourner pendant vingt-quatre heures l'alcool caprylique avec l'acide sulfurique, on verse par petites portions le mélange dans une dissolution très-concentrée de carbonate de potasse ; une vive effervescence a lieu, la température s'élève, et, par le repos, il se forme trois couches : l'inférieure est composée de sulfate de potasse cristallisé ; la couche du milieu, qui est liquide, ne renferme que du sulfate et du carbonate de potasse en dissolution très-concentrée, tandis que la couche supérieure, huileuse et jaune, constitue un mélange d'éther caprylsulfurique et de caprylène tenant en dissolution le sulfocaprylate de potasse. Cette dernière couche représente à peu près le double du volume de l'alcool employé. Vient-on à la traiter par l'eau, elle disparaît en grande partie ; la dissolution aqueuse évaporée laisse déposer le sulfocaprylate de potasse à l'état de pureté ; la couche huileuse qui surnageait, est jaune, soluble dans l'alcool, insoluble dans la potasse ; par la distillation, ce liquide noircit, dégage de l'acide sulfureux, du caprylène, et laisse un résidu de charbon sans potasse.

La difficulté d'isoler le carbure d'hydrogène mélangé avec l'éther caprylsulfurique n'a pas permis jusqu'ici d'étudier ce dernier.

SULFOCAPRYLATES.

Le *sulfocaprylate de potasse* est un sel blanc, nacré, gras au toucher, soluble dans l'eau et dans l'alcool ; il est très-amer et laisse un arrière-goût sucré ; il brûle parfaitement et laisse un résidu de sulfate de potasse. On ne peut le sécher fortement sans le décomposer ; vers 100°, il rougit et devient acide. Ce sel, chauffé avec une dissolution de potasse, forme du sulfate de potasse et de l'alcool caprylique.

Le sulfocaprylate de potasse a été obtenu en saturant par du carbonate de potasse le produit résultant de l'action de l'acide sulfurique sur

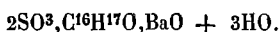
l'alcool caprylique, évaporant à siccité et reprenant par l'alcool concentré bouillant, qui ne dissout pas le sulfate de potasse. L'alcool filtré laisse déposer par le refroidissement le sel en écailles nacrées. Un autre mode de préparation consiste à décomposer exactement le sel de baryte par le carbonate de potasse.

La composition de ce sel est représentée par la formule



Le *sulfocaprylate de baryte* est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool : il se dépose de ses dissolutions en mamelons d'apparence gommeuse, présentant au centre des cristaux rayonnés ; on l'a quelquefois obtenu cristallisé en fines aiguilles dans l'alcool. Il est très-difficile de sécher ce sel ; au-dessous de 100°, dans l'étuve, il perd constamment de l'eau ; il rougit et se décompose même dans le vide, dès qu'il ne contient plus d'eau de cristallisation. Il est amer et laisse un arrière-goût sucré. On le prépare comme le précédent, en remplaçant le carbonate de potasse par le carbonate de baryte et séparant par la filtration le sel soluble ; il sert à préparer les autres sulfocaprylates, ainsi que l'acide sulfocaprylique. Par la calcination, il laisse un résidu de sulfate de baryte.

Il est représenté par la formule



ACTION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE SUR L'ALCOOL CAPRYLIQUE. — PHOSPHOCAPRYLATES.

L'acide phosphorique est susceptible de former avec l'alcool caprylique de l'acide phosphocaprylique, qui donne des sels de plomb, de chaux et de baryte solubles. Il est convenable d'employer l'acide phosphorique vitreux et de le laisser longtemps en contact, en agitant souvent le vase qui le renferme.

ALDÉHYDE CAPRYLIQUE.

Nous avons déjà fait observer, en traitant de la préparation de l'alcool caprylique, que, pour obtenir de l'alcool caprylique pur, il fallait le distiller plusieurs fois sur la potasse solide, afin de détruire une matière étrangère qui devient brune et visqueuse. Cette substance, qui peut ne se trouver dans l'alcool caprylique qu'en très-minimes proportions, est formée en grande partie d'aldéhyde caprylique qui se produit dans les circonstances suivantes :

On forme du ricinolate de soude pur au moyen de l'acide ricinique pur, extrait de la ricinolamide. En ajoutant du sel marin à la liqueur, on détermine la séparation du ricinolate de soude, qu'on lave à l'eau salée, puis à l'eau pure. Ce savon exprimé, puis desséché, fournit à la

distillation un liquide parfaitement limpide, réduisant l'azotate d'argent en couche miroitante et se combinant avec les bisulfites alcalins. Pendant la réaction, il ne se dégage aucun gaz : le résidu de la cornue ne contient pas une trace d'acide sébacique.

L'aldéhyde caprylique peut encore être obtenu directement avec l'huile de ricin. A cet effet, on saponifie cette huile avec la soude, et, comme précédemment, on enlève l'excès d'alcali par le chlorure de sodium ; le savon, bien exprimé, est dissous de nouveau dans l'eau et précipité de nouveau par le sel, de manière à enlever les dernières traces de soude libre. Après l'avoir lavé à l'eau salée, puis à l'eau pure, on l'exprime à une forte presse et on le dessèche complètement.

Ce savon, soumis par petites portions à la distillation, fournit un liquide limpide, incolore, bouillant vers 172°, réduisant l'azotate d'argent ammoniacal en couche miroitante et se combinant avec les bisulfites alcalins. Ce liquide, traité à chaud par la potasse solide, brunit fortement et forme une masse spongieuse sans pouvoir distiller ; l'addition de l'eau détermine la séparation d'une couche huileuse brune qui possède les mêmes propriétés que le résidu de la distillation de l'alcool caprylique brut avec de la potasse. Le boursoufflement du savon rend la conduite de l'opération difficile.

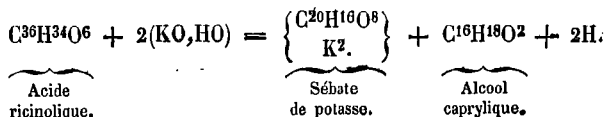
Le sel de soude, resté dans la cornue, fournit des acides dans lesquels on ne peut constater la présence de l'acide sébacique.

Les mêmes matières se forment plus facilement en distillant à une basse température le savon de baryte, obtenu par l'action réciproque du chlorure de baryum et du savon de potasse ou de soude. Ce savon de baryte se sépare de l'eau dans laquelle on le chauffe ; il fond au-dessous de 100° ; il est très-élastique, s'étire en fils qui deviennent très-cassants ; il ne se boursoufle pas par l'action d'une chaleur modérée.

Ainsi, par la distillation sèche des ricinolates, sans excès d'alcali, on donne naissance à un liquide qui présente la composition de l'aldéhyde caprylique. Dans ce cas, on n'obtient ni alcool caprylique, ni acide sébacique, ce qui s'accorde avec l'absence de dégagement d'hydrogène.

Examinons maintenant ce qui se produit dans la préparation de l'alcool caprylique.

En chauffant l'huile de ricin avec un excès de potasse ou de soude, il est facile de comprendre, d'après ce qui précède, que l'on peut obtenir à volonté de l'alcool caprylique ou de l'aldéhyde caprylique. Si, en effet, la température est élevée assez brusquement pour fondre l'alcali, il y a formation d'alcool à peu près pur, en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène, et alors on constate la présence de l'acide sébacique dans le savon, comme l'indique l'équation :



Mais si l'expérience est conduite très-lentement, si la température ne dépasse pas 225° ou 230°, le produit de la distillation se composera, malgré le grand excès d'alcali, d'un mélange en proportions variables d'alcool et d'aldéhyde. Le savon contiendra une quantité d'acide sébacique d'autant moins grande qu'il y aura eu plus d'aldéhyde et par suite moins d'alcool.

En se plaçant dans ces dernières conditions, c'est-à-dire en ménageant la température, le liquide distillé, traité par le bisulfite de soude ou d'ammoniaque, se prend en une masse cristalline ou gélatineuse, que l'on presse fortement dans un linge fin pour faire écouler l'alcool caprylique et l'excès du sel employé. La matière exprimée est décomposée par l'eau chaude et recombinée avec le bisulfite jusqu'à ce que le produit soit pur; la combinaison est insoluble dans l'alcool froid.

L'aldéhyde caprylique est un liquide incolore, très-réfringent, dont la densité est égale à 0,818 à 19°; il entre en ébullition à 171° sous la pression ordinaire. Son odeur est assez forte et rappelle celle du fruit du bananier: sa saveur est caustique; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et les huiles grasses; il brûle avec une très-belle flamme éclairante, sans fumée.

L'aldéhyde caprylique réduit l'azotate d'argent ammoniacal en donnant un beau miroir métallique; il ne paraît pas s'oxyder à froid sous l'influence de l'air, ni même de l'oxygène. Le ballon étant au contraire chauffé, l'aldéhyde se colore immédiatement par le passage de l'air, et la matière s'acidifie rapidement: la réaction que l'oxygène exerce à chaud est si rapide, qu'une explosion peut s'ensuivre.

L'acide azotique exerce une action très-vive sur l'aldéhyde caprylique et donne à peu près les mêmes produits qu'avec l'alcool caprylique. La potasse la brunet et la transforme en une matière brune, visqueuse, non volatile, que nous avons déjà signalée à l'occasion de la purification de l'alcool caprylique.

L'aldéhyde caprylique se combine avec les bisulfites alcalins, sans qu'on puisse observer la moindre élévation de température, et ce caractère le distingue de l'œnanthol, qui, traité de la même manière, produit une élévation de température considérable. Une autre particularité qui ne permet pas de confondre ces deux aldéhydes, c'est que les combinaisons obtenues avec les bisulfites et l'aldéhyde caprylique sont insolubles dans l'eau chargée de bisulfite, tandis que le contraire a lieu avec l'œnanthol; pour ce dernier, on ne peut détruire le composé qu'au moyen du carbonate de soude ou d'un acide, tandis que l'eau suffit pour séparer l'aldéhyde caprylique du bisulfite.

Dans la préparation de l'aldéhyde caprylique par la distillation sèche des ricinolates, on n'observe ni dégagement de gaz, ni formation d'acide sébacique. L'acide qui reste en combinaison avec l'alcali est très-visqueux et finit par prendre une consistance pâteuse. (M. Bouis.)

ÉTHÉR CAPRYLCHLORHYDRIQUE. $C^{16}H^{17}Cl$.

L'éther caprylchlorhydrique est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'alcool : sa dissolution alcoolique n'exerce aucune action sur les sels d'argent. Sa densité est plus faible que celle de l'eau. Il possède une odeur très-prononcée d'orange. Son point d'ébullition reste assez longtemps fixe à 175° ; mais comme il s'élève ensuite graduellement, sa densité de vapeur n'a pu être déterminée expérimentalement.

L'éther caprylchlorhydrique peut être préparé directement par l'acide chlorhydrique et l'alcool caprylique, ou bien encore par l'action du perchlore de phosphore sur cet alcool. Pour l'obtenir, on place de l'alcool caprylique dans un ballon à long col, et l'on projette par petites portions du perchlore de phosphore ; une vive réaction se manifeste ; la température s'élève considérablement, et si le ballon n'était pas maintenu dans l'eau, l'alcool serait en partie volatilisé. Lorsque le perchlore de phosphore, mis en excès, n'agit plus à froid, on chauffe le ballon ou bien on distille le liquide. On y ajoute ensuite avec précaution de l'eau, qui décompose le chloroxyde de phosphore formé, tandis que l'éther vient surnager : on le lave à plusieurs reprises avec de l'eau chargée d'un peu de carbonate de soude, puis avec de l'eau seule, et on le soumet enfin à la distillation.

L'alcool caprylique absorbe rapidement l'acide chlorhydrique gazeux avec élévation de température et augmentation de volume. Il n'y a là qu'une véritable dissolution, puisque en chauffant, l'acide chlorhydrique se dégage et la matière première non modifiée reste. On peut recommencer l'opération plusieurs fois et arriver à un résultat identique ; mais il n'en est plus de même, si, après avoir saturé l'alcool par l'acide, ou bien après l'avoir mélangé avec une dissolution concentrée du même acide, on le porte à 120° ou 130° dans un tube scellé. La réaction a lieu alors ; le liquide brunit, et en ouvrant le tube, on trouve que l'éther s'est formé. Il ne reste qu'à le laver pour le reconnaître à ses caractères. Ce mode de préparation ne donne jamais l'éther pur ; il contient beaucoup d'alcool, et il faudrait probablement recommencer plusieurs fois le traitement par l'acide chlorhydrique.

ÉTHÉR CAPRYLBROMHYDRIQUE. $C^{16}H^{17}Br$.

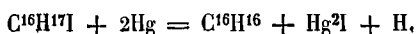
L'éther caprylbromhydrique est liquide, plus dense que l'eau ; son odeur est tellement analogue à celle de l'éther caprylchlorhydrique, qu'il est impossible de les distinguer par ce caractère ; comme ce dernier il est insoluble dans l'eau, comme lui il se dissout facilement dans l'alcool. Il brûle avec une flamme très-fuligineuse, verte sur les bords. Il bout à 190° , mais le point d'ébullition finit par s'élever ; l'éther se colore alors et se décompose. L'éther caprylbromhydrique précipite les sels d'argent ; mais l'action n'est pas aussi rapide qu'avec l'éther capryliodhydrique.

La préparation de ce composé est assez simple. Elle consiste à mettre dans un ballon de l'alcool caprylique et un fragment de phosphore, à verser ensuite du brome par petites quantités ; l'alcool, d'abord coloré en rouge, devient incolore, et la température s'élève ; on ajoute du brôme jusqu'à ce que tout le phosphore ait disparu. On recommence ainsi tant que le liquide reste incolore ; après cela, on le chauffe légèrement pour dégager les vapeurs d'acide bromhydrique ; on porte à l'ébullition, et l'on recueille le produit qui passe vers 190°, point où la température reste longtemps stationnaire. L'éther, lavé avec une dissolution étendue de carbonate de soude, est ensuite redistillé seul.

L'éther caprylbromhydrique, ainsi préparé, dissous dans l'alcool et versé dans une dissolution alcoolique d'azotate d'argent, forme lentement un précipité de bromure d'argent contenant tout le brome de l'éther ; c'est le procédé qui a été suivi pour la détermination du brôme, sans avoir recours à la combustion avec la chaux.

ETHER CAPRYLIODHYDRIQUE. C¹⁶H¹⁷I,

L'éther capryliodhydrique est un liquide dont l'odeur rappelle celle de l'éther précédent ; il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool bouillant. Sa densité est égale à 1,310 à 16°, et se colore en rouge intense par de l'iode mis en liberté. En l'agitant à froid avec du mercure, on le rend incolore, et il reprend sa couleur par son exposition à la lumière. Si on le chauffe en présence du mercure, il se forme du protoiodure de mercure vert insoluble et du biiodure qui se dissout à chaud et se dépose ensuite par le refroidissement sur les parois du vase en aiguilles jaunes passant facilement au rouge ; une action prolongée enlève tout l'iode et laisse du caprylène, par suite d'un dégagement d'hydrogène :



L'éther capryliodhydrique, en dissolution dans l'alcool, précipite les sels d'argent. Aussi cette propriété a-t-elle été mise à profit pour doser rapidement l'iode dans l'éther et pour produire des éthers par double décomposition avec les sels d'argent solubles. La réaction est si nette et si prompte, que l'on peut employer pour le dosage de l'iode des dissolutions titrées d'argent.

Cet éther s'obtient en plaçant un fragment de phosphore dans l'alcool caprylique et ajoutant de l'iode par petites portions. Le liquide, d'abord rouge, devient incolore ; par suite de l'élévation de température, le phosphore fond et se transforme souvent en iodure de phosphore solide qui agit difficilement. On évite cet inconvénient en ajoutant le phosphore par petits fragments et seulement lorsque le liquide ne se décolore plus par l'addition de l'iode. On finit par avoir une liqueur répandant des fumées.

blanches très-abondantes et on la soumet à la distillation. Il passe de l'eau et un liquide incolore, plus léger que l'eau, composé en grande partie de caprylène ; le point d'ébullition s'élève sans cesse ; vers 200°, le liquide prend une très-belle couleur violette et distille coloré en entraînant des vapeurs intenses de phosphore, d'acide phosphorique et d'hydrogène phosphoré. Le produit de la distillation, lavé au carbonate de soude, puis à l'eau, est de nouveau distillé en fractionnant les portions recueillies ; le point d'ébullition reste fixe à 210°.

La composition de l'éther capryliodhydrique ainsi obtenu est représentée par la formule $C^{16}H^{17}I$.

Comme résidu de la distillation, on trouve dans la cornue du phosphore rouge, ainsi qu'un liquide sirupeux.

L'expérience a démontré que les proportions les plus convenables pour obtenir l'éther capryliodhydrique, sont 100 d'alcool caprylique, 50 d'iode et 6 de phosphore.

Pendant la réaction, il se produit presque toujours un carbure d'hydrogène.

Lorsque l'on chauffe l'alcool avec le phosphore et l'iode, il se forme deux couches, l'une huileuse, l'autre aqueuse ; cette dernière, agissant sur l'acide hypophosphoreux, donne de l'acide phosphorique et de l'hydrogène phosphoré, et il serait possible que le carbure d'hydrogène fût produit par l'action de l'acide phosphorique sur l'alcool.

Dans cette préparation, on obtient quelquefois sur les parois de la cornue des cristaux cubiques d'iodhydrate d'hydrogène phosphoré PhH^3, HI , résultant de la réaction indiquée ci-dessus. Cette combinaison, qui se décompose par l'action de l'eau en acide iodhydrique et en hydrogène phosphoré, est nuisible au succès de l'opération, et il faut faire en sorte d'éviter qu'elle ne se forme.

On admet généralement que, dans les éthers bromhydriques ou iodhydriques, le brome et l'iode ne sont pas sous la même forme que dans les bromures ou iodures métalliques, car il faut détruire la matière organique pour que les sels d'argent accusent leur présence.

Cet argument, que l'on fait valoir contre la théorie des radicaux organiques, n'a pas une grande valeur, puisque nous pouvons obtenir avec les éthers caprylbromhydrique ou capryliodhydrique les mêmes réactions qu'avec le bromure ou l'iodure de potassium, et produire les éthers par double décomposition.

Tout récemment M. Wurtz a fait voir qu'on se procure les éthers composés en chauffant ensemble, dans des tubes fermés, les éthers iodhydriques avec les sels d'argent bien secs. Ce procédé, dans les circonstances ordinaires, sera d'une grande utilité pour la préparation des éthers qu'il serait difficile et même souvent impossible d'obtenir différemment.

La propriété inattendue que possèdent les éthers bromhydrique et iodhydrique de la série caprylique, permettra d'obtenir avec la plus

grande facilité tous les éthers correspondants aux acides qui donnent des sels d'argent solubles dans l'eau ou dans l'alcool. Il suffit pour cela de dissoudre l'éther capryliodhydrique dans l'alcool et d'y verser une dissolution alcoolique, si cela est possible, d'un sel d'argent, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité ; par double décomposition, il se fait de l'iodure d'argent insoluble et de l'éther correspondant à l'acide du sel d'argent. On filtre, et l'addition de l'eau en sépare l'éther sans aucune altération.

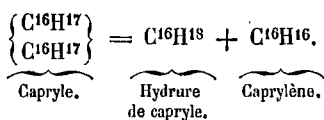
En remplaçant l'éther capryliodhydrique par l'éther caprylbromhydrique, le précipité n'apparaît pas immédiatement, et il est bon de favoriser la réaction en agitant le liquide.

ACTION DES MÉTAUX ALCALINS SUR LES ÉTHERS CHLORHYDRIQUE, BROMHYDRIQUE, IODHYDRIQUE DE LA SÉRIE CAPRYLIQUE.

En mettant en contact à froid l'éther caprylchlorhydrique avec du potassium, ou mieux avec du sodium, on voit aussitôt le métal se recouvrir d'une couche blanche qui se détache par l'agitation et se trouve immédiatement remplacée par une autre ; le liquide devient pâteux, et si l'on exprime la masse et qu'on ajoute, dans le liquide qui en provient, une nouvelle proportion de métal, le même phénomène se reproduit : on obtient en définitive un liquide ne renfermant plus de chlore et ne s'altérant pas par son ébullition sur du sodium.

Ce liquide est plus léger que l'eau : il brûle avec une très-belle flamme. Sa composition peut être représentée par la formule $C^{16}H^{17}$.

Cette formule indique que l'éther caprylchlorhydrique a perdu le chlore pour donner un composé qui peut être considéré comme le radical capryle $\left\{ \begin{matrix} C^{16}H^{17} \\ C^{16}H^{17} \end{matrix} \right\}$, ou bien comme un mélange d'hydrure de capryle et de caprylène résultant de son dédoublement :



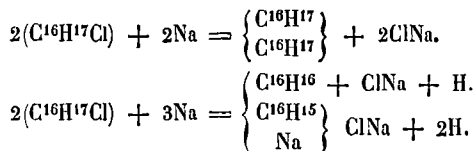
La réaction est bien différente si l'on opère à chaud. Dès que l'on chauffe du sodium avec l'éther caprylchlorhydrique, le métal prend une teinte violette, se gonfle considérablement ; la température s'élève, et il y a dégagement d'hydrogène ; la belle couleur pourpre violet disparaît, et il se produit du chlorure de sodium, qui, absorbant le liquide, forme une masse pâteuse. Pour obvier à cet inconvénient, il suffit de faire communiquer plusieurs cornues en cascade et de placer dans chacune des fragments de sodium en introduisant ensuite de l'éther caprylchlorhydrique dans la cornue supérieure et en chauffant : la réaction devient

très-vive; il se dégage de l'hydrogène en abondance; la matière violette, formée d'abord, disparaît, et le liquide volatil, arrivant moins chargé de chlore dans la deuxième et dans la troisième cornue, produit le composé violet avec une grande rapidité.

Pour être certain que l'opération est terminée, on fait repasser dans les cornues le liquide recueilli à l'extrémité de l'appareil, ou bien on le fait bouillir sur du sodium dans un petit ballon surmonté d'un tube pour condenser les vapeurs, jusqu'à ce que la matière violette ne se produise plus.

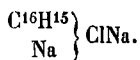
Le liquide distillé présente toutes les propriétés du caprylène; il bout, comme ce dernier, à 125°; il a la même densité, la même odeur, la même saveur; il possède la même composition et la même densité de vapeur.

L'action du sodium sur l'éther caprylchlorhydrique à froid diffère de l'action qu'il exerce à chaud. Ces deux réactions peuvent être exprimées par les équations :



Cette matière violette se conserve très-bien dans le caprylène ou dans l'huile de naphte; l'eau, l'alcool, et en général tous les liquides oxygénés, la décomposent. Exprimée entre des feuilles de papier et exposée à l'air, elle devient blanchâtre; il se forme de la soude et du chlorure de sodium. L'éther chlorhydrique en grand excès la décompose; le chlore la détruit aussi. Projetée dans l'eau, elle la décompose avec énergie. La dessiccation dans le vide lui fait prendre une teinte plus claire. Par la calcination, elle dégage beaucoup d'hydrogène et laisse pour résidu du charbon renfermant du sodium très-divisé.

On pourrait considérer ce composé comme étant un chlorure combiné avec le carbure $\text{C}^{16}\text{H}^{16}$, et dans lequel l'hydrogène serait remplacé par son équivalent métallique, de sorte qu'on aurait :

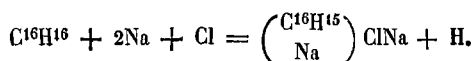


Cette manière de voir est fondée sur les réactions suivantes :

Le composé violet se forme lorsqu'on traite l'éther caprylchlorhydrique par le sodium, et cela tendrait à faire supposer qu'il s'est produit un corps de la nature des radicaux métalliques, comme $\left(\frac{\text{C}^{16}\text{H}^{15}}{\text{M}}\right)\text{Cl}$, $\left(\frac{\text{C}^{10}\text{H}^{11}}{\text{M}}\right)\text{Cl}$, etc., et, par conséquent, représenté par $\left(\frac{\text{C}^{16}\text{H}^{17}}{\text{M}}\right)\text{Cl}$.

Mais cette hypothèse ne peut être admise, lorsqu'on observe que le

même composé se produit directement avec le carbure $C^{16}H^{16}$. Ainsi, lorsqu'on chauffe le caprylène $C^{16}H^{16}$ avec du sodium, il n'y a aucune action; si l'on fait intervenir du chlore sec, le composé violet prend naissance à l'instant même. La substance violette a été préparée en faisant bouillir du carbure $C^{16}H^{16}$ sur du sodium et dirigeant dans le liquide un courant de chlore sec; la matière violette est alors très-abondante, et, si le sodium est en excès, il reste un liquide qui possède la composition et les propriétés du caprylène. Il y a dégagement d'hydrogène provenant, soit de la combinaison formée, soit de la décomposition, par le métal, de l'acide chlorhydrique produit aux dépens d'une partie du carbure d'hydrogène :



L'expérience prouve donc que, dans le composé violet, il entre un carbure contenant moins d'hydrogène que le radical capryle, et elle fait voir aussi que ce carbure doit être $C^{16}H^{16}$.

Le carbure d'hydrogène $C^{16}H^{16}$, traité par le chlore de manière à donner des produits de substitution, étendu d'huile de naphte et chauffé avec du sodium, ne produit la réaction indiquée que si l'on ajoute du carbure $C^{16}H^{16}$ non modifié.

La présence du chlore et du caprylène étant indispensable à la formation du corps violet, ce dernier peut être préparé facilement en employant du caprylène additionné de quelques gouttes d'éther caprylchlorhydrique, ou simplement du produit de l'action du chlore sur le caprylène; on règle ainsi la réaction, et, au moment où elle commence, on agite avec une baguette pour bien diviser le sodium. La matière violette ainsi préparée a pu être desséchée à 130° dans le vide sans se décomposer; mais, par l'exposition à l'air, elle a pris feu plusieurs fois, probablement à cause de la présence de parcelles de sodium très-divisées, auxquelles on peut attribuer aussi le dégagement d'hydrogène par le contact de l'eau.

Le corps violet, décomposé par l'eau, donne un dégagement d'hydrogène, de la soude, du chlorure de sodium, ainsi qu'un liquide plus léger que l'eau, qui possède les propriétés du caprylène. La difficulté de purifier ce composé et de le débarrasser de l'excès de chlorure de sodium ou de sodium n'a pas permis d'en faire l'analyse exacte.

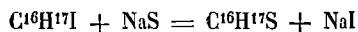
L'éther caprylchlorhydrique, chauffé avec du sodium dans un tube fermé, a donné le même composé violet.

Tout ce qui a été dit pour l'éther caprylchlorhydrique peut aussi s'appliquer aux éthers capryliodhydrique ou caprylbromhydrique, ou simplement à l'iode ou au brome dissous dans le caprylène.

ÉTHÉR CAPRYLSULFHYDRIQUE. $C^{16}H^{17}S$.

L'éther caprylsulfhydrique est liquide, plus léger que l'eau, très-peu

soluble dans l'alcool ; son odeur est désagréable ; il se décompose par la chaleur. Il se prépare en chauffant dans un ballon de l'éther capryliodhydrique et du monosulfure de sodium dissous dans l'alcool ; le mélange se trouble, et, après quelques instants, l'éther caprylsulfhydrique se sépare sous forme d'un liquide huileux, insoluble dans l'alcool chargé de sulfure ou d'iode de sodium. La formule



représente la réaction.

ÉTHÉR CAPRYLAZOTIQUE. $C^{16}H^{17}O, AzO^5$.

La préparation de l'éther caprylazotique ne présente aucune difficulté, lorsqu'on s'appuie sur ce que nous avons déjà dit en parlant de l'éther capryliodhydrique. On dissout l'éther capryliodhydrique dans l'alcool bouillant et l'on verse une dissolution alcoolique d'azotate d'argent neutre ; une double décomposition produit de l'iode d'argent et de l'éther caprylazotique qui reste dissous ; en séparant l'iode d'argent par le filtre, on obtient une liqueur alcoolique, dont l'eau sépare l'éther sous forme huileuse.

Cette réaction est analogue à celle d'un iodure alcalin, $C^{16}H^{17}$, jouant complètement le rôle d'un métal :



L'éther caprylazotique est plus léger que l'eau, soluble dans l'alcool ; son odeur est agréable et se rapproche beaucoup de celle de l'éther caprylacétique ; il brûle bien. Soumis à l'action de la chaleur, il commence à bouillir vers 80° ; mais si la température s'élève, l'éther noircit et se décompose en laissant un résidu de charbon : les derniers produits de la distillation ont une odeur très-forte et très-acide.

L'éther caprylazotique, bouilli avec une dissolution alcoolique de potasse, donne naissance à des cristaux d'azotate de potasse et à de l'alcool caprylique.

ÉTHÉR CAPRYLACÉTIQUE. $C^{16}H^{17}O, C^4H^3O^3$.

L'éther caprylacétique est un liquide d'une odeur de fruits très-agréable ; il est plus léger que l'eau, dans laquelle il ne se dissout pas ; il est soluble dans l'alcool. Son point d'ébullition est fixe à 193° ; il brûle avec une belle flamme. L'acide sulfurique le dissout et l'addition de l'eau le sépare de nouveau. Si l'acide est concentré, l'éther se colore en rouge, et il y a formation d'acide sulfureux et de caprylène.

L'éther caprylacétique, bouilli avec la potasse, donne de l'acétate de potasse, et l'alcool caprylique se régénère.

Cet éther a été obtenu directement en distillant l'alcool caprylique avec de l'acide acétique dans lequel il est très-soluble, ou bien en faisant passer d'abord un courant de gaz chlorhydrique dans la même dissolution et séparant ensuite l'éther par l'addition de l'eau.

Mais il est préférable d'employer l'acétate de soude et l'acide sulfurique. On prend à cet effet de l'alcool caprylique dissous dans l'acide sulfurique et on le verse sur l'acétate de soude ; il se produit ordinairement une coloration violette, très-belle, qui disparaît dès qu'on chauffe. L'éther acétique distillé est bien lavé, desséché et redistillé de nouveau, pour ne recueillir que ce qui passe à une température fixe.

Enfin, l'éther caprylacétique a été obtenu en faisant bouillir une dissolution alcoolique d'éther capryliodhydrique avec de l'acétate d'argent cristallisé ; l'acétate, étant légèrement soluble dans l'alcool, se décompose et fournit l'éther qui reste dissous ; on filtre et l'on évapore au bain-marie, ou bien on ajoute de l'eau qui sépare l'éther.

ALCOOL CÉTIQUE, ALCOOL ÉTHALIQUE. $C^{32}H^{33}O, HO.$

C^{32}	2400,00	79,33
H^{33}	412,50	13,63
O	100,00	3,30
HO.....	112,50	3,74
	3025,00		100,00

L'éthal est solide : il entre en fusion à 40° et se volatilise à l'abri de l'air sans éprouver aucune altération. Chauffé avec de l'acide phosphorique anhydre, il donne naissance à un carbure d'hydrogène, le *cétène*, qui bout à 275° et dont la formule $C^{32}H^{32}$ représente 4 volumes de vapeur.

Lorsqu'on traite l'éthal par l'acide sulfurique, on le transforme en un acide nommé *acide sulfocétique*, qui a pour formule $C^{32}H^{33}O, (SO^3)^2, HO.$
(MM. DUMAS et PÉLIGOT.)

L'éthal, distillé avec le perchlorure de phosphore, donne naissance à un liquide $C^{32}H^{33}Cl$, qui a reçu le nom de *chlorure de cétyle* ou de *chlorhydrate de cétène*.
(MM. DUMAS et PÉLIGOT.)

Lorsqu'on chauffe l'éthal avec un mélange de chaux et de potasse, on détermine son oxydation, et on le transforme en *étholate* ou *cétate de potasse*, $KO, C^{32}H^{31}O^3$. On voit que dans ce cas l'éthal perd 2 équivalents d'hydrogène et gagne 2 équivalents d'oxygène.

Si l'on fait réagir à 100° le sodium sur l'éthal, il se produit un composé nouveau qui a pour formule $NaO, C^{32}H^{33}O$ (*éthol sodé*, *cétylate de soude*). Ce corps, traité par l'iodure de cétyle (*éther cétyliodhydrique*),

donne l'oxyde de cétyle, $C^{32}H^{33}O$, qui correspond à l'éther ordinaire C^4H^5O .

Le potassium attaque aussi l'éthyl et forme un composé analogue à l'éthyl sodé. (M. FRIDAU.)

L'éthyl se prépare en saponifiant la cétine par la chaux. On traite la masse par l'alcool, qui ne dissout que l'éthyl et laisse l'éthylate de chaux. L'éthyl doit être purifié par plusieurs cristallisations dans l'éther.

OXYDE DE CÉTYLE. $C^{32}H^{33}O$.

C^{32}	2400,00	82,40
H^{33}	412,50	14,16
O	100,00	3,44
	<u>2912,50</u>		<u>100,00</u>

L'oxyde de cétyle est solide, cristallisable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, Il fond à 55° et distille vers 300° sans s'altérer sensiblement. Pour l'obtenir, on traite à la température de 110° l'iode de cétyle par l'éthyl sodé : il se forme de l'oxyde de cétyle et de l'iode de sodium, qu'on enlève par des lavages à l'eau bouillante. On fait ensuite cristalliser l'oxyde de cétyle dans l'alcool ou l'éther. (M. FRIDAU.)

CÉTYLOXANTHATE DE POTASSE.

Ce sel a été découvert par MM. La Provostaye et Desains. Il a pour formule $KO, C^{32}H^{33}O, (CS^2)^2$, et correspond au xanthate de potasse $KO, C^4H^5O, (CS^2)^2$.

Le cétyloxanthate de potasse est blanc, inodore, insipide, très-hygro-métrique et facilement altérable.

Pour le préparer, on dissout l'éthyl dans le sulfure de carbone jusqu'à saturation, et l'on ajoute à la liqueur de l'hydrate de potasse et de l'alcool.

Le mélange, après avoir été chauffé à une température un peu inférieure au point d'ébullition de l'alcool, est abandonné à lui-même et décanté. La liqueur claire laisse déposer en se refroidissant des paillettes légères qu'on lave avec une petite quantité d'alcool froid, et qu'on redissout en dernier lieu dans l'alcool absolu.

CHLORURE DE CÉTYLE. $C^{32}H^{33}Cl$.

C^{32}	2400,00	73,71
H^{33}	412,50	12,66
Cl	443,20	13,63
	<u>3255,70</u>		<u>100,00</u>

Ce corps est oléagineux et moins dense que l'eau. Pour l'obtenir, il

faut distiller un mélange formé de volumes égaux d'éthyl et de perchlore de phosphore en fragments, et recueillir seulement les derniers produits qui passent à la distillation.

Le chlorure de cétyle, ainsi préparé, est purifié par une rectification sur du perchlore de phosphore, lavé à l'eau froide et desséché dans le vide à la température de 120°.

(MM. DUMAS et PÉLIGOT.)

ETHER CÉTYLOBROMHYDRIQUE. — BROMURE DE CÉTYLE. $C^{32}H^{33}Br$.

C^{32}	2400,00	62,95
H^{33}	412,50	10,81
Br.....	1000,00	26,24
	<u>3812,50</u>		<u>100,00</u>

Le bromure de cétyle est solide, incolore, soluble dans l'alcool et l'éther. Il fond à 15° et se décompose par la distillation. On le produit en faisant agir simultanément le brôme et le phosphore sur l'éthyl fondu.

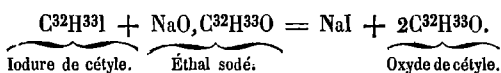
(M. FRIDAU.)

ETHER CÉTYLOIODHYDRIQUE. — IODURE DE CÉTYLE. $C^{32}H^{33}I$.

C^{33}	2400,00	54,56
H^{33}	412,50	9,37
I.....	1586,00	36,07
	<u>4398,50</u>		<u>100,00</u>

L'iodure de cétyle est solide, cristallisable, soluble dans l'alcool, dans l'éther, et insoluble dans l'eau. Il fond à 22°, et s'altère par la distillation.

Quand on traite à 110° l'iodure de cétyle par l'éthyl sodé, il se forme de l'iodure de sodium et de l'oxyde de cétyle :



Sous l'influence du gaz ammoniac sec, l'iodure de cétyle se convertit en *tricétyliaque*, $C^{98}H^{99}Az$.

L'aniline attaque l'iodure de cétyle à une douce chaleur, et donne naissance à deux bases organiques particulières, la *cétylphényliaque*, $C^{44}H^{39}Az$, et la *dicétylphényliaque*, $C^{76}H^{71}Az$.

L'iodure de cétyle se prépare de la manière suivante. On introduit du phosphore dans de l'éthyl chauffé à 120° au bain d'huile ; puis, en agitant continuellement la masse, on y projette peu à peu un excès d'iode. Il se produit de l'acide iodhydrique, de l'acide phosphoreux, de l'iodure de phosphore qui cristallise, et de l'iodure de cétyle, qui, à cette température, reste à l'état liquide. Lorsque la réaction paraît terminée, on décante

Iodure de cétyle, et après l'avoir lavé à l'eau froide, au contact de laquelle il se solidifie, on le fait cristalliser dans l'alcool.

(M. FRIDAU.)

ÉTHÉR CÉTYLOSULFHYDRIQUE. — SULFURE DE CÉTYLE. $C^{32}H^{33}S$.

C^{32}	2400,00	79,66
H^{33}	412,50	13,69
S	200,00	6,65
	<u>3012,50</u>		<u>100,00</u>

Le sulfure de cétyle présente l'aspect de paillettes brillantes, qui fondent à $57^{\circ},5$, se dissolvent facilement dans l'éther, dans l'alcool bouillant, et sont fort peu solubles dans l'alcool froid.

La dissolution alcoolique du sulfure de cétyle précipite en blanc l'acétate de plomb dissous dans l'alcool.

On prépare le sulfure de cétyle en faisant réagir à l'ébullition une dissolution alcoolique de monosulfure de potassium sur le chlorure de cétyle. Il se produit du chlorure de potassium qui se précipite, et du sulfure de cétyle qui se rend, sous forme huileuse, à la surface de la dissolution alcoolique, où il se solidifie par le refroidissement.

Le sulfure de cétyle ainsi obtenu doit être lavé avec de l'eau froide, fondu dans de l'eau bouillante et soumis à des cristallisations répétées dans un mélange d'alcool et d'éther jusqu'à ce que son point de fusion se fixe à $57^{\circ},5$.

(M. FRIDAU.)

MERCAPTAN CÉTYLIQUE. $C^{32}H^{33}S,HS$.

Le mercaptan cétylique est solide, cristallisable, fusible à 50° , soluble dans l'éther et l'alcool. Il précipite en blanc les sels d'argent, le bichlorure de mercure, et ne produit aucun trouble dans les sels de plomb, d'or et de platine.

L'oxyde de mercure n'exerce aucune action sur le mercaptan cétylique.

On prépare le mercaptan cétylique en traitant le sulfhydrate de sulfure de potassium, dissous dans l'alcool, par une dissolution alcoolique de chlorure de cétyle. Il se forme du chlorure de potassium, du mercaptan cétylique et du sulfure de cétyle. On ajoute de l'acétate de plomb, puis de l'eau dans la liqueur ; il se produit un précipité blanc, qu'on épuise par l'éther après l'avoir lavé à l'eau froide. L'extrait éthéré dépose le mercaptan cétylique par l'évaporation.

(M. FRIDAU.)

ETHER CÉTYLOCÉTIQUE. — CÉTINE. $C^{64}H^{64}O^4$.

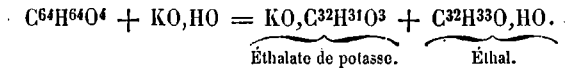
C^{64}	4800,00	80,00
H^{64}	800,00	13,33
O^4	400,00	6,67
	<u>6000,00</u>		<u>100,00</u>

Cette substance fond à 49°, et donne par le refroidissement une masse transparente qui sert à fabriquer les bougies diaphanes.

La cétine présente toutes les propriétés générales des corps gras : elle peut cristalliser, soit par fusion, soit dans l'alcool ou l'éther, en belles lames brillantes, insolubles dans l'eau.

L'acide azotique attaque lentement la cétine et la convertit en un mélange d'acides cœnanthylrique, adipique et pimélique.

La cétine, soumise à l'influence des alcalis, se transforme en un acide gras, l'acide éthérique cétique, et en éthyl ou alcool cétique.



L'acide éthérique paraît identique avec l'acide palmitique, qui a été obtenu en saponifiant l'huile de palme. (M. FREMY.)

Pour obtenir la cétine, on traite le blanc de baleine par l'alcool froid, qui enlève la partie huileuse, et l'on fait cristalliser le résidu dans l'alcool anhydre.

ACÉTATE DE CÉTYLE. — ÉTHER CÉTYLACÉTIQUE. $C^{36}H^{36}O^4$.

L'éther cétylacétique est neutre, volatil, combustible sans résidu ; il peut se mêler avec l'éther. Les alcalis hydratés le décomposent lentement à 100°, en régénérant de l'acide acétique et de l'éthyl.

ALCOOL CÉRYLIQUE. — ALCOOL CÉROTIQUE. —
CÉROTINE. $C^{54}H^{56}O^2$.

C^{54}	4050,00	81,82
H^{56}	700,00	14,14
O^2	200,00	4,04
	<u>4950,00</u>		<u>100,00</u>

PROPRIÉTÉS. — Cet alcool présente l'aspect de la cire. Il fond à 97°.